

УДК 621.921

Д. А. Савченко

*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

## ТЕПЛОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

*Рассмотрен новый метод модификации зерен алмаза для абразивного инструмента путем покрытия абразива методом *in situ*. Обоснован и реализован на практике метод последовательного синтеза покрытия на основании полистирола, полифенилена и органической соли меди.*

*Приведены данные гель-проникающей хроматографии, ЯМР- и ИК-спектроскопии, зависимости теплостойкости покрытия от содержания меди в гибридном полимере с ковалентными координационными связями. Рассмотрена гипотеза о взаимодействии наночастиц металла и полимерной матрицы, определена оптимальная концентрация органической соли меди для синтеза модифицирующего покрытия.*

**Ключевые слова:** покрытие, полифенилен, порошок алмаза.

### Введение

Современное машиностроение выдвигает всё более жесткие требования к шлифовальному и абразивному инструменту. Новые труднообрабатываемые материалы, повышение требований по экономии энергоресурсов, рост конкуренции направляют эволюцию инструментальных композитов в сторону гибридных систем.

В последние 20 лет наблюдается значительный прогресс в области абразивного и шлифовального инструмента на полимерных связующих. Крайне интересным по свойствам классом полимерных материалов являются органо–неорганические полимеры. Совмещение жестких неорганических цепей с высоким модулем упругости, влаго- и термостойкостью с эластическими свойствами органической составляющей обеспечивает синергизм их эксплуатационных свойств, необходимый для повышения функциональных характеристик композиционных материалов и изделий из них.

Полифенилены как класс органических полимеров давно привлекают внимание материаловедов в связи с присущей им высокой теплостойкостью. Особый интерес составляют органо–неорганические полимеры на их основе как компоненты для производства абразивного инструмента.

Одним из главных требований к производству абразивных кругов является хорошее взаимодействие и образование связей зерен абразива со связующим. Улучшение контакта между зерном и связкой всегда представляло большой интерес для производства инструмента. В основе такого улучшения лежит функционализация поверхности абразивного зерна с помощью различных средств. Наиболее простым и наименее энергозатратным способом функционализации поверхности зерен для кругов на полимерном связующем является обработка зерен олигомерными фрагментами цепей. Функционализация может проводиться как методом *in situ*, т.е. непосредственно в момент синтеза олигомеров, так и после завершающего синтеза.

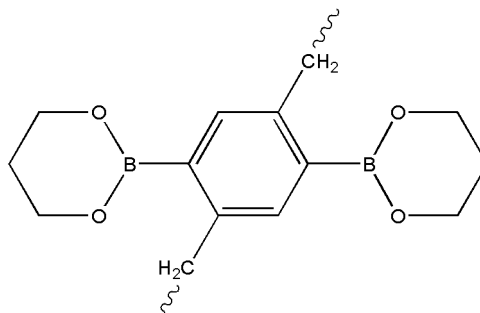
Способ синтеза олигомерных связующих напрямую влияет на их способность к функционализации зерен НТМ [1].

Среди разнообразных способов синтеза полифениленов с фрагментами цепей, содержащими координационные связи, был выбран наиболее простой способ синтеза, который позволяет получать олигомеры, удовлетворяющие требованиям по способности к модифицированию поверхности [2].

Цель настоящей работы – установить закономерности влияния параметров, таких как температура в процессе синтеза, концентрация реагентов и катализатора, на модифицирующие свойства олигомеров относительно зерен алмаза

#### Экспериментальная часть

Композиты получали из олигомеров на основе дибромзамещенных производных пара-ксилола и олигомерного борзамещенного полистирола общей формулой



Синтез осуществлялся в среде растворителей тетрагидрофурана и диметилформаида. Анализировали распределение молекулярных масс мономера и олигомера с помощью гель-проникающей хроматографии путем сравнения времен элюирования компонентов.

В процессе синтеза вводили органическую соль металла для внедрения иона металла в цепь органических фрагментов..

Осуществляли качественный анализ состава полифениленов и степень превращения из исходных полистиролов с помощью ИК-спектроскопии и ЯМР-анализа. В конечном итоге проанализировали термостойкость пленок на основе полученных олигомеров и влияние концентрации иона металла на параметр термостойкости.

