

**Н. В. Сергиенко, О. Н. Кайдаш, И. П. Фесенко, О. В. Харченко**

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины*

### **ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРИТЕЛЕЙ**

*Изучено влияние активирующих добавок оксидов алюминия и магния на усадку горячепрессованных материала  $TiB_2$ -BN-AlN. Полученные плотные композиты испытали в вакуумной металлургической установке. Показано, что присутствие кислорода в горячепрессованных материалах снижает качество покрытий, полученных при испарении с поверхности алюминия, за счет перехода присутствующего в композите кислорода в материал покрытия.*

**Ключевые слова:** композиционный материал, горячее прессование, диборид титана, испаритель, вакуумная металлургическая установка

#### **Література**

1. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
2. Goldschmidt H. J. Interstitial Alloys. Chapter 6. Borides. Plenum. – New York; Butterworths, London, 1967. – P. 254–295.
3. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журнал технической физики (ЖТФ). – 1951. – Т. 21. – Вып. 6. – С. 667–685.

*Надійшла 16.04.21*

#### **References**

1. Samsonov, G. V., Serebryakova, T. I., & Neronov, V. A. (1975). *Borides*. Moscow: Atomizdat [in Russian].
2. Goldschmidt H. J. (1967). *Interstitial Alloys. Ch. 6. Borides*. (pp. 254–295). Plenum. New York; Butterworths, London.
3. Odelevskiy, V. I. (1951). Calculation of the generalized conductivity of heterogeneous systems. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Journal of Technical Physics*, 21, 6, 667–685 [in Russian].

УДК 678.6/.7; 544.23.057; 544.25.057

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-450-457

**Є. О. Пашенко**, д-р техн. наук; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**, кандидати технічних наук; **В. М. Бичихін**, **О. М. Кошкін**, **А. Г. Довгань**; **І. В. Лещук**, **О. В. Лажевська**, кандидати технічних наук

*Институт надтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, Україна, E-mail: lab6\_1@ukr.net*

### **ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ МЕТАЛОПОЛІМЕРІВ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНОМУ РІВНІ ОРГАНІЗАЦІЇ**

*Досліджені процеси утворення тривимірних сітчастих полімерів гібридної природи та виявлено, що отримані просторово зшиті полімери мають шарувату будову, яка поєднує плоскі фрагменти конденсованих ароматичних ядер і ділянки графен-графанових структур. 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.

**Ключові слова:** сітчастий полімер; металоолігомер; олігофеноляти ванадію, заліза, міді; температура і тиск полімеризації; ділянки графен-графанових структур.

### Вступ

Відомо, що введення графена і графеноподібних матеріалів в полімер покращує механічні властивості матеріалів [1]. На додаток до цього присутність в основі ланцюга органічних полімерів пов'язаних бензольних циклів покращує міцність і теплостійкі властивості матеріалу [2]. Парні фрагменти можуть бути створені в процесі полімеризації одного полімеру, як би «виростаючи» з його основного ланцюга. Їх утворенню сприяють метали, каталітично активні до процесів дегідрування органічних речовин [3]. Серед цих металів для вивчення нами обрані ванадій, залізо і мідь [4], які також використовуються при отриманні графена і графеноподібних матеріалів [5]. Третя причина вибору ванадію, заліза і міді як основи для неорганічних фрагментів металоолігомерів пов'язана з можливістю утворення ними моно- і поліядерних комплексів з органічними речовинами, в тому числі фрагментами ланцюгів полімерів, які виступають в ролі лігандів. Вибрані метали мають яскраво виражену здатність до одночасного утворення координаційних та іонних зв'язків.

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 утворюють цикли, які входять до складу сітчастого полімеру, і різноманітні комбінації вищевказаних варіантів. 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 (рис. 1).

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.

