

## Література

1. Тополянский П. А. Исследование адгезионных свойств и механизма образования покрытия, наносимого методом финишного плазменного упрочнения. Ч. 2 // Матер. 7-й междунар. практ. конф.-выставки «Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки», 12–15 апр. 2005 г., Санкт-Петербург.– СПб.: Изд-во. СПбГПУ, 2005. – С. 316–333.
2. Приклади застосування фізичних методів дослідження структури поверхні / Г. М. Дубровська, Г. В. Канашевич, Н. І. Божко та ін. // Сільхет: Шобуж Біпоні, Удоун Офсет Принтерс, 2007. – 248 с.
3. Prognostication the term of exploitation of workings elements of cutters and grinding downer after it finish pvd with the used of method of atomic force microscopy / М. А. Bondarenko, N. V. Handyuk, A. V. Batrachenko at al. // Вісн. Черкаськ. держ. технол. ун-ту. Черкаси: Вид-во ЧДТУ, 2009. – С. 111–113.

Надійшла 20.06.11

УДК 621.921:547.639

**Е. А. Пашенко**, д-р техн. наук, **О. В. Лажевская**, канд. техн. наук, **А. Н. Черненко**,  
**Д. А. Савченко**, **А. О. Вознюк**

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

## **МОДЕЛЬ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, НАПОЛНЕННОГО ПОРОШКАМИ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

*В статье рассматривается межфазное взаимодействие в композитах на полимерных связующих, наполненных порошками аморфного диоксида кремния. Изучено влияние режима термической обработки на концентрацию адсорбционно-активных центров на поверхности наполнителя – порошка аморфного диоксида кремния.*

**Ключевые слова:** полимерный композит, аморфный диоксид кремния, адсорбционно-активные центры.

### **Введение**

Поведение полимерной составляющей композита в зоне трения (абразивного резания) в значительной степени определяется характером ее взаимодействия с поверхностью наполнителя. Чаще всего на границе раздела полимерной составляющей композита и неорганического субстрата – пористой матрицы или наполнителя – наблюдается адсорбционное взаимодействие, причем вследствие энергетической неоднородности поверхности твердого тела главную роль в этом взаимодействии играют сорбционно-активные центры различной природы. Для изучения влияния количества и активности адсорбционных центров поверхности на структуру полимерной составляющей композиции в качестве наполнителя были взяты порошки кварцевого стекла, подвергнутые термообработке в различных условиях.

На поверхности исходного порошка содержатся адсорбционные центры различной природы – координационно ненасыщенные ионы кремния и деформированные кремнекислородные тетраэдры. Такие центры можно назвать первичными. При взаимодействии поверхности стекла с органическими мономерами или олигомерами и другими компонентами связующих возможно образование вторичных центров адсорбции, например, прочно связанных с поверхностью фрагментов молекул отвердителя. Экспериментально подтвержденная корреляция между концентрацией таких вторичных сорбционно-активных центров на поверхности исходных порошков или пористых матриц и различными характеристиками полимерной составляющей композитов и системы в целом позволяет предположить, что эти адсорбционные центры позволяют гибко управлять свойствами материалов. Процесс термообработки существенно влияет на концентрацию сорбционно-активных центров поверхности диоксида кремния. Рассмотрим влияние обжига на состояние поверхности порошка стекла. Исследования проводили методом термодесорбции, причем в качестве тест-молекул использовали мономеры, которые применяли для изготовления композитов, в частности, метилметакрилат.

### Экспериментальные результаты

Методика экспериментов была следующая. Порошок аморфного кремнезема с наиболее вероятным размером частиц 1 мкм подвергали термообработке при различной температуре в течение разных промежутков времени. Затем навеску обрабатывали мономером для насыщения активных центров адсорбционными молекулами. Избыток мономера удаляли путем вакуумирования при комнатной температуре после помещения навески порошка в установку. Предполагалось, что мономер, не удалившийся из системы в результате длительного вакуумирования при комнатной температуре, представлен молекулами, связанными с адсорбционно-активными центрами кремнеземной поверхности. Термодесорбцию адсорбированного мономера осуществляли путем нагревания образца в вакууме, причем изменение массы фиксировали с помощью кварцевых весов. Полученные кривые можно интерпретировать как распределение адсорбционных центров поверхности пирогенного кремнезема по прочности удержания ими сорбированных молекул мономера. В этом случае площадь под максимумом кривой должна быть прямо пропорциональна количеству активных центров данного типа.

