

- б. Вязкоупругие и деформационно-прочностные свойства эпоксидно-силоксановых композитов на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 / С. В. Жильцова, Н. В. Бабкина, В. М. Михальчук и др. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 5. – С. 12–18.

Поступила 16.06.17

УДК 621.921:547.639

Е. А. Пащенко, д-р техн. наук, **О. В. Лажевская**,
Д. А. Савченко, кандидаты технических наук, **А. Н. Черненко**, **В. Н. Бычихин**,
А. М. Кошкин, **А. Г. Довгань**

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

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОГО ТЕЛА, КОНТАКТИРУЮЩЕГО С МОНОМЕРОМ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Приведены результаты экспериментов, проведенных в целях изучения возможностей модифицирования межфазных контактов в системе «наполнитель - отверждающийся мономер». Изучена кинетика изменения концентрационных профилей адсорбированных компонентов в разных случаях взаимодействия в системе модификатор – наполнитель – мономер – отвердитель, когда модифицирование сглаживает либо усиливает различие сорбционных свойств компонентов относительно к субстрата. Проанализирован механизм воздействия активных центров поверхности наполнителя оксидной природы на адсорбционное взаимодействие с отверждающимися мономерами.

Ключевые слова: полимерные композиты, полимеризация, модифицирование поверхности наполнителя, активные центры, адсорбционное взаимодействие.

Взаимодействие на поверхности раздела между связующим и наполнителем существенно влияет на характеристики композиционных материалов на полимерной основе. Вследствие энергетической неоднородности поверхности наполнителей в качестве меры ее способности к адсорбционному взаимодействию со связующим может использоваться концентрация находящихся на ней активных центров, адсорбирующих молекулы мономера, отвердителя и соответственно фрагменты формирующихся полимерных цепей. Разумеется, подобные адсорбционные центры могут существенно различаться энергией их взаимодействия с адсорбируемыми частицами. Модифицирование поверхности наполнителя различными аппретами способно не только нивелировать различие адсорбционных способностей исходных активных центров, но и вовлекать во взаимодействие со связующим новые группы поверхностных атомов, недостаточно активные в исходном состоянии. В случае использования в качестве наполнителя мелкодисперсных порошков диоксида кремния, в частности пирогенного кремнезема, полученного методом испарения–конденсации, эффективными в качестве аппретов оказались алкилсиликонаты натрия.

Молекулы аппрета сорбируются прежде всего на наиболее активных центрах кремнеземной поверхности. Такие центры характеризуются не только наиболее прочным связыванием сорбированных молекул, но и наибольшей продолжительностью жизни комплекса активный центр поверхности – молекула адсорбата. В результате экранирования наиболее активных центров поверхности пор кремнеземной матрицы сокращается как среднее, так и наиболее вероятное время существования в адсорбированном состоянии

избыточных молекул отвердителя. Вследствие этого ускоряется выравнивание концентраций компонентов по объему пористой матрицы.

Необходимо отметить, что приведенные рассуждения относятся к случаю, когда отвердитель легче сорбируется поверхностью пор исходной матрицы, чем мономер. Именно так обстоит дело с исследованными системами. При аппретировании исходной поверхности пористой матрицы существенно перераспределяются ее активные центры по сорбционным возможностям относительно различных компонентов пропитывающего раствора. При этом даже в случае использования для пропитки двухкомпонентного раствора возможно несколько типов эволюции концентрационных профилей избирательно (избыточно) сорбированных веществ. Они порождаются различными сочетаниями сорбционных способностей исходной и аппретированной поверхностей относительно различных компонентов пропиточных составов.

Даже если допустить, что все закрепленные на поверхности исходной матрицы молекулы аппрета образуют однотипные вторичные центры адсорбции, их влияние на процессы в системе будет неоднозначным. Например, возможна ситуация, при которой отвердитель лучше, чем мономер, будет сорбироваться на исходной поверхности пор, но хуже на аппретированной.

Другая кинетика изменения концентрационных профилей реализуется в случае, когда аппретирование сглаживает различие в сорбционных свойствах компонентов относительно субстрата. Возможен, напротив, вариант, когда слабо сорбирующийся компонент в результате аппретирования начинает сорбироваться еще слабее, а сильно сорбирующийся – еще сильнее. Подбор вида и концентрации аппрета с учетом свойств поверхности исходной пористой матрицы, а также компонентов пропиточного состава позволяет в широких пределах управлять выравниванием концентрации избирательно сорбированных веществ. При этом управление должно осуществляться по двум основным параметрам: характерной продолжительности диффузионной пропитки и равновесному распределению мономера и отвердителя между объемом пор и их поверхностью.