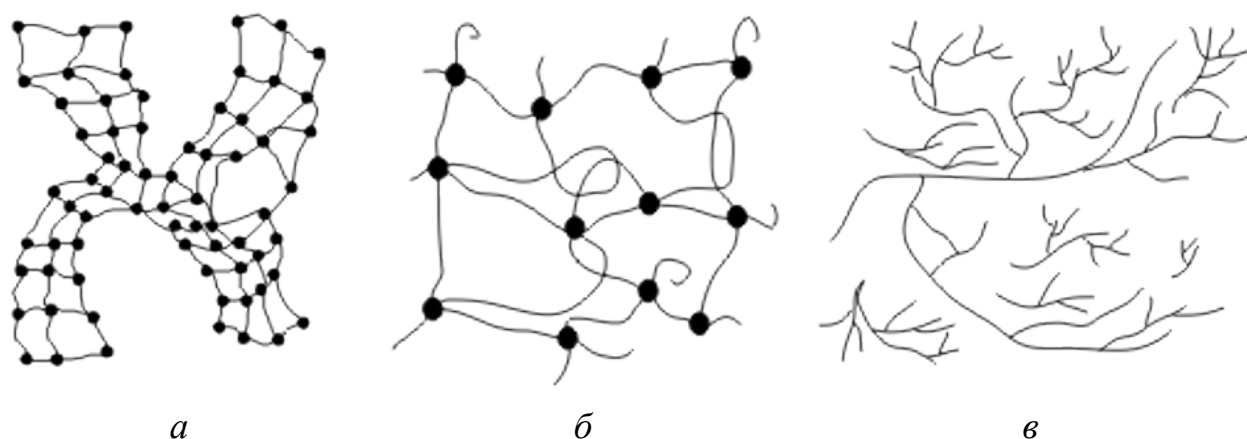


Рис. 1. Схеми надмолекулярних структур продуктів затвердіння олігомерів поліфенолятів металу: а) просторові, б) топологічні, в) неоднорідності зв'язності

Мета проведених досліджень полягала у вивченні процесів утворення тривимірних сітчастих полімерів гібридної природи, особливостей їх будови та визначенні оптимального діапазону температури та тиску для полімеризації матеріалів.

### Методика експерименту

Рентгенівський структурний аналіз з використанням ширококутового рентгенівського розсіювання проводився на установці ДРОН-1,5 з використанням фільтрованого  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання. Інструментальна кутова ширина колімації – 2 хв. Структурний аналіз з використанням малокутового рентгенівського розсіювання проводився на установці КРМ-1, з колімацією первинного пучка за схемою Краткі  $\text{CuK}\alpha$  випромінюванням та з монохроматизацією за допомогою Ni фільтра.

### Експериментальна частина

Оцінку неоднорідності можна провести при використанні методу малокутового рентгенівського розсіювання. Результати малокутового рентгенівського аналізу показують (рис. 2), що в процесі полімеризації відбувається утворення нової фази, про що свідчить утворення піку  $q_r$ , і збільшення розмірів металевих кластерів, про що свідчить утворення піків  $q_k$ .