Кривая термодесорбции метилметакрилата с поверхности исходных порошков стекла характеризуется наличием одного расплывчатого максимума (рис. 1). По мере повышения температуры термообработки и времени выдержки при температуре обжига количество активных центров поверхности уменьшается, что выражается в уменьшении площади под кривой десорбции. Наблюдаемая картина резко изменяется при использовании порошка, подвергнутого обжигу при температуре более 973 К. Рядом с сильно уменьшившимся пиком, характеризующим сорбционные центры исходного порошка, появляется еще один, очень интенсивный. При этом форма и площадь нового пика термодесорбции сильно изменялись в зависимости от условий термообработки.

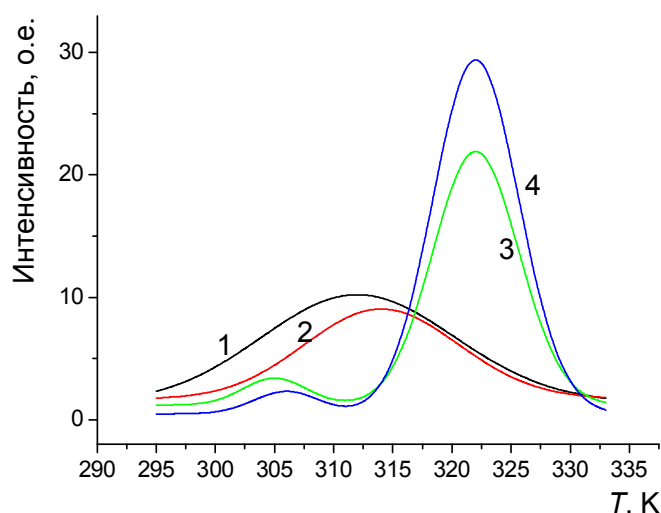


Рис. 1. Кривые термодесорбции метилметакрилата с поверхности кремнеземного порошка, обожженного при температуре 773 К (1), 873 К (2), 973 К (4), 1113 К (3)

Для того чтобы использовать активные центры кремнеземной поверхности, ответственные за появление этого пика термодесорбции, для управления структурой полимерной составляющей композита, необходимо было выяснить их физическую природу и построить количественную модель изменения их концентрации. Так как порошок кварцевого стекла подвергался обжигу при температуре свыше 973 К, вероятно, можно исключить вклад поверхностных гидроксильных групп в адсорбцию на его поверхности [1]. Дегидроксилированная поверхность кварцевого стекла, взаимодействуя с молекулами органических веществ, способна связывать их двумя способами. Первый из них — образование водородных связей. Второй — образование так называемых L-комплексов [2]. В роли L-центров выступают, как правило, координационно-ненасыщенные катионы кремния, входящие в структуру стных деформированных тетраэдров. По нашим данным, на дегидроксилированной поверхности кремнезема могут существовать L-центры нескольких типов, различающихся по степени координационной насыщенности и доступности для различных сорбирующихся молекул. В данном случае при использовании метилметакрилата в качестве тест-молекулы на кривых термодесорбции наблюдался один пик, соответствующий адсорбированному состоянию с определенной энергией активации.

Согласно результатам, полученным рентгеноструктурным анализом, при температуре выше 973 К в исследованных порошках стекла развивается процесс кристаллизации (рис. 2). Логично допустить, что кристаллизация приводит к значительным изменениям количества активных центров на поверхности кремнезема при сравнительно небольших изменениях температуры термообработки и продолжительности выдержки. При этом роль активных центров поверхности кварцевого стекла играют деформированные кремнекислородные тетраэдры.