Влияние вида и концентрации аппрета на характерную продолжительность выравнивания концентрации отвердителя в системе кремнеземная матрица – мономер – азоизобутиронитрил показано в таблице. Второй из упомянутых параметров количественно характеризуется коэффициентами распределения каждого из компонентов пропиточного состава между поверхностью и объемом пор. Равномерному распределению компонентов в объеме матрицы могут соответствовать разные значения коэффициентов распределения в зависимости от химической природы поверхности матрицы. При этом нужно иметь в виду, что само по себе значение коэффициента распределения не позволяет делать однозначные выводы о том, как свойства анализируемой системы будут отличаться от свойств системы с другим коэффициентом распределения.

Влияние аппретирования исходной матрицы на продолжительность выравнивания концентраций компонентов пропиточного состава

| Вид аппрета | Концентрация аппретирующего раствора, % | Продолжительность выравнивания концентрации компонентов по объему образца, мин |
|-----------------------|---|--|
| 1 | 2 | 3 |
| Метилсиликонат натрия | 0,2 | 33 |
| | 0,6 | 26 |

Окончание таблицы

| 1 | 2 | 3 |
|----------------------------|-----|----|
| Метилсиликонат натрия | 1,0 | 22 |
| | 1,4 | 40 |
| Алюмометилсиликонат натрия | 0,2 | 28 |
| | 0,6 | 17 |
| | 1,0 | 31 |
| | 1,4 | 47 |
| Фенилсиликонат натрия | 0,2 | 38 |
| | 0,6 | 31 |
| | 1,0 | 19 |
| | 1,4 | 26 |

Рассмотрим поведение молекулы отвердителя, сорбированной на поверхности исходной матрицы, с момента, когда температура в системе становится достаточной для начала радикальной полимеризации. Поскольку температура превышает предел термической устойчивости молекулы отвердителя, она распадается с образованием в случае азоизобутиронитрила двух радикалов, инициирующих дальнейшую полимеризацию мономера. Возможно при этом, что один из образовавшихся радикалов останется связанным с поверхностью, тогда как второй перейдет в раствор. Возможен также переход в раствор обоих образовавшихся радикалов. Наибольший интерес представляет первый вариант, так как при его реализации на поверхности исходной матрицы возникает радикальный центр, способный образовать с конечным звеном растущей полимерной цепи прочную ковалентную связь. Поскольку такие центры, в свою очередь, прочно связаны с поверхностью субстрата, очевидно, что они способны сильнее влиять на структуру и свойства полимерной составляющей, чем обычные сорбционные центры исходной поверхности пористой матрицы. Что же касается сорбированных молекул отвердителя, которые, подвергаясь термическому разложению, без остатка десорбируются с поверхности неорганического субстрата, они при достаточно малых размерах пор исходной матрицы не вносят существенных отличий в структуру материала.

Длина свободного пробега, соответствующая продолжительности их жизни до вступления в реакцию, сопоставима со средним диаметром пор, поэтому они с равной вероятностью могут вступать в реакцию в любой точке внутри поры [1]. Представляет интерес экспериментальное определение доли сорбированных молекул отвердителя, образующих при термическом разложении прочно связанные с поверхностью исходной матрицы радикальные центры. Определить эту величину по интенсивности сигнала ЭПР, используя образцы, изготовленные путем полимеризации мономера в пористых матрицах, невозможно, поскольку свежееотвержденный полимер всегда содержит в структуре «замороженные» непрореагировавшие свободные радикалы, стабилизированные благодаря резкому ограничению их подвижности.

Был избран иной путь. В частности, вместо мономера использовали неполимеризующийся растворитель, близкий по размеру, строению молекул и другим свойствам. Раствор отвердителя (азоизобутиронитрила) определенной концентрации смешивали с порошком кремнезема в соотношении, в котором должны находиться пропиточный состав и материал пористой матрицы. Полученную смесь подвергали термообработке аналогично той, которую применяли для отверждения пропиточного состава

в порах кремнеземных матриц. Существенным для получения достоверных результатов был выбор длительности термообработки.

