

Є. О. Пащенко, д-р техн. наук; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**, кандидати технічних наук; **О. М. Кайдаш**, д-рка техн. наук; **В. В. Шатохін**, канд. техн. наук; **С. В. Скороход**, **Н. А. Щур**, **А. М. Черненко**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, Україна, E-mail: lab6_1@ukr.net

ВИВЧЕННЯ ВПОРЯДКОВАНOSTІ ГРАФЕН-ГРАФАНОВИХ МЕТАЛОВМІСНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, СИНТЕЗОВАНИХ ПРИ РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРАХ

Вивчено умови і особливості утворення графен-графанових структур при отриманні металоолімерів з метою спрямованого формування їх будови. Вперше виявлено, що використання кластерів металу з втричі вужчим діапазоном розмірів 1–10 нм дозволяє збільшити вміст графен-графанових структур в металоолімерах в 2–2,5 рази. Отримані олігомери мають перспективні характеристики для використання в якості теплостійких полімерних зв'язуючих для виготовлення високоміцних композитів, армованих вуглецевими волокнами і тканинами.

Ключові слова: *металоолігомери; олігофеноляти ванадію, заліза, міді; оптимізація процесу полімеризації; графен-графанові структури.*

Вступ

Полімери, одержані на основі реакційноспроможних комплексних сполук олігофенілену з ванадієм, залізом і міддю знаходять застосування в інструментальних композитах. Розуміння особливостей структури, закономірностей її формування, а також зв'язку між нею і споживчими характеристиками композитів надасть можливість впливати на споживчі характеристики інструментальних композиційних матеріалів. Власний попередній доробок авторів та аналіз публікацій свідчить про значний потенціал композитів з нанодисперсними формами вуглецю.

В літературі відсутні дані щодо можливих методів синтезу графен-графанових структур в полімерах. Однак те, що кластери металу можуть виступати в якості неорганічних фрагментів в полімері, і висока каталітична здатність кластерів наводять на думку, що кластери металу в полімерах можуть виступати каталізаторами утворення графен-графанових площин, які, в свою чергу, підвищують механічні властивості матеріалів. Особливо цікавими в цьому плані є метали, що часто використовуються при отриманні графена і вуглецевих нанотрубок – ванадій, залізо, мідь [1, 2]. Олігомери, що містять кластери цих металів, ймовірно будуть здатні до полімеризації з утворенням полімерів, що містять графенові і графанові структури.

Вважається, що до початку полімеризації олігомери представляють собою короткі ланцюжки різної довжини. Після полімеризації утворюється складна суміш з сітчастого полімеру, сполук з ланцюжками більшої довжини, ніж у олігомерів, розгалужених ланцюжків, ланцюжків, що формують цикли, які входять до складу сітчастого полімеру, і різноманітні комбінації вищевказаних утворень. Такі системи мають малу термодинамічну сумісність і після полімеризації повинні були б повністю розділитися, однак за рахунок придушення трансляційної рухливості в зшитих твердофазних системах цього не відбувається. Це приводить до утворення трьох типів неоднорідностей: просторових, топологічних і неоднорідностей зв'язності.

Окремо вивчити кожен тип неоднорідності наразі неможливо, проте можна оцінити внесок всіх трьох типів в загальну ступінь неоднорідності, фазовий поділ і повноту змішування на молекулярному рівні.

Мета роботи полягає у встановленні закономірностей зміни кількості графенових і графанових структур в матеріалі зі зміною тиску і температури полімеризації і визначенні оптимальних параметрів отримання максимальної кількості і максимального ступеню впорядкованості таких структур.

Методика експерименту

При виготовленні зразків полімерних матеріалів і композитів на їх основі як вихідні компоненти були використані солі ванадію, заліза і міді, а також олігофенілен.

Рентгенівський фазовий і структурний аналіз з використанням ширококутового рентгенівського розсіювання проводився на установці ДРОН-1,5 з використанням фільтрованого $\text{CuK}\alpha$ випромінювання з довжиною хвилі 0,154 нм. Мікрофотографії зразків металополімеру при 1200-кратному збільшенні одержані за допомогою скануючої електронної мікроскопії на мікроскопі *Carl Zeiss EVO 50*.