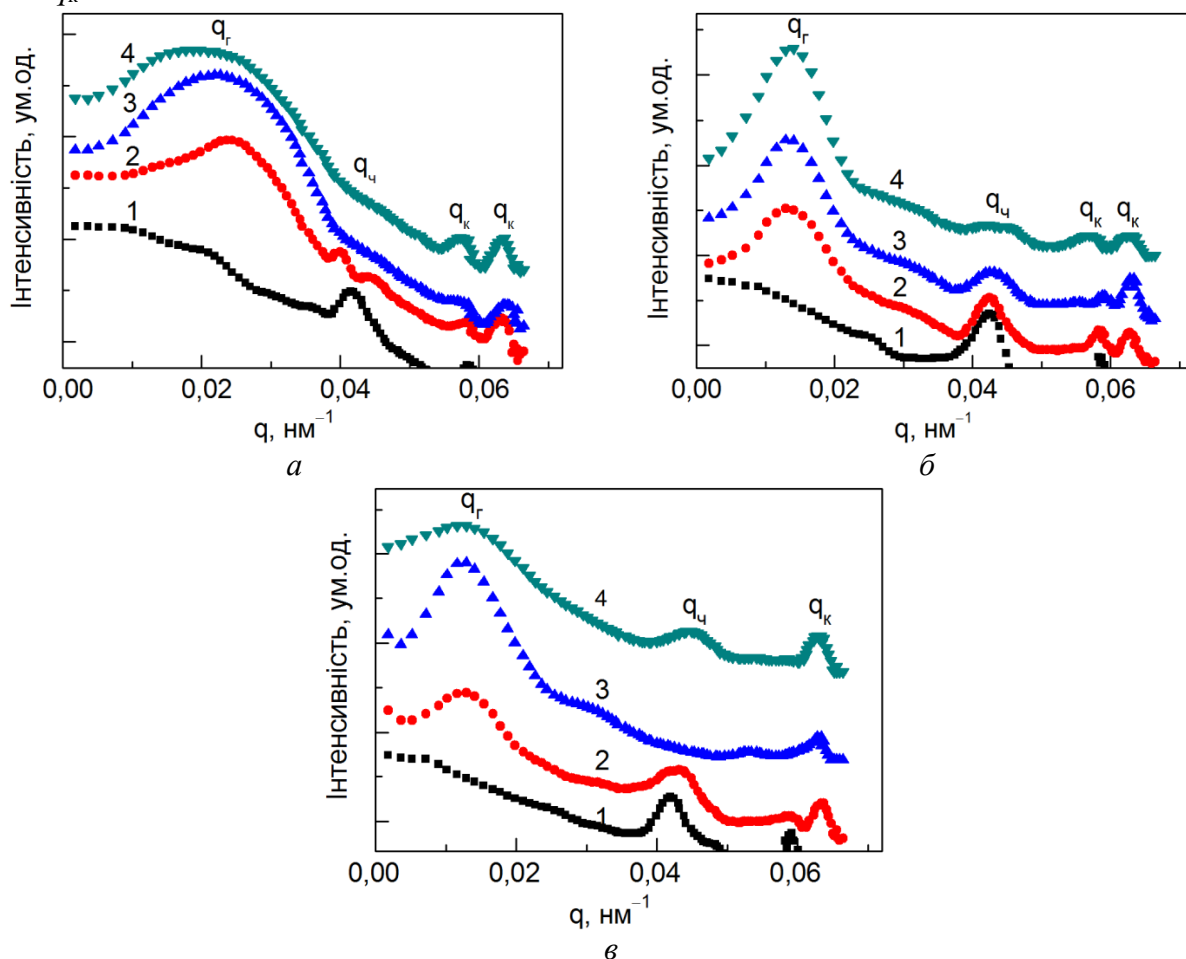


Рис. 2. Малокутові дифрактограми поліфенолятів ванадію (а), заліза (б), міді (в) до полімеризації (1) і після полімеризації при 523 (2), 543 (3), 563 К (4)

Ймовірно, при полімеризації кластери агломеруються з утворенням частинок металу. На це вказує пік  $q_r$ . Збільшення піку  $q_r$  і зменшення піків  $q_k$  і  $q_ч$  з підвищенням температури

полімеризації, в цілому, може вказувати на утворення однорідної структури, що складається з невеликих графенових і графенових площин з іонами і невеликими кластерами між ними. Щільність упаковки таких утворень велика, тому вони розсіюють рентгенівські промені як єдине ціле. Можна припустити, що такі утворення з'єднані гнучкими ланцюжками органічних фрагментів. Невелике зміщення піку  $q_T$  вліво з підвищенням температури полімеризації означає, що в процесі полімеризації відбувається спінодальний розпад [6] металевих кластерів, з утворенням нових кластерів і частинок шляхом висхідної дифузії. Оскільки на дифрактограмах немає окремого піка, який характеризував би такі частинки, то це означає, що вони входять до складу великих розсіюючих утворень, що характеризуються піком  $q_T$  і, швидше за все, розташовані між площинами графена і графана. За допомогою рівняння (1) [7] можна оцінити розміри таких утворень (табл. 1):

$$\Lambda_m \cong 2\pi / q \quad (1)$$

де:  $\Lambda_m$  – характеристична довжина системи, що створює розсіювання;  $q$  – значення хвильового вектора розсіювання.