Если предположить, что в объеме растворителя и на поверхности адсорбента термодеструкция молекул отвердителя протекает с близкой скоростью, естественно, сигнал ЭПР для полученной системы будет определяться суммой вкладов радикалов, находящихся в растворе и на поверхности кремнезема, причем пропорция между ними сохраняется та же, что и между соответствующими исходными концентрациями. Для того чтобы выделить сигнал, обусловленный только теми осколками молекул отвердителя, которые после акта термодеструкции остались связанными с поверхностью субстрата, было использовано следующее обстоятельство. Свободные радикалы, образующиеся при распаде нестабильных молекул, обладают, как известно, высокой химической активностью. В использованной системе, где для имитации мономера применили изопропиловый спирт, подвижность таких радикалов не тормозилась, как в полимеризующемся мономере, с возрастающей вязкостью. В этой связи чрезвычайно активные в химическом отношении частицы, образующиеся при распаде инициаторов радикальной полимеризации, быстро вступают во взаимодействие с молекулами растворителя, различных примесей, со стенками реакционного сосуда. Если определить время, в течение которого концентрация свободных радикалов, образовавшихся при термообработке раствора инициатора в инертном растворителе, снизится до нуля, то после более длительного нагревания в наполненной системе останутся только каким-то образом стабилизированные радикалы. Конечно, в такой модели заложены допущения, заведомо вносящие неточность в определение искомой величины.

В частности, радикалы, закрепленные на поверхности частиц кремнезема, тоже могут вступать в реакцию с молекулами растворителя. Тем не менее надежность полученных экспериментальных данных можно дополнительно проверить, сопоставив их с изменением тех или иных свойств композитов, изготовленных по тем же технологическим режимам. Наличие сильно выраженной корреляции, например, релаксационных свойств полимерной составляющей и количества радикальных центров на поверхности пористой матрицы могло бы, вероятно, подтвердить правильность определения концентрации последних. Итак, образцы, представляющие собой смесь инертного растворителя (например, изопропилового спирта), содержащего определенную концентрацию отвердителя (в рассматриваемом случае азоизобутиронитрила), с кремнеземом подвергали термообработке. Температуру при этом выбрали достаточную для протекания термодеструкции инициатора полимеризации, а продолжительность выдержки – не менее, чем необходимо для полного исчезновения свободных радикалов в объеме растворителя.

После термообработки порошок кремнезема отделяли от растворителя и методом ЭПР определяли количество стабилизированных на его поверхности радикальных центров. Зная эту величину, а также величину равновесной адсорбции азоизобутиронитрила на кремнеземной поверхности, можно определить искомое соотношение количества первоначально адсорбированных молекул отвердителя и их долей, образовавшей прочно связанные с поверхностью радикальные центры.

Измерения интенсивности сигнала ЭПР, соответствующего сорбированному на поверхности осколку молекулы азоизобутиронитрила, в зависимости от концентрации отвердителя в исходных растворах, а также концентрации раствора метилсиликоната натрия, которым предварительно обрабатывали кремнезем, показали наличие выраженных максимумов (рис. 1).

Это, вероятно, обусловлено следующим. По мере увеличения концентрации отвердителя в исходном растворе, естественно, возрастает его равновесная адсорбция на

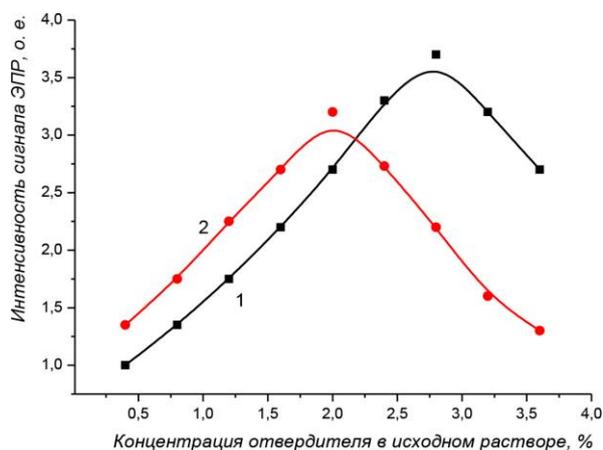


Рис. 1. Зависимости от концентрации отвердителя интенсивности сигнала ЭПР для пирогенного кремнезема, аппретированного метилсиликонатом натрия с концентрацией: 1 – 0,1%; 2 – 0,3%

поверхности кремнеземного порошка. Абсолютная концентрация осколков сорбированных молекул, прочно связанных с поверхностью, также увеличивается. Однако при этом все более вероятной становится рекомбинация между существующим радикальным центром и образовавшимся по