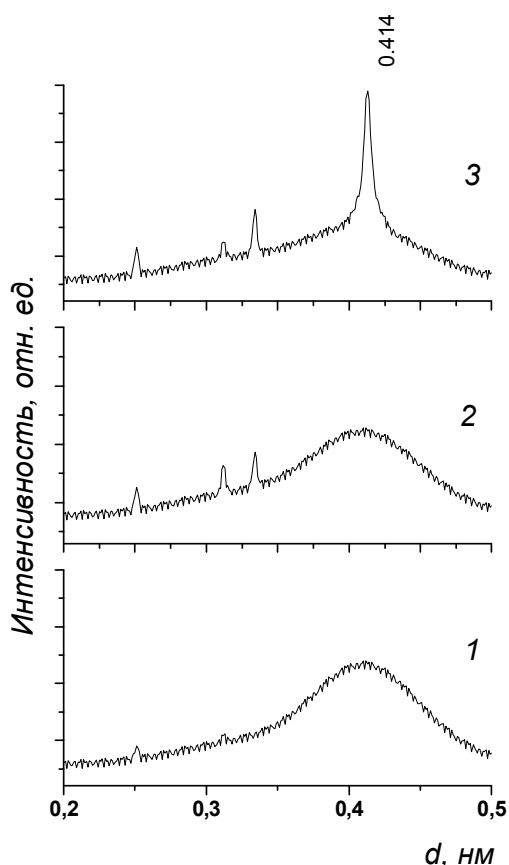


Рис. 2. Рентгенограммы аморфного кремнезема, подвергнутого термообработке при температуре: 1 – 773 К; 2 – 873 К, 3 – 973 К

модели хаотично расположенных сфер, основанной на вероятностном подходе А. Н. Колмогорова.

Пусть на единичной поверхности растут  $N$  зародышей кристаллизации (число вновь возникающих зародышей считаем пренебрежимо малым по сравнению с  $N$ ), причем рост осуществляется по степенному закону

$$R = A \cdot t^m,$$

где  $R$  – радиус зародыша кристаллизации.

Введем безразмерный параметр  $\omega = R^2 N$  и оценим с его помощью долю незакристаллизованной поверхности в системе. Она равна вероятности того, что произвольно выбранная точка на поверхности частиц кремнезема окажется вне площади растущих зародышей кристаллизации. Последнее эквивалентно ситуации, когда центры окружностей растущих зародышей в настоящий момент находятся от выбранной точки на расстоянии, превышающем  $R$ . Пусть площадь суммарной внутренней поверхности прессовки равна  $S$ , а поверхность одного зародыша кристаллизации –  $S_0$ . По условию на поверхности площадью  $S_0$  не содержится центров, т.е. все  $NS$  центров лежат на поверхности площадью  $S - S_0$ . Тогда искомая вероятность

$$\alpha(S_0) = [(S - S_0) / S]^{NS} = (1 - S_0/S)^{NS}.$$

Поскольку  $S_0 \ll S$ , имеем  $\alpha = \exp(-NS_0)$ , или окончательно с учетом, что  $S_0 = \pi R^2$

$$\alpha = \exp(-\omega).$$

Периметр системы растущих зародышей с учетом перекрытия можно определить, учитывая также вероятность того, что произвольная точка на окружности отдельного зародыша не закрыта другой окружностью и равна доле незакристаллизованной поверхности:

$$L = 2\pi R N \alpha,$$

Кристаллизация практически всех известных разновидностей кремнезема происходит прежде всего на поверхности частиц порошка [3].

Если допустить, что процесс кристаллизации кремнезема представляет собой рост хаотически расположенных на поверхности зародышей, очевидно, что новые деформированные кремнекислородные тетраэдры будут возникать на границе закристаллизованного и аморфного вещества по мере ее продвижения. Предположим, скорость увеличения площади зародышей намного превышает скорость увеличения их толщины; рост зародышей происходит по степенному закону [4]; процесс роста существующих центров кристаллизации превалирует над зарождением новых центров.

В пользу наличия в частицах исходного аморфного кремнезема большого количества центров кристаллизации свидетельствует сильное галообразное повышение фона на рентгенограммах в районе характерного пика кристобалита, соответствующего межплоскостному расстоянию  $d = 4,14$  А (рис. 2). Поэтому можно допустить, что кристаллизация в этом случае происходит главным образом за счет роста существующих зародышей, а не возникновения новых. Количество вновь возникающих в процессе кристаллизации деформированных тетраэдров, находящихся на границах закристаллизованных участков, прямо пропорционально периметру последних (для круглых зародышей – суммарной длине их окружностей с учетом возможного перекрытия). Систему хаотично расположенных на поверхности частиц растущих круглых зародышей кристаллизации можно рассматривать как частный случай

или

$$L = (2 / R) \omega \exp(-\omega).$$

Подставляя в полученное выражение значения  $\alpha$  и  $R$ , получаем

$$L = (2 / A t^m) \pi (A t^m) N \exp[-\pi (A t^m)^2 N];$$

$$L = 2 \pi N A t^m \exp[-\pi N (A t^m)^2].$$

Функция  $L(t)$  схематически показана на рис. 3.