Таблиця 1. Залежність розмірів фази, що входить до складу металополімерів, від температури

Температура полімеризації, К	523	543	563
Матеріал	Значення характеристичної довжини, нм		
Поліфенолят ванадію	251	273	272
Поліфенолят заліза	502	524	532
Поліфенолят міді	502	628	511

Результати свідчать, що з підвищенням температури полімеризації зростають розміри утворень (які характеризуються піком  $q_T$ ). Максимальні розміри утворень для металополімерів складають: для похідних ванадію – 273 нм (температура полімеризації 270 °С), для заліза – 532 нм (290 °С), для міді – 628 нм (270 °С)

Вивчення впливу тиску полімеризації на подальшу зміну розмірів утворень представлено в табл. 2, з якої видно, що зі збільшенням тиску полімеризації розміри утворень також ростуть. Максимальний розмір утворень для похідних ванадію становить 299 нм (тиск полімеризації 30 МПа), для похідних заліза – 571 нм (50 МПа), для похідних міді – 785 нм (30 МПа).

Таблиця 2. Залежність розмірів фази, що входить до складу металополімерів, від тиску полімеризації

Матеріал	Тиск полімеризації, МПа		
	20	30	50
	Значення характеристичної довжини, нм		
Поліфенолят ванадію	273	299	285
Поліфенолят заліза	532	565	571
Поліфенолят міді	628	785	483

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. Простежити такі зміни можна при використанні методу ширококутового рентгенівського розсіювання. Цей метод також дає можливість підтвердити раніше отримані нами результати Раманівської спектроскопії про існування графенових і графанових шарів в металополімерному матеріалі.

Результати рентгенівського дослідження показали, що в металополімерному матеріалі є шари графена і графана (рис. 3 і 4, пік 1), а також частинки металу і оксидів металу (рис. 3 і 4, піки 2–7). Розшифровка цифр, зазначених на дифрактограмах, надана в табл. 3.