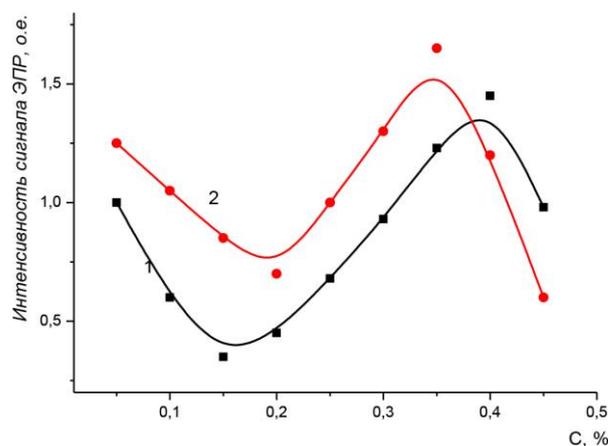


Рис. 2. Зависимости от концентрации аппретированного раствора сигнала ЭПР для пирогенного кремнезема при содержании отвердителей: 1 – 1,6 %; 2 – 2,8 %.

соседству с ним свободным радикалом. В этой связи существует некоторая граничная концентрация отвердителя в этом мономере, обеспечивающая стабилизацию на поверхности субстрата наибольшей доли осколков сорбированных молекул отвердителя.

Влияние концентрации аппретированного раствора (рис. 2) в этом случае оказалось более сложным. Экспериментальные кривые, отражающие это влияние, имеют не один экстремум, а два – минимум и максимум. Такой результат еще раз подтверждает точку зрения, согласно которой молекулы аппрета при их малых концентрациях первоначально заполняют наиболее активные центры поверхности субстрата. Естественно, при адсорбции на предварительно обработанной поверхности молекул азоизобутиронитрила доля последних, прочно связанных с поверхностью, снижается. Этим и обусловлено появление дополнительного минимума экспериментальных кривых, вероятнее всего это связано с увеличением равновесной адсорбции отвердителя при повышении концентрации аппретированного раствора.

Полученную описанным способом концентрацию прочно связанных с поверхностью радикальных центров легко пересчитать на единицу поверхности пористой матрицы или наполнителя. Если предположение о физическом смысле полученной величины соответствует действительности, она должна коррелировать с физико-механическими свойствами получаемых

композиционных материалов, поскольку радикальные центры в силу своей природы обеспечивают наиболее прочные связи молекул полимера с субстратом и, даже если их количество невелико, могут существенно влиять на адгезионное взаимодействие на межфазной границе [2].

С учетом назначения разработанных композитов возникают два вопроса. Первый: как концентрация радикальных центров на поверхности пористой матрицы (или наполнителя) влияет на такие свойства материала, как кинетические параметры термодеструкции

полимерной составляющей и состав образующихся при этом продуктов. Второй: в каких пределах и какими способами можно управлять этой концентрацией. Поскольку композиты, получению и свойствам которых посвящена эта работа, предназначены прежде всего для изготовления инструмента, представляют интерес избирательная сорбция и формирование радикальных центров на поверхности алмаза и кубического нитрида бора.

Поскольку удельная площадь поверхности порошка пирогенного кремнезема намного превышает удельную площадь поверхности большинства марок и разновидностей алмазного порошка, влияние необработанной алмазной поверхности на описанные процессы незначительно. Если, однако, нанести на зерна алмазного порошка пористое покрытие и выбрать его высокую концентрацию, можно добиться сопоставимых значений удельной площади поверхности кремнеземной матрицы и заключенных в ней алмазных зерен. В этом случае можно подвергнуть материал такой обработке, чтобы при полимеризации пропиточного состава в порах алмазосодержащей кремнеземной матрицы на поверхности зерен алмазного порошка и кремнезема образовалось примерно одинаковое количество радикальных центров. При его реализации на поверхности исходной матрицы возникает радикальный центр, способный образовать с конечным звеном растущей полимерной цепи прочную ковалентную связь. Поскольку такие центры, в свою очередь, прочно связаны с поверхностью субстрата, очевидно, что они способны сильнее влиять на структуру и свойства полимерной составляющей, чем обычные сорбционные центры исходной поверхности пористой матрицы. Сорбированные молекулы отвердителя, которые, подвергаясь термическому разложению, без остатка десорбируются с поверхности неорганического субстрата, при малых размерах пор исходной матрицы несущественно влияют на структуру материала.