#### Синтез

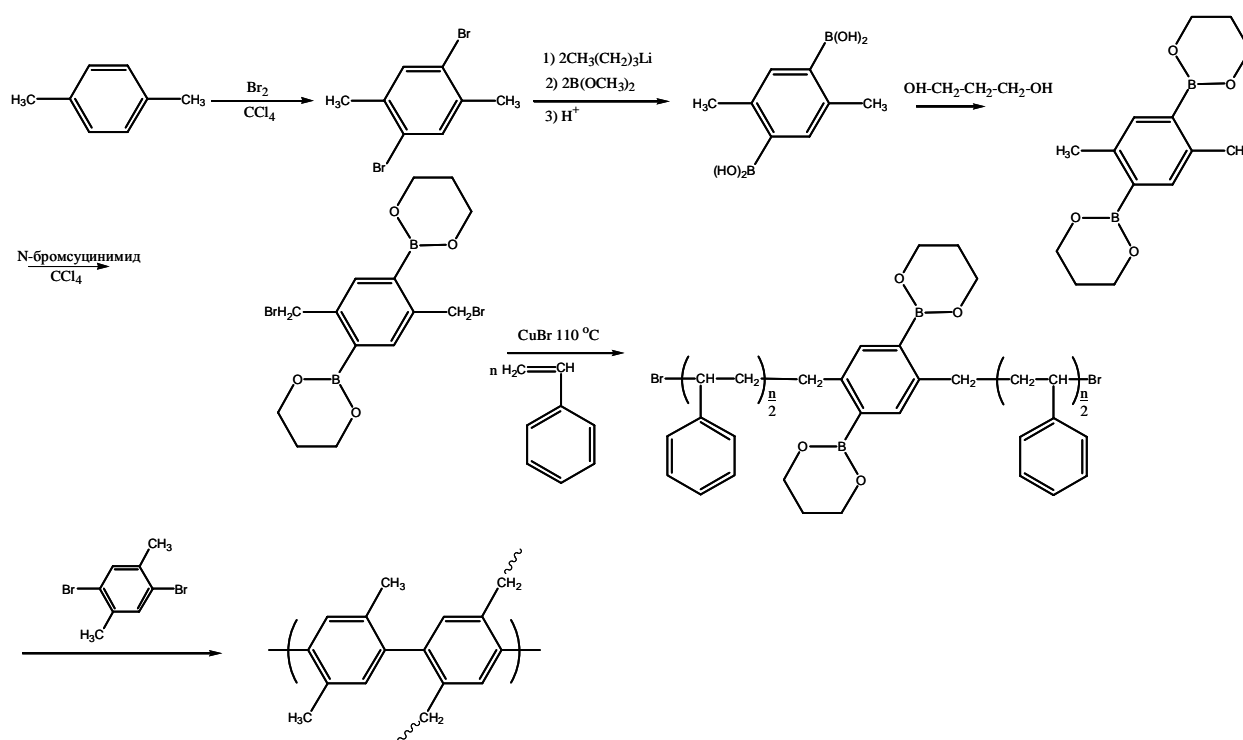
В качестве растворителей были взяты тетрагидрофуран (ч.д.а.) и диметилформаид (ч.д.а.) в соотношении 1:1 по объему. Растворители дополнительно осушили путем прогрева при температуре 50 °С, с прокаленным порошком сульфата меди. Для исследования закупили пара-ксилол (ч.д.а.) (Aldrich), пропан-диол (Aldrich), N-бромсукцинимид (Fluka) и мономер стирола (Aldrich). Остальные реагенты – тетрахлорметан, бутилид лития, триметиловый эфир борной кислоты – имелись на базе лаборатории.

#### Анализ

Анализ молекулярно-массового распределения проводился на хроматографе HP Agilent 1200 на базе коммерческого предприятия. ЯМР-спектры были сняты спектрометром Bruker 250 МГц с использованием ацетона как растворителя на базе коммерческого предприятия. ИК-спектроскопия была снята Фурье-спектрометром Nicolet 6700 в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> на базе Института сверхтвёрдых материалов им В.Н.Бакуля НАН Украины.

#### Получение исходных материалов

Для получения требуемого для исследований материала осуществлен последовательный синтез. В цилиндрический стакан загрузили пара-ксилол в среде тетрахлорметана и поставили на магнитную мешалку с покапельным введением брома с помощью колбы, закрепленной сверху над стаканом штативом и муфтой. Систему оставили на 1,5 часа. После бромирования был введен бутилид лития и триметиловый эфир борной кислоты в соотношении 1:1 к начальному объему пара-ксилола. Через 30 минут ввели пропандиол и еще через 30 минут – N-бромсукцинимид и смесь подключили к прямому холодильнику для отгонки остатка растворителей. Реакция протекала в течение часа, после чего в реакционную систему был добавили стирол и как катализатор CuBr (0.1 М). Далее повысили температуру до 110 °С. Общая схема процесса синтеза была следующая [2]:



После последней реакции в цепочке превращений ввели органическую соль меди в количестве 10М, которая встраивалась в систему полимера. На стадии четвертой реакции ввели зерна алмаза марки АС20 100/80 для покрытия их полученным полимером.