Експериментальна частина

На підставі даних рентгенофазового аналізу нами було встановлено, що з підвищенням температури і тиску полімеризації кількість графен-графанових структур зростає – на це вказує збільшення інтенсивності відповідного піку. В процесі полімеризації починають змінюватися не тільки розміри малих утворень, а і, імовірно, відбувається зміна розмірів і зростання частинок металу. Такі частинки металу утворюються і ростуть під час полімеризації за рахунок агломерації кластерів металу, що знаходяться в металоолігомері. Ці висновки доповнюють дані ІЧ- і КР-спектроскопії. Співставляючи результати трьох методів аналізу, можна вивести закономірність зміни кількості графенових і графанових структур в матеріалі зі зміною тиску і температури полімеризації і знайти оптимальні параметри отримання максимальної кількості і максимального ступеню впорядкованості таких структур. На рис. 1 показано, як змінюється кількість структур і ступінь їх впорядкованості з підвищенням температури і тиску полімеризації. Оцінка проведена на підставі вимірювання інтенсивності піку, що відповідає за присутність шарів графену і графану, на дифрактограмах ширококутового рентгенівського розсіювання.

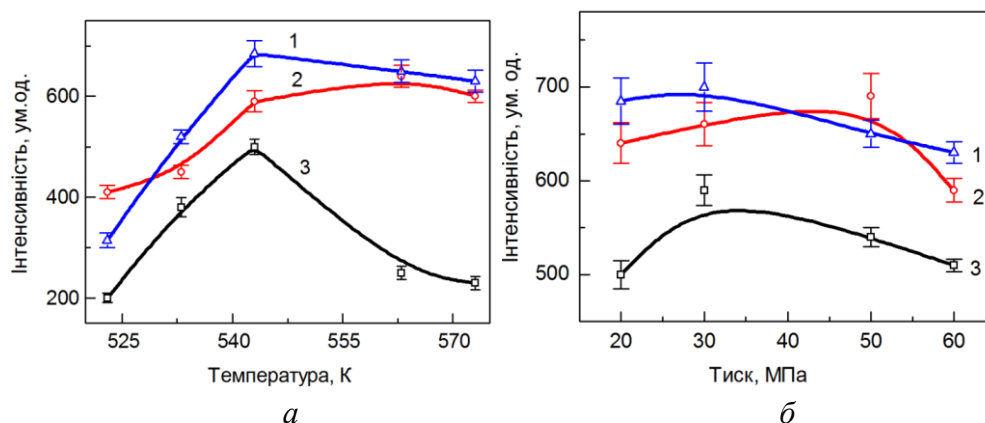


Рис. 1. Зміна кількості графенових і графанових структур з підвищенням температури (а) і тиску (б) полімеризації в металополімерах на основі міді (1), заліза (2), ванадію (3)

Максимальна кількість таких структур для металоолімерів на основі ванадію і міді досягається при таких умовах полімеризації: температура полімеризації 543 К (270 °С), тиск полімеризації 30 МПа; для похідних заліза – 563 К (290 °С), 50 МПа (рис. 1). Також було вивчено вплив вмісту і розмірів кластерів металу в металоолімері на кількість графенових і графанових структур в металоолімері після полімеризації.

Раніше було показано, що розміри кластерів металу зменшувалися в металоолімерах, при отриманні яких використовувалася добавка диметилсульфоксиду (ДМСО), що вводилася в реакційний розчин [3–5].

В подальшому, всі зразки металоолімерів полімеризувалися при однаковій температурі і тиску полімеризації: 523 К (250 °С) і 20 МПа. Отримані металоолімери вивчалися за даними ширококутового рентгенівського розсіювання. Результати дослідження полімерів на основі олігофенілена, що не містить металеві фрагменти, та на основі олігофенілена, що містить дрібнодисперсні порошки хлоридів обраних металів, показали відсутність графен-графанових площин в матеріалі. В табл. 1 представлено результати дослідження впливу розмірів металевих кластерів на кількість графен-графанових структур в матеріалі, який оцінювали на підставі вимірювання інтенсивності піку, що відповідає за присутність шарів графену і графана на дифрактограмах ширококутового рентгенівського розсіювання. Видно, що полімери, отримані на основі олігомерів з вузьким розподілом кластерів металу за розмірами (1–10 нм), мають більшу кількість графен-графанових структур в матеріалі, ніж полімери на основі більш широкого розподілу кластерів металу. Зменшення діапазону розмірів кластерів металу в 3 рази (з 1–30 нм до 1–10 нм) приводить до збільшення вмісту графен-графанових структур в 2–2,5 рази.