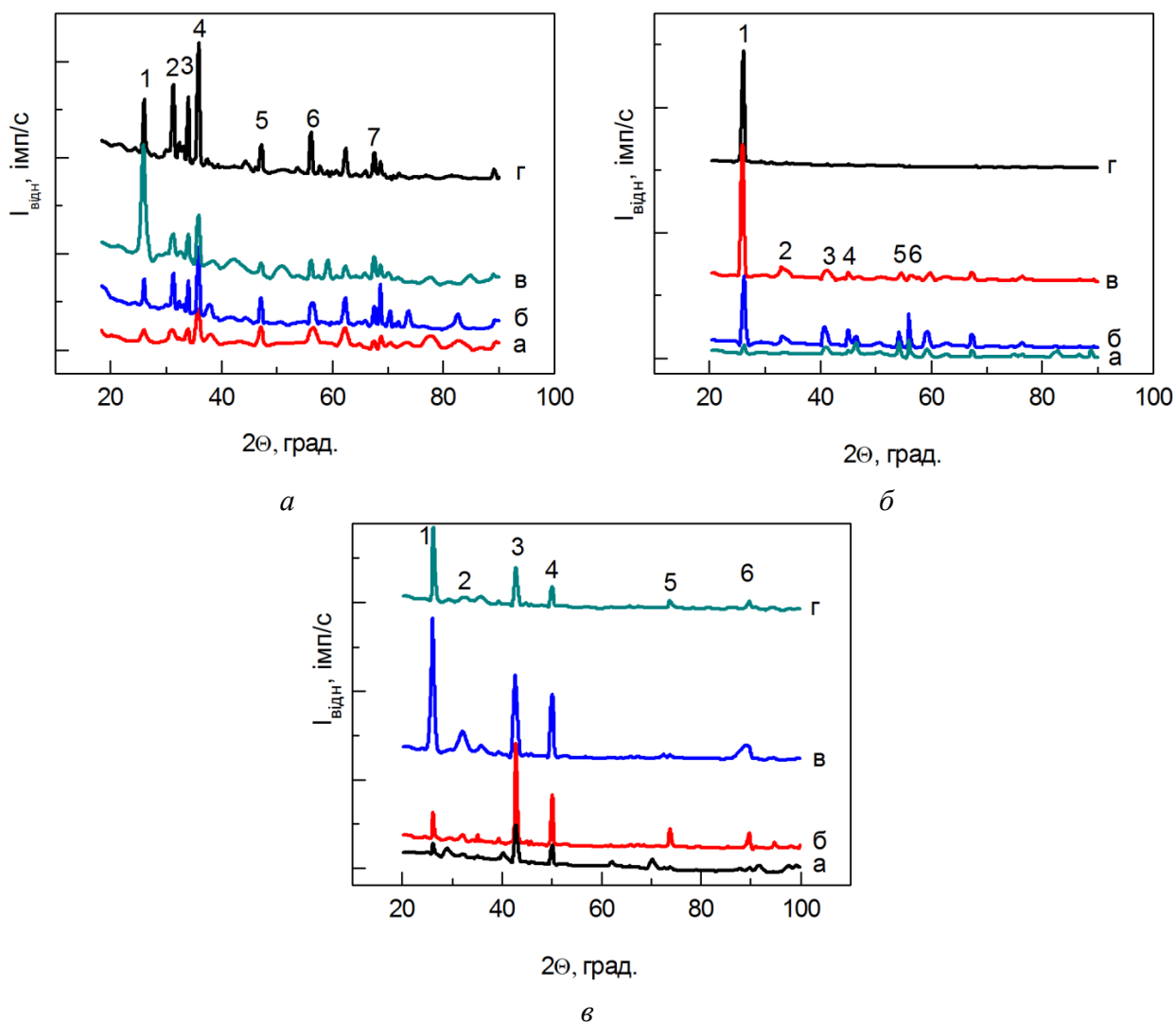


Рис. 3. Дифрактограми поліфенолятів ванадію (А), заліза (Б), міді (В) до полімеризації (а) і після полімеризації при 523 (б), 543 (в), 563 К (г)