#### Результаты исследований и их обсуждение

В процессе реакций синтеза контролировали получение узкого молекулярно-массового распределения, описываемого кривой Гаусса. С помощью гель-проникающей хроматографии был подтвержден факт получения необходимого полимера, с желаемым молекулярно-массовым распределением. Полученные данные показаны на рис.1.

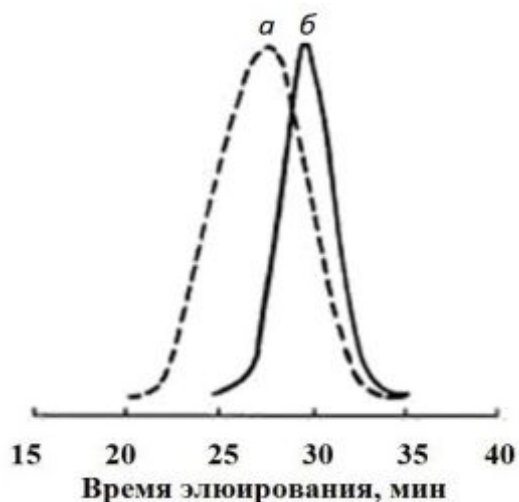


Рис. 1. Кривые, полученные методом гель-проникающей хроматографии для исследуемого материала (а) и полистирола (б)

Как видно на рис. 1, полученный продукт имеет крайне узкое ММР по сравнению с начальным полистиролом и при этом легко отличим по времени выхода.

Весьма интересными являются данные ЯМР-анализа свидетельствующие о вхождении органической соли меди в систему полимера. Данные ЯМР-спектроскопии показаны на рис. 2.

Как видно на рис. 2, первый слева пик (1, 2) можно отнести к метильным группам, связанным с ароматическими кольцами (1), и к протонам в алифатической системе (2). Рост пика (3, 4, 5) по сравнению с пиком для начального полистирола (рис. 2, а) может быть обусловлен увеличением количества связей в системе двух ароматических колец в полученном полимере. На рис. 2, б заметен малый пик (б), который, скорее всего, можно отнести к появлению новых связей между металлокоординационным фрагментом и полимером с соответствующим изменением симметрии систем.

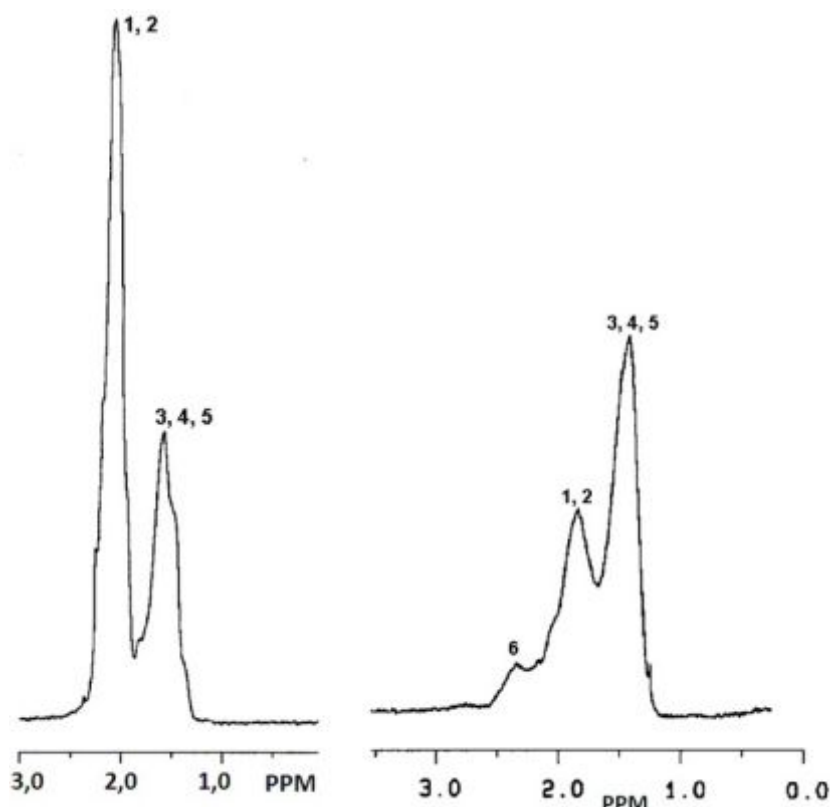


Рис. 2. ЯМР-спектры исходного полистирола (а) и полученного полимера (б)

ИК-спектры исходного полистирола и металлополимерного соединения показаны на рис. 3.