Таким образом, результаты анализа механизма воздействия активных центров поверхности наполнителя оксидной природы, в виде порошка или пористой матрицы на адсорбционное взаимодействие с отверждающимися мономерами свидетельствуют о возможности эффективного регулирования межфазных взаимодействий в высоконаполненных инструментальных композитах. Для дисперсного наполнителя наиболее действенным представляется химическое модифицирование с прививкой на поверхность функциональных групп, образующих радикальные центры при термообработке. Для шлифпорошков алмаза и кубического нитрида бора, имеющих небольшую удельную площадь поверхности, желателен нанесение покрытий, увеличивающих площадь их сцепления с отвержденным связующим.

Наведено результати експериментів, здійснених з метою вивчення можливостей модифікування міжфазних контактів у системі «наповнювач – мономер, що отверджується». Вивчено кінетику зміни концентраційних профілів адсорбованих компонентів за різних випадків взаємодії в системі модифікатор – наповнювач – мономер – отверджувач, коли модифікування згладжує або посилює відмінність сорбційних властивостей компонентів щодо субстрату. Проаналізовано механізм впливу активних центрів поверхні наповнювача оксидної природи на адсорбційну взаємодію з мономерами, що отверджуються.

***Ключові слова:** полімерні композити, полімеризація, модифікування поверхні наповнювача, активні центри, адсорбційна взаємодія.*

PARAMAGNETIC CENTERS OF THE SURFACE OF CAPILLARY-POROUS BODY CONTACTING WITH MONOMERS DURING POLYMERIZATION

The results of experiments carried out with the aim of studying the possibilities of modifying the interphase contacts in the "filler-curable monomer" system are presented. The kinetics of the concentration

profiles of adsorbed components was studied in different cases of interaction in the modifier-filler-monomer-hardener system, when the modification smooths or enhances the difference in the sorption properties of the components to the substrate. An analysis of the mechanism of the action of the active surface centers of an oxide-type filler on the adsorption interaction with cured monomers is carried out.

Key words: *polymer composites, polymerization, surface filler modification, active centers, adsorption.*

Литература

1. Хейфец Л. И., Неймарк А. В. Многофазные процессы в пористых средах. – М.: Химия, 1982. – 319с.
2. Джейкокк М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
Поступила 12.06.17

УДК 621.921:547.639

Е. А. Пащенко, д-р техн. наук, **О. В. Лажевская**, **Д. А. Савченко**, кандидаты технических наук, **А. Н. Черненко**, **А. А. Девицкий**, канд. техн. наук, **Н. Н. Нековаль**

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

О ДИЛАТОННОМ МЕХАНИЗМЕ ПОВЕДЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ЗОНЕ ТРЕНИЯ

Проанализировано поведение поверхностного слоя полимера в контактной зоне с учетом влияния разных факторов, в частности, поверхности частиц наполнителя, обусловившего появление упорядоченных областей в граничных слоях полимера, а также изменения напряжения на химических связях полимерных цепей. Показано существование некоторой пороговой интенсивности подвода энергии к поверхности полимерных материалов, при повышении которой изменяется механизм разрушения. Приведена модель дилатонного разрушения поверхностных слоев полимеров в зоне динамического контактирования.

Ключевые слова: *динамическая контактная зона, полимерные композиты, граничные слои полимера, деструкция полимеров, механизм деструкции.*

Наполненные системы на основе различных полимеров составляют значительную часть материалов, используемых для изготовления пар трения. Принципиальное отличие полимеров, содержащих частицы наполнителя, заключается в наличии граничных слоев с измененной структурой, обусловленной межмолекулярным взаимодействием с адсорбционно-активными центрами поверхности твердого тела. Согласно опубликованным результатам исследований значительная часть объема граничных слоев полимеров, сформировавшихся под воздействием поверхности наполнителя, приходится на области, отличающиеся значительной степенью упорядоченности структуры. Интенсивный приток энергии в микроочаге «истинного контакта» в зоне трения активизирует тепловое движение кинетических единиц упорядоченных фрагментов полимерной структуры. Это в общем случае ведет к разрушению упорядоченности. При этом, однако, сохраняется влияние поверхности частицы наполнителя как фактора, обусловившего появление упорядоченных областей в граничных слоях полимера.

Можно предположить, что при наличии встречного воздействия двух конкурирующих факторов сплошная упорядоченная область в приповерхностном объеме полимера распадется