Таблиця 1. Залежність кількості графенових і графанових структур в металоолімері від розмірів кластерів металу, що входить до складу олігомеру

Метал в складі металоолімеру	Діапазон розмірів кластерів металу у вихідному олігомері, нм / (Інтенсивність сигналу, ум. од.)			
Ванадій	1–33 / (110)	1–28 / (155)	1–19 / (189)	1–11 / (200)
Залізо	1–27 / (178)	1–25 / (232)	1–13 / (361)	1–9 / (410)
Мідь	1–30 / (121)	1–24 / (253)	1–17 / (288)	1–10 / (314)

Доречно доповнити дослідження структури матеріалу, використовуючи метод скануючої електронної мікроскопії. Її результати представлені на рис. 2, де білими включеннями на зображеннях є металеві фрагменти, вбудовані в структуру органічних. При високій роздільній здатності зображень видно, що кожна біла пляма оточена невеликим світлим галом з більш дрібних утворень. Це означає, що кожна велика частинка металу оточена «туманом» з дрібніших частинок і кластерів.

Це, ймовірно, може вказувати на те, що при полімеризації в реакційному об'ємі існують центри, до яких спрямовуються рухливі іони і кластери металу, які мігрують по об'єму. Можливо, що такими центрами виступає об'єм, який знаходиться між шарами графена і графана. Причина існування таких центрів саме між цими шарами може полягати в тому, що на площинах графена і графана існує делокалізована електронна щільність [6, 7]. Накладання таких щільностей може утворювати центри з високою щільністю негативного заряду, до яких можуть спрямовуватися іони металу з позитивним зарядом. Побічно про це свідчить існування щільноупакованої структури, про утворення якої свідчить поява додаткового піку на малокутових дифрактограмах. Ймовірно, в таке утворення входять шари графена і графана, та частинки металу, оточені гало з кластерів.

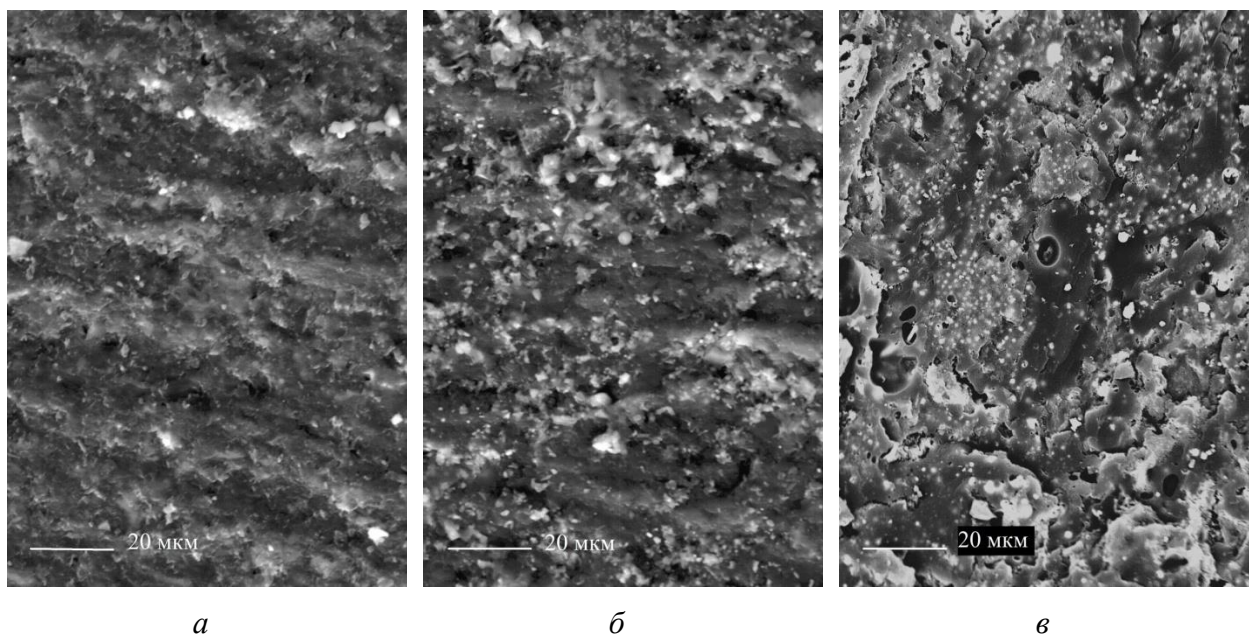


Рис. 2. Зображення металополімерів, отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії: поліфеноляти ванадію (а), заліза (б), міді (в)