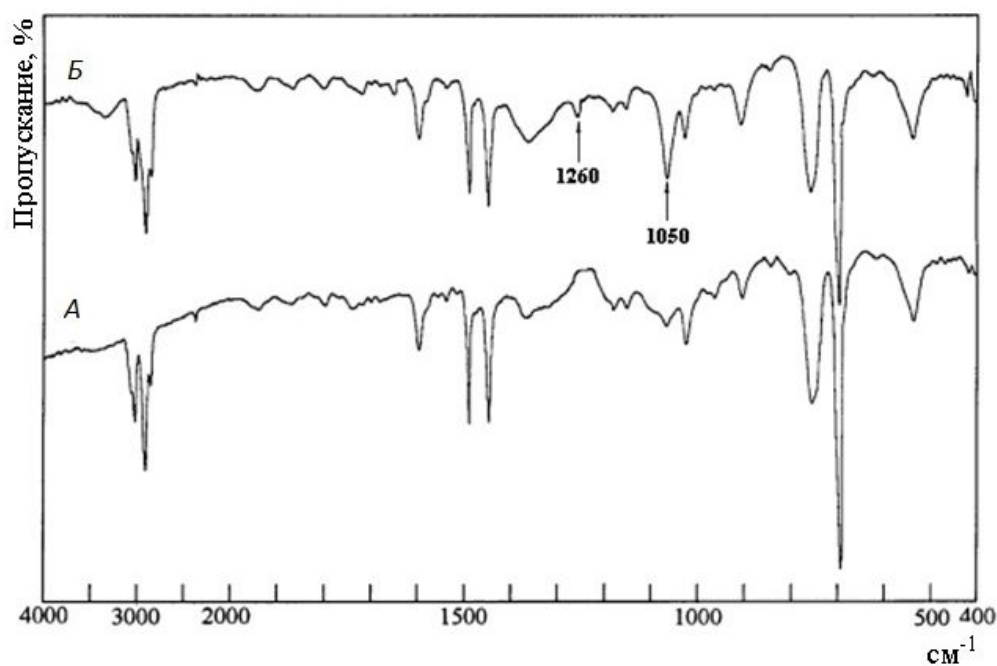


Рис. 3. ИК-спектры исходного полистирола (а) и полученного металлополимерного композита (б)

ИК-спектроскопия подтверждает выводы ЯМР-спектроскопии об образовании дополнительных связей между фенильными ядрами по сравнению с полистиролом. Изменение

интенсивности колебания пика на  $1050\text{ см}^{-1}$ , который можно отнести к колебаниям связей С–С между фенильными ядрами, свидетельствует об образовании таких связей. Появление пика на  $1260\text{ см}^{-1}$  подтверждает гипотезу о вхождении металла в полимер. Эти пики, скорее всего, можно отнести к колебанию координационных связей между металлом и полимером.

На основании анализа выполненных исследований и литературных данных [3; 4], выдвинуто предположение об образовании сложного металлполимерного комплекса со связями как координационной, так и ковалентно-полярной природы между ионом металла и участками структуры полимера.

Теплостойкость пленок, полученных при отверждении синтезированных олигомеров, изучалась в условиях импульсного нагрева с дискретным распределением очагов по площади образца.