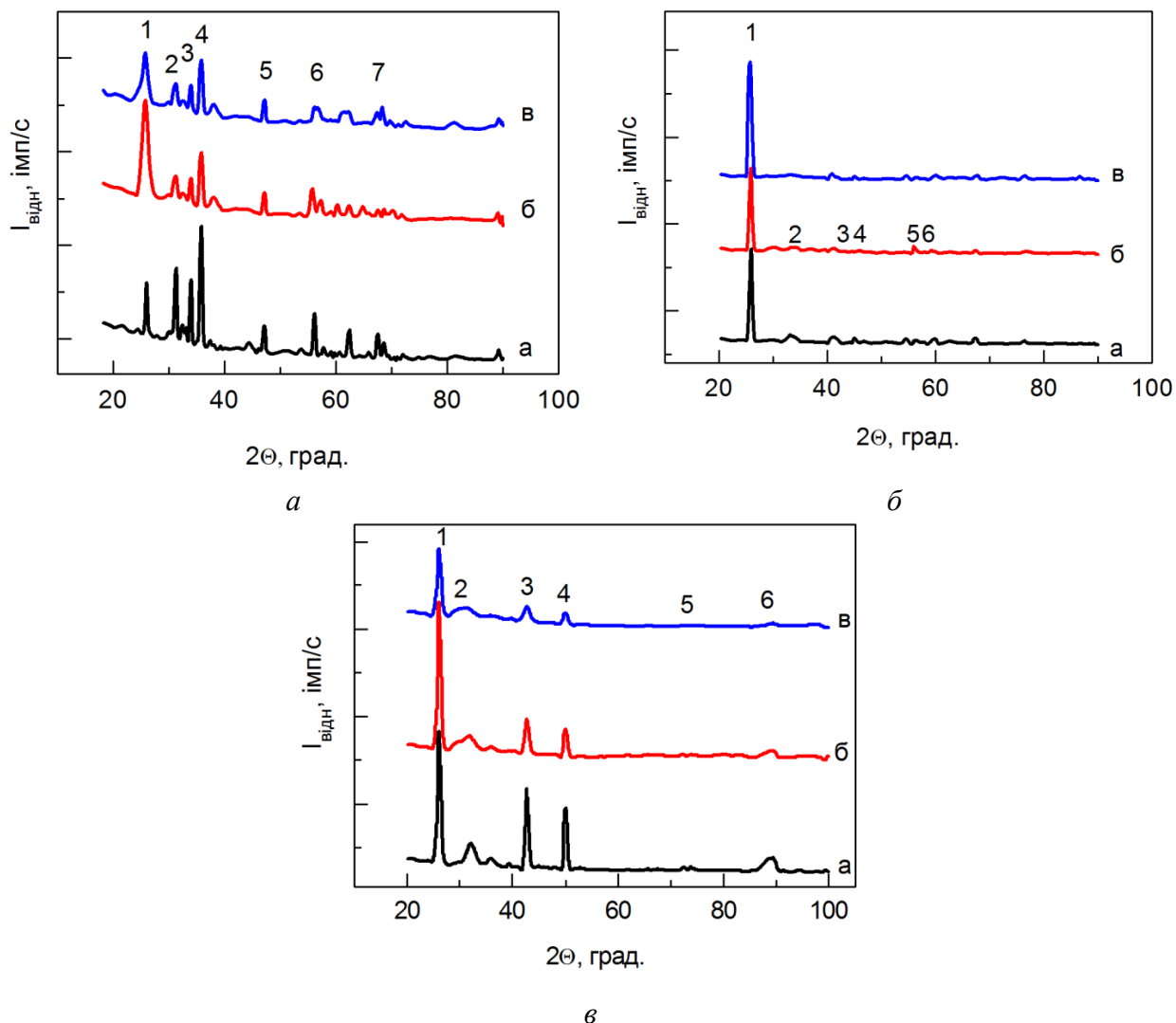


Рис. 4. Дифрактограми поліфенолятів ванадію (А), заліза (Б), міді (В) після полімеризації при тиску 20 (а), 30 (б), 50 МПа (в)

Таблиця 3. Розшифровка позначень (цифр), вказаних на рис. 3 і 4

Матеріал	Розшифровка позначень на дифрактограмах						
	1	2	3	4	5	6	7
Поліфенолят ванадію	шари графена і графана	$V_2O_3$	$V_2O_3$	$V_2O_3$	$V_2O_5$	$VO_x$	$VO_x$
Поліфенолят заліза		$FeO$	$FeO$	$FeO$	$FeO_x$	$Fe_2O_3$	$Fe_2O_3$
Поліфенолят міді		$Cu$	$CuO$	$CuO$	$Cu_2O$	$Cu_2O$	$CuO_x$

Таким чином, при дослідженні процесів утворення тривимірних сітчастих полімерів гібридної природи виявлено, що отримані просторово зшиті полімери мають шарувату будову, яка поєднує плоскі фрагменти конденсованих ароматичних ядер і ділянки графен-графанових структур.

## Висновки

Досліджено процес формування сітчастих полімерних матеріалів на основі отриманих олігомерів. Вперше показано, що комплексні сполуки міді, заліза і ванадію з олігофеніленами полімеризуються в діапазоні температури 523–563 К і тиску 20–50 МПа з утворенням металополімерних матеріалів, що містять метали в формі одиничних іонів, кластерів і частинок, і забезпечують спрямоване формування графен-графанових площин.

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, S. A. Kukhareenko, V. M. Bychykhin, O. M. Koshkin,  
A. G. Dovgan, I. V. Leshchuk, O. V. Lazhevskaya**

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

### CHARACTERISTIC OF THE METAL POLYMERS STRUCTURE AT THE SUPERMOLECULAR LEVEL OF THE ORGANIZATION

*The formation processes of three-dimensional cross-linked polymers of a hybrid nature have been investigated and it has been found that the spatially cross-linked polymers obtained have a layered structure that combines planar fragments of condensed aromatic nuclei and sections of graphene-graphane structures. The obtained oligomers have a set of promising characteristics for their use as heat-resistant polymer binders, in particular, for the manufacture of high-strength composites reinforced with carbon fibers and fabrics.*

**Key words:** cross-linked polymer, metalloligomer; oligophenolates of vanadium, iron, copper; polymerization temperature and pressure; sections of graphene-graphane structures.