Температурная зависимость константы скорости процесса  $A$  имеет вид

$$A = K \exp(-E / RT),$$

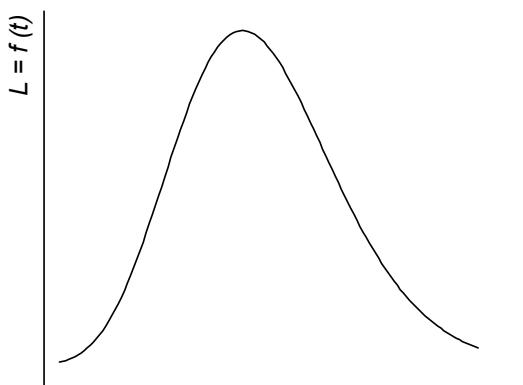
где  $E$  – энергия активации процесса.

Подставив эту зависимость в последнюю формулу, получим

$$L = 2 \pi N K \exp(-E / RT) t^m \exp[-\pi N K^2 \exp(-2E / RT) t^{2m}]$$

Наибольшему количеству активных центров на поверхности кремнезема соответствует максимальное значение  $L$ . Обозначая для краткости  $\pi N K = D$ , дифференцируя последнюю полученную формулу по времени и приравнявая производную нулю, находим

$$t = (1 / 2D)^{1/2m} \exp(E / m RT) \quad (1)$$



Продолжительность термообработки  $t$

Рис. 3. Общий вид функции  
 $L = f(t), t_{max} = (1/8 \pi N A^2)^{1/2m}$

Полученная зависимость связывает продолжительность выдержки, необходимую для наибольшего прироста активных адсорбционных центров на поверхности пирогенного кремнезема, с температурой изотермического обжига.

Анализ применимости полученной модели для описания изменения концентрации активных центров на поверхности кремнеземных пористых матриц можно осуществить двумя способами. Во-первых, если правомерна интерпретация площади под кривыми термодесорбции (см. рис. 1), как количества сорбционно-активных центров кремнеземной поверхности, можно определить эту площадь, а затем, рассчитав ее с использованием выражения (1), сравнить полученные результаты. Во-вторых, можно для различных температур обжига определить продолжительность выдержки, которой соответствует наибольшая площадь под кривой термодесорбции, а затем проверить, аппроксимируются ли полученные результаты выражением (1). Поскольку второй способ требует меньшего объема вычислений, отдадим предпочтение ему.

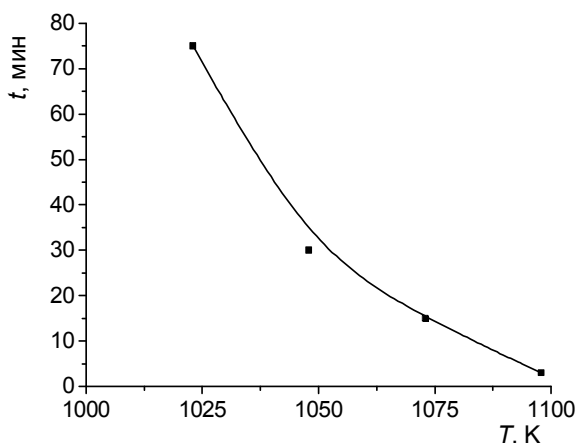


Рис. 4. Зависимость продолжительности выдержки, обеспечивающей максимальный прирост адсорбционно-активных центров поверхности кремнеземных матриц, от температуры обжига (точки – экспериментальные данные, линия – результат аппроксимирования)

Результаты показаны на рис. 4. Как видим, предложенная модель довольно точно описывает кинетику изменения концентрации активных центров кремнеземной поверхности.