На металлическую подложку нанесли слой синтезированных полимеров с различным содержанием металла. Для сравнения взяли стандартный фенолформальдегидный олигомер СФ-012, широко применяемый в качестве связующего для изготовления алмазно-абразивных композитов. Подложки поместили в печь на 30 минут для отверждения. После отверждения подложку поместили в зону действия импульсного лазерного источника на основе  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны  $10,6\text{ мкм}$  и продолжительностью импульса  $2 \cdot 10^{-4}\text{ с}$ ; интервалы между импульсами составляли  $10^{-2}\text{ с}$ . Поверхность сканировали при разной скорости прохождения лазерного пучка по подложке. Суть эксперимента заключалась в моделировании ситуации, возникающей в рабочей зоне действия абразивного инструмента, когда каждое зерно в процессе удаления припуска входит в прерывистый контакт с обрабатываемым материалом. При этом вследствие чрезвычайно высокой теплопроводности алмаза (или КНБ) его зерно выступает эффективным каналом передачи короткого мощного теплового импульса на удерживающий материал связки. Термическая деградация прилегающих к зерну областей связки – важнейший фактор, способствующий ускоренному износу алмазно-абразивных композитов на полимерной основе. Полимерное покрытие наносилось на зерна сверхтвердых абразивов для создания теплового барьера между зерном и основной связкой из материала, имеющего значительно меньшую теплопроводность, чем алмаз и КНБ, но значительно большую теплостойкость, чем связующее композита. Критерием теплостойкости покрытий была скорость деградации микротвердости пленок с увеличением количества импульсов излучения лазера. Данные микротвердости получили с помощью прибора ПМТ-3

Зависимости микротвердости полимера от количества импульсов на единице длины пути луча лазера по поверхности образца показана на рис.4.

Из данных рис. 4 следует, что микротвердость покрытия на основе фенолформальдегидного олигомера резко снижается с увеличением теплового воздействия. Для покрытий исследуемого связующего, мы наблюдаем явное отличие формы кривой, характеризующее более высокую микротвердость по сравнению с обычной связкой. Повышение теплостойкости покрытий за счет включения металла в виде комплексных фрагментов или в виде ультрадисперсных частиц (кластеров, многоядерных комплексов) обусловлено формированием гибридных структур. Последние формируют значительно большее количество каналов релаксации избыточной подведенной энергии, чем традиционные связующие, которые используют при изготовлении абразивного инструмента. Эффективному рассеянию энергии без накопления дефектов способствует комбинация различных по физико-химической природе (ковалентных и координационных) связей, формирующих гибридное строение синтезированных полимеров.

После экспериментов по синтезу и поиску корреляций между микротвердостью и содержанием органометаллического комплекса провели тест по эксплуатационным характеристикам. Для этого изготовили абразивные круги типа 1V1–150x6x5x80° AC20100/80–100% на стандартной связке В2-01 и экспериментальном полифенилметаллическом связующем с содержанием органической соли меди в виде комплексов, иммобилизованных в структуре полимера–7,3%. Круги испытывали на обрабатываемом центре «Вальтер». Испытания показали, что прирост стойкости инструмента с использованием алмазов с экспериментальным покрытием, с оптимальным содержанием комплекса металла, составил 40%.

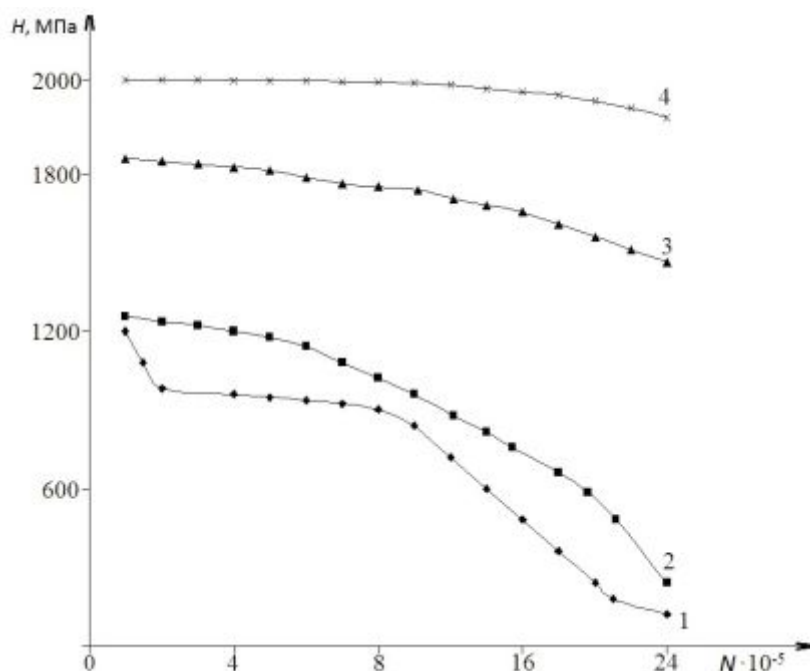


Рис. 4. Зависимости микротвердости полимеров разного состава от количества импульсов, воздействующих на их поверхности: 1 – стандартный феноло–формальдегидный олигомер СФ-012; 2 – экспериментальный олигомер с содержанием меди мас. 1,5%; 3 – экспериментальный олигомер с содержанием меди 10 мас. %; 4 – экспериментальный олигомер с содержанием меди 7,5 мас. %