**Е. А. Пашченко, Д. А. Савченко, С. А. Кухаренко, В. Н. Бычихин,  
А. М. Кошкин, А. Г. Довгань, И. В. Лешчук, О. В. Лажевская**

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины*

### ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ ОРГАНИЗАЦИИ

*Исследованы процессы образования трехмерных сетчатых полимеров гибридной природы и обнаружено, что полученные пространственно сшитые полимеры имеют слоистое строение, которое сочетает плоские фрагменты конденсированных ароматических ядер и участки графен-графановых структур. Полученные олигомеры имеют набор перспективных характеристик для их использования в качестве теплостойких полимерных связующих, в частности, для изготовления высокопрочных композитов, армированных углеродными волокнами и тканями.*

**Ключевые слова:** сетчатый полимер; металлоолигомер; олигофеноляты ванадия, железа, меди; температура и давление полимеризации; участки графен-графановых структур.

## Література

1. Рябченко С.В. Применение новых типов шлифовальных кругов в авиационном моторостроении // Промышленность в фокусе. – 2013. – № 4. С. 12–13.
2. Шорникова О.Н., Максимова Н.В., Авдеев В.В. Связующие для полимерных композиционных материалов. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 69 с.
3. Mamedov E.A., Cortés Corberán V. Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks // Applied Catalysis. – 1995. –V. 127, N 1. – P. 1–40.

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. Костынюк А.О., Николенко Н.В. Каталитическое окисление метанола на диспергированном в инертной матрице оксидном железо-молибденовом катализаторе // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 5. – С. 25–32.
6. Elias D.C., Nair R.R. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane // Science. – 2009. – V. 323, N 5914. – P. 610–613.
7. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman spectrum of graphite // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 53, N 3. – P. 1126–1130.

Надійшла 16.04.21

### References

1. Riabchenko, S.V. (2013). Primenenie novykh tipov shlifovalnykh krugov v aviatsionnom motorostroyenii [Application of new types of grinding wheels in aircraft engine building]. *Promyshlennost v fokuse – Industry in focus*, 4, 12–13 [in Russian].
2. Shornikova, O.N., Maksimova, N.V., & Avdeev V.V. (2010). *Sviazuiushchie dlia polimernykh kompozitsionnykh materialov [Binders for polymer composite materials]*. Moscow: Moscow State Lomonosov University [in Russian].
3. Mamedov, E.A., & Cortés Corberán, V. (1995). Oxidative dehydrogenation of lower alkanes on vanadium oxide-based catalysts. The present state of the art and outlooks. *Applied Catalysis*, 127, 1, 1–40.
4. Pashchenko, E.A., Savchenko, D.O., Kukharenko, SA, et al. (2020). Optymizatsiia vykhodu metaloolihomeru v zalezhnosti vid umov syntezu [Optimization of metal oligomer yield depending on synthesis conditions]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Instrumental materials science*, 23, 356–362 [in Ukrainian].
5. Kostyniuk, A.O., & Nikolenko, N.V. (2009). Kataliticheskoe okislenie metanola na disperhirovanom v inertnoi matritse oksidnom zhelezo-molibdenovom katalizatore [Catalytic oxidation of methanol on an oxide iron-molybdenum catalyst dispersed in an inert matrix]. *Vopr. khimii i khim. tekhnologii – Vopr. chemistry and chem. Technology*, 5, 25–32 [in Russian].
6. Elias, D.C., & Nair, R.R. (2009). Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 323, 5914, 610–613.
7. Tuinstra, F., & Koenig J.L. (1970). Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 53, 3, 1126–1130.