Кривые термодесорбции, использованные для проверки адекватности изложенной модели, были получены с использованием в качестве тест-молекулы метилметакрилата. Сама же модель, естественно, выводилась без учета особенностей взаимодействия активных центров кремнезема с различными сорбируемыми молекулами. Поэтому исследования, аналогичные описанным, были проведены также для другого мономера – стирола. Расчет количества активных центров кремнеземной поверхности по стиrolу дал результаты, близкие полученным с использованием метилметакрилата. Расхождение расчетных значений составило 8–10%. Такое совпадение подтверждает предположение о том, что адсорбционно-активные центры, формирующиеся на поверхности кремнезема при кристаллизации (предположительно координаци-

онно ненасыщенные ионы кремния в составе деформированных кремнекислородных тетраэдров), способны к сильному сорбционному взаимодействию с различными модифицирующими соединениями.

К модификаторам, используемым для регулирования свойств композитов на основе связующих, содержащих двойные связи, относится винилтриэтоксисилан. Пористые матрицы на основе кремнезема, полученные термообработкой по режимам, соответствующим рис. 4, были обработаны ацетоновым раствором винилтриэтоксисилана с концентрацией активного компонента 0,5 % по массе. Концентрация винильных групп, принадлежащих молекулам модификатора, закрепленным на поверхности наполнителя (пористой матрицы), надежно фиксируется по интенсивности соответствующих им полос  $1600\text{ см}^{-1}$  на спектрах комбинационного рассеяния (рис. 5).

Модифицированные кремнеземные матрицы подвергли пропитке различными мономерами, в частности метилметакрилатом и метакриловым эфиром этиленгликоля с последующей полимеризацией.

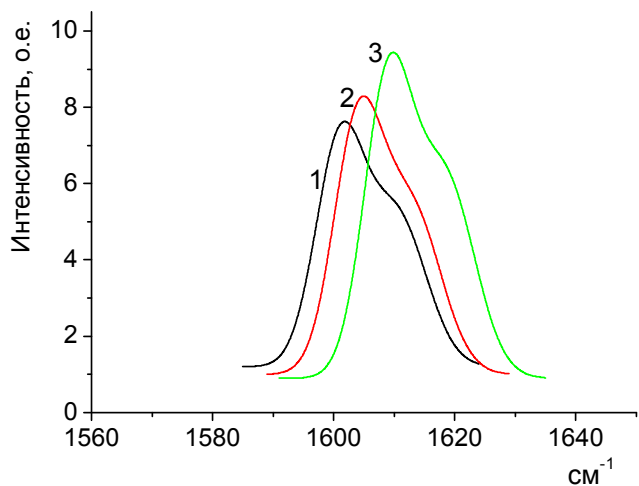


Рис. 5. Спектры КР винильных групп, закрепленных на поверхности кремнезема, подвергнутого термообработке по различным режимам (температура обжига  $T$ , продолжительность выдержки  $t$ ):  $T_2 > T_3 > T_1$ ;  $t_2 < t_3 < t_1$

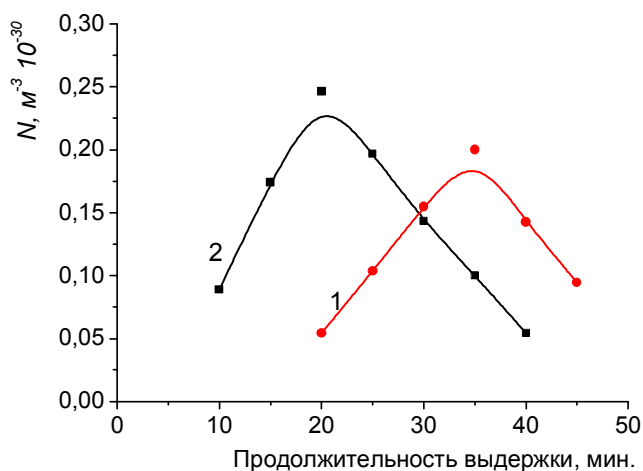


Рис. 6. Зависимости концентрации винильных групп, привитых к поверхности аморфного кремнезема, вступивших в хемосорбционное взаимодействие с макромолекулами полимерного связующего, от режима термообработки кремнеземной матрицы. Температура обжига: 1 – 1033 К; 2 – 1093 К

Концентрацию винильных групп модификатора, вступивших в реакцию с непредельными группами мономеров, определяли по разности интенсивности соответствующих полос  $1600\text{ см}^{-1}$  для исходной пористой матрицы и готового композита. Зависимость концентрации привитых к поверхности реакционноспособных групп, вступивших в химическую реакцию с макромолекулами формирующегося полимера, от режима термообработки исходных пористых матриц, показана на рис. 6. Подобный результат свидетельствует о том, что хемосорбционное взаимодействие формирующейся полимерной составляющей композита с модифицированной поверхностью наполнителя происходит в рассматриваемой системе преимущественно там, где молекулы модификатора закреплены на активных центрах поверхности наполнителя. Реакционная способность прочих молекул модификатора оказалась значительно ниже. Следовательно, управляя концентрацией активных центров поверхности наполнителя, можно существенно воздействовать на структуру полимерной составляющей композита.