### Выводы

В ходе решения исследовательской задачи по усовершенствованию работы зерен абразивного материала путем их модификации с помощью покрытий был разработан эффективный метод получения полимерного гибридного материала на основе полифенилена и органической соли меди. Найден путь наиболее простого и удовлетворяющего потребностям задачи синтеза исходного материала для покрытия. Изучена его качественная структура с помощью ЯМР- и ИК- спектроскопии. Разработан эффективный способ покрытия зерен абразивного материала гибридными полимерами с различным содержанием металла методом *in situ*. Проведен сравнительный анализ стойкости синтезированных полимерных покрытий к термической деградации в условиях, имитирующих работу зерна в составе алмазно-абразивного композита. Найдена оптимальная концентрация органической соли меди как модифицирующего компонента полимерного покрытия.

*Розглянуто новий метод модифікації зерен алмазу для абразивного інструменту шляхом покриття абразиву методом *in situ*. Обґрунтовано вибір і реалізовано на практиці метод послідовного синтезу покриттів на основі полістиролу, поліфенілену та органічної солі міді.*

*Наведено дані гель-проникаючої хроматографії, ЯМР- та ІК-спектроскопії, залежності теплостійкості покриттів від вмісту міді в гібридному ковалентно-координаційному полімері. Розглянута гіпотеза про взаємодію наночасток металу та полімерної матриці, визначена оптимальна концентрація органічної солі міді для синтезу модифікуючих покриттів.*

**Ключові слова:** покриття, поліфенілен, порошок алмазу.

*The new method of a diamond grit modification for an abrasive wheel, by the instrumentality of coating in situ method of grits, was observed in the article. The consecutive coating synthesis based on polystyrene, polyphenylene and copper organic salt was realized.*

*The gel-penetrating chromatography's, NMR-, IR-spectroscopy data were present. The dependence between the thermal durability and copper concentration in hybrid covalent-coordination polymers was observed. The hypothesis of interaction between the metal nanoparticles and polymers was discussed. An optimal organic copper salt concentration for the modifier synthesis was indentified.*

**Key words:** diamond powder, coatings, polyphenylene.

### Литература

1. Бюллер К-У. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
2. Термомеханические и электрические свойства гибридных органо-неорганических полимерных систем на основе изоцианатсодержащих олигомеров./ Е. В. Мамуня, М. В. Юрженко, Е. В. Лебедев, С. С. Ищенко // Полимер. журн. – 2007. – **150**. – № 2. – С. 100–105.
3. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. – М.: Наука, 1986. – 382 с.
4. Механохимический синтез полимеров, содержащих биядерные кластеры ниобия / А. И. Александров, А. Н. Зеленецкий, В. Г. Красовский и др. // Доклад РАН. – 2003. – **389**. – № 5. – С. 55.

Поступила 21.05.12

УДК 621.762.2

**О. П. Черногорова<sup>1</sup>, Е. И. Дроздова<sup>1</sup>**, кандидаты технических наук; **И. Н. Овчинникова<sup>1</sup>, А. В. Солдатов<sup>2</sup>**, канд. физ.-мат. наук

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва

<sup>2</sup>Факультет технических наук и математики, Технический университет Лулео, Швеция

### ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ СМЕСЕЙ «МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕН»

*Исследованы высокоизносостойкие металломатричные композиционные материалы с низким коэффициентом трения, армированные сверхупругими твердыми углеродными частицами, полученные из смесей металл–фуллерен под давлением 5 и 8 ГПа при температуре выше порога стабильности фуллереновой молекулы.*

**Ключевые слова:** фуллерены, фазы высокого давления, композиционные материалы, износостойкость, коэффициент трения

Сверхупругие твердые материалы, характеризующиеся высоким отношением твердости к модулю упругости, перспективны для работы в условиях трения и износа [1, 2]. Считается, что уникальные свойства сверхупругих твердых материалов на основе углерода, которые используются в виде тонких покрытий типа  $CN_x$ , C:H и др., обеспечиваются фуллереноподобной структурой, состоящей из изогнутых графеновых плоскостей [3]. Объемные образцы углеродной сверхупругой твердой фазы (СТФ) можно получить из фуллеренов при высокотемпературной обработке давлением. В частности, в смеси с