Виходячи з результатів і припущень, отриманих при вивченні надмолекулярного і молекулярного рівнів організації полімерів, можна зробити висновок про процес полімеризації. Він полягає в тому, що на початку процесу затвердіння олігомер є високов'язкою гелеподібною фазою з повільним наростанням в'язкості. При цьому спостерігається утворення високощільних утворень розмірами від 300 до 700 нм (рис. 2). Вони складаються з графен-графанових структур і частинок металу і його оксидів.

Оптимальна температура і тиск полімеризації (рис. 1) створюють умови для утворення максимальної кількості графен-графанових структур (табл. 1) і їх максимальної впорядкованості (рис. 3).

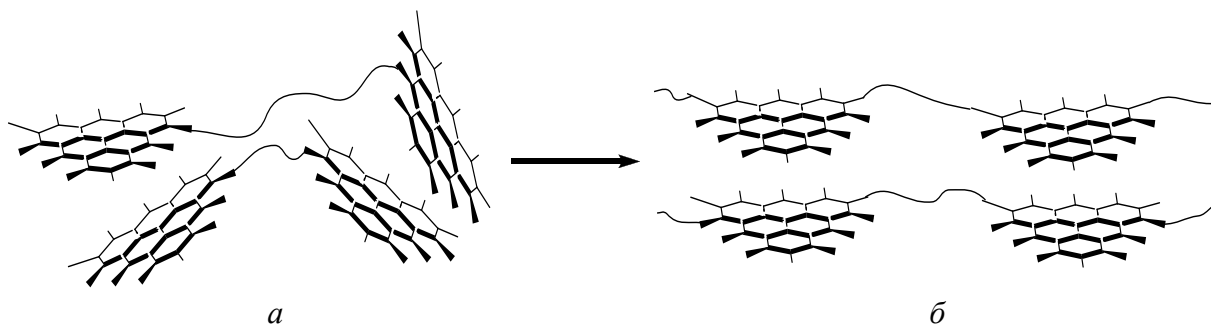


Рис. 3. Перехід від не впорядкованої (а) до впорядкованої (б) структури мультиграфенового матеріалу під дією температури і тиску полімеризації

В результаті цього утворюється безліч центрів з високою щільністю негативного заряду, куди спрямовуються іони і кластери металу. Вони злипаються і утворюють частинки, що містять метал в різних станах окислення. Кластери металу, що входять до складу олігомеру, в процесі полімеризації можуть злипатися і в підсумку утворювати частинки наповнювача. Такі частинки, мабуть, в залежності від розміру можуть бути пов'язані з органічними фрагментами металополімеру зв'язками різної природи. Для малих частинок, з

розмірами до 100 нм, ці зв'язки можуть носити координаційний і ковалентний характер, для великих частинок, з розмірами вище 100 нм – адсорбційний. Утворення щільноупакованих структур призводить до наростання в'язкості розплаву полімеру. Другою причиною наростання в'язкості є зшивання цих

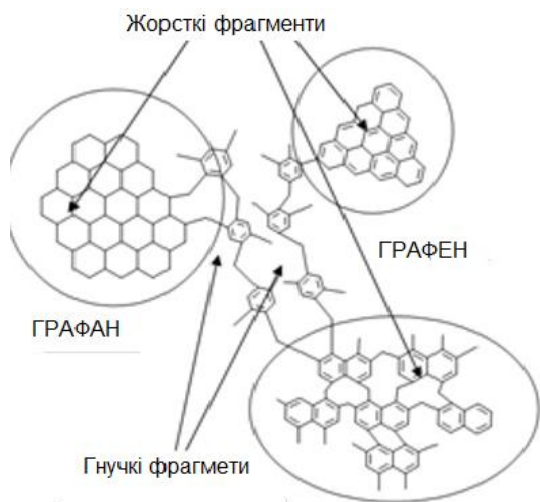


Рис. 4. Структура металополімерних матеріалів

утворень гнучкими ланцюжками зростаючих олігофеніленів. В результаті утворюється полімерний матеріал, структура якого складається з щільноупакованих «жорстких» фрагментів, що складаються з графена, графана і частинок металу, поперечно-зшитих «гнучкими» фрагментами, що складаються з ланцюгів поліфенілену (рис. 4).