Степень прививки функциональных групп полимера к поверхности частиц наполнителя коррелирует с физико-механическими свойствами получаемых композиционных материалов, поскольку центры хемосорбции в силу своей природы обеспечивают наиболее прочные связи молекул полимера с субстратом и даже при небольшом количестве могут существенно влиять на адгезионное взаимодействие на межфазной границе. Данные о корреляции между микротвердостью полученных композиций и концентрацией хемосорбционных центров на поверхности их пористых матриц, определенной на основании изложенной модели, приведены в таблице.

**Зависимость микротвердости композитов от концентрации радикальных центров на поверхности пористой матрицы**

Температура обжига, К	Продолжительность выдержки, мин	Удельная поверхность матрицы по аргону, $\text{м}^2/\text{кг} \cdot 10^{-3}$	Концентрация активных центров, $\text{м}^2 \cdot 10^{-14}$	Микротвердость композита, МПа
673	15	9,7	1,10	423,3
	45	8,9	0,95	416,4
	75	8,6	0,91	387,4
773	15	9,4	0,98	517,4
	45	7,9	0,82	482,1
	75	7,2	0,77	462,2
973	15	8,7	1,93	875,6
	45	6,4	1,62	815,9
	75	5,0	1,85	843,7
1043	15	8,4	2,90	912,1
	45	6,0	7,61	1050,9
	75	4,5	3,52	957,7

Из приведенных экспериментальных данных следует, что существует близкая к линейной корреляция между микротвердостью материала и количеством хемосорбционных центров на поверхности его пористой матрицы.

**Выводы**

Таким образом, предложена модель, описывающая взаимосвязь режима термообработки порошков кварцевого стекла, дефицитных по кислороду, и концентрации деформированных кремнекислородных тетраэдров на их поверхности. Адекватность модели подтверждена сопоставлением ее результатов с данными, полученными непосредственным экспериментальным измерением концентрации адсорбционно-активных центров. Результаты исследований представляют интерес для получения абразивных и антифрикционных композитов, способных к адаптивному изменению энергии взаимодействия на границе раздела фаз «связующее – наполнитель».

*Стаття стосується міжфазної взаємодії в композитах на полімерних зв'язуючих, наповнених порошками аморфного діоксиду кремнію. Вивчено вплив режиму термічної обробки на концентрацію адсорбційно-активних центрів на поверхні наповнювача – порошку аморфного діоксиду кремнію.*

**Ключові слова:** полімерний композит, аморфний діоксид кремнію, адсорбційно-активні центри.

*Paper focus on interphase interactions in filled composites at polymeric bond. The effect of thermal treatment conditions on the concentration of adsorption active centres of the surface of amorphous silica powders is analysed.*

**Key words:** polymer composite, amorphous silica powder, adsorption active centres.

**Литература**

1. Исследования дегидроксилирования и спекания кремнеземов методами ИК-спектроскопии / А. В. Волков, А. А. Киселев, В. И. Ладыгин и др. // Коллоид. журн. – 1979. – 41. – №2. – С. 323–326.
2. Morrow B. A., Cody J. A., Lee S. M. Infrared Studies of Reactions on Oxide Surfaces // Phys. Chem. – 1976. – 80.– №18. – P. 1998–2004.
3. Кинетика кристаллизации кварца из измельченного кварцевого стекла в присутствии оксида лития / А. М. Калинина, В. Н. Филиппович, Г. В. Калинина и др. // Физика и химия стекла. – 1982. – 11. – №3. – С. 282–289.
4. Леко В. Е., Комарова Л. А. Исследование влияния поверхностных примесей на кинетику кристаллизации кварцевых стекол // Неорган. матер. – 1974. – 10. – №10. – С. 1872–1874.

*Поступила 23.05.11*