Таким чином, вивчено будову металополімерів на надмолекулярному та молекулярному рівнях організації. Показано, що на надмолекулярному рівні органічна складова металополімеру має жорсткі і гнучкі фрагменти. Жорсткі фрагменти складаються з шарів графена і графана, з'єднаних перемичками з гнучких фрагментів. Неорганічна складова є кластерами і частинками металу з розмірами від 1 нм до 100 нм.

Отримані олігомери мають набір перспективних характеристик для їх використання в якості теплостійких полімерних зв'язуючих, зокрема, для виготовлення високоміцних композитів, армованих вуглецевими волокнами і тканинами.

Висновки

Вивчено умови і особливості утворення графен-графанових структур при отриманні металополімерів з метою спрямованого формування їх будови. Вперше виявлено, що використання кластерів металу з вузьким діапазоном розмірів 1–10 нм дозволяє збільшити вміст графен-графанових структур в металополімерах в 2–2,5 рази в порівнянні з кластерами розміром 1–30 нм. Отримані олігомери мають набір перспективних характеристик для їх використання в якості теплостійких полімерних зв'язуючих, зокрема, для виготовлення високоміцних композитів, армованих вуглецевими волокнами і тканинами.

**E. O. Pashchenko, D. O. Savchenko, C. A. Kukharenko, O. M. Kaidash,
V. V. Shatokhin, S. V. Skorokhod, N. A. Shchur, A. M. Chernenko**

Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

A STUDY OF ORDER OF GRAPHENE-GRAPHANE METAL-CONTAINING COMPOSITES SYNTHESIZED AT DIFFERENT TECHNOLOGICAL PARAMETERS

The conditions and features of the graphene-graphane structures formation during the preparation of metal-polymers with the aim of the directed creation of their structure have been studied. It was found for the first time that the use of metal clusters with a three times narrower size range of 1–10 nm makes it possible to increase the content of graphene-graphane structures in metal polymers by 2–2.5 times. The obtained oligomers have promising characteristics for use as heat-resistant polymer binders for the manufacture of high-strength composites reinforced with carbon fibers and fabrics.

Key words: *metalloligomers; oligophenolates of vanadium, iron, copper; optimization of the polymerization process; graphene-graphane structures*

Е. А. Пащенко, Д. А. Савченко, С. А. Кухаренко, О. Н. Кайдаш,
В. В. Шатохин, С. В. Скороход, Н. А. Щур, А. М. Черненко

Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ИЗУЧЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ГРАФЕН–ГРАФАНОВЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ РАЗНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ

Изучены условия и особенности образования графен-графановых структур при получении металлополимеров с целью направленного формирования их строения. Впервые обнаружено, что использование кластеров металла со суженным втрое диапазоном размеров 1–10 нм позволяет увеличить содержание графен-графановых структур в металлополимерах в 2–2,5 раза. Полученные олигомеры имеют перспективные характеристики для использования в качестве теплостойких полимерных связующих для изготовления высокопрочных композитов, армированных углеродными волокнами и тканями.

Ключевые слова: *металлоолигомеры; олигофеноляты ванадия, железа, меди; оптимизация процесса полимеризации; графен-графановые структуры*

Література

1. Metal complexes and metals in macromolecules: Synthesis, Structures, and Properties / Eds. Wohrle D., and Pomogailo A. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 667 p.
2. Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты. – М.: Химия, 1991. – 304 с.
3. Пащенко Є.О., Савченко Д.О., Кухаренко С.А., Бурячек О.В., Рум'янцева Ю.Ю., Бичихін В.М., Щур Н.А., Шатохін В.В., Довгань А.Г. Особливості синтезу гібридних олігомерів в присутності похідних перехідних металів з різною енергією зв'язку з киснем // Інструментальне матеріалознавство. Зб. наук. праць. – Вип. 23. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 349–356.
4. Пащенко Є.О., Савченко Д.О., Кухаренко С.А., Бурячек О.В., Рум'янцева Ю.Ю., Скороход С.В., Кошкін О.М., Лещук І.В., Лажевська О.В. Оптимізація виходу металоолігомеру в залежності від умов синтезу // Інструментальне матеріалознавство. Зб. наук. праць. – Вип. 23. – Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 356–362.
5. Савченко Д. О., Пащенко Є. О., Кайдаш О. М., Кухаренко С. А., Бурячек О. В., Рум'янцева Ю. Ю., Скороход С. В., Романенко Я. М. Механізм синтезу та формування структури гібридних олігомерів на основі комплексних сполук олігофеніленів з металами // Надтверді матеріали. – 2020. – № 6. – С. 99–102.
6. Савченко Д.А. Гибридные органо-неорганические полимеры как новый класс инструментальных материалов. Оптимизация синтеза и механизм реакции // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 16. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2013. – С. 381–390.
7. Calvert J. M. Synthetic and mechanistic investigations of the reductive electrochemical polymerization of vinyl-containing complexes of iron (II), ruthenium (II), and osmium (II) // Inorganic Chemistry. – 1983. – V. 22, N 15. – P. 2151–2162.

Надійшла 16.04.21

References

1. Wohrle, D. (Ed.). (2007). *Metal complexes and metals in macromolecules: Synthesis, Structures, and Properties*. Weinheim: Wiley-VCH.

2. Pomogailo, A.D., & Uflyand, I.E. (1991). *Macromolecular metal chelates [Macromolecular metal chelates]*. Moscow: Chemistry [In Russian].
3. Pashchenko, E.O., Savchenko, D.O., Kukharenko, S.A., et al. (2020). Osoblyvosti syntezy hibrydnykh olihomeriv v prysutnosti pokhidnykh perekhidnykh metaliv z riznoi enerhieiu zviazku z kysnem [Features of the synthesis of hybrid oligomers in the presence of old transition metals with a healthy energy link with oxiden]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Tooling materials science*, 23, 349–356. [In Ukrainian].
4. Pashchenko, E.A., Savchenko, D.O., Kukharenko, S.A., et al. (2020). Optymizatsiia vykhodu metaloolihomeru v zalezhnosti vid umov syntezy [Optimization of metal oligomer yield depending on synthesis conditions]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Tooling material science*, 23, 356–362. [In Ukrainian].
5. Savchenko, D.O., Pashchenko, E.O., Kaidash, O.M., et al. (2020). Mechanism of synthesis and structure formation of hybrid oligomers based on complex oligophenylene compounds with metals. *J. Superhard Mater.* 42, 6. 443–445.
6. Savchenko, D.A. (2013). Gibridnye organo-neorganicheskie polimery kak novyi klass instrumentalnykh materialov. Optymizatsiia sinteza i mekhanizm reaktsii. [Hybrid organic-inorganic polymers as a new class of instrumental materials. Optimization of synthesis and reaction mechanism]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 16, 381–390 [In Russian].
7. Calvert, J. M. (1983). Synthetic and mechanistic investigations of the reductive electrochemical polymerization of vinyl-containing complexes of iron (II), ruthenium (II), and osmium (II). *Inorganic Chemistry*, 22, 15, 2151–2162.

УДК 621.923

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-464-470

С.В. Рябченко, канд. техн. наук¹; **О.М. Ковальчук**, **В.В. Нежебовський**, **Р.А. Бережний**, канд. техн. наук², **О.О. Шилков**, інж.²; **О.О. Клочко**, д-р техн. наук³

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, e-mail: s.riabchenko@ukr.net

²АТ «Світло Шахтаря», м. Харків e-mail: nezhebovsky.vladimir@corum.com

³Національного технічного університету «Харківський політехнічний університет», м. Харків, e-mail: ukr-stanko21@ukr.net

ПРОФІЛЬНЕ ШЛІФУВАННЯ ЗУБЧАСТИХ КОЛІС РЕДУКТОРІВ ОЧИСНИХ КОМБАЙНІВ

Зубошліфування є одним з методів фінішної обробки зубчастих коліс. Розглядається питання підвищення ефективності профільного шліфування зубчастих коліс, заснованого на використанні інструменту з різного монокорунду. Експериментальні дослідження процесу шліфування зубчастих коліс проводилися на зубошліфувальному верстаті «HÖFLER RAPID 1250». Працездатність шліфувальних кругів оцінювали за потужністю шліфування і точності обробки зубчастих коліс.

Аналіз результатів шліфування показав, що ефективна потужність шліфування зубчастих коліс при обробці кругами з монокорунду в 2 рази нижче, ніж кругами з білого електрокорунду і в 1,5 рази нижче, ніж кругами з хромистого електрокорунду.

Встановлено, що зубошліфування кругами з монокорунду забезпечує 2 клас точності зубчастих коліс.