

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. Пашенко, 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 на множество изолированных короткоживущих подвижных упорядоченных («квазиупорядоченных») областей, непрерывно перемещающихся, распадающихся и возникающих вновь в поверхностном деструктурирующем слое. Наиболее напряженными участками полимерной структуры будут, по-видимому, границы упорядоченных и неупорядоченных микрзон. Здесь будет сосредотачиваться наибольшее количество обратимых разрывов связей, но вряд ли сформируются сколько-нибудь значительная часть низкомолекулярных продуктов деструкции, поскольку рекомбинация связей в пограничной зоне облегчается в той же мере, что и разрыв.

Деструкция в контактной зоне протекает в тончайшем слое и имеет механотермический характер. В нем трудно выделить в чистом виде вклад, вносимый термическим и механическим воздействием. Впрочем, если учесть, что в тонких слоях полимерных материалов механическое разрушение также определяется термофлуктуационными процессами, а не какими-либо критериями типа критерия Гриффита, рассматриваемый процесс разрушения все же можно назвать термодеструкцией. Это вполне правомерно даже при значительной роли, которую играет в нем дополнительное механическое воздействие со стороны микровыступов контрповерхности и частиц шлама. Говоря о принципиальном отличии рассматриваемого процесса от механического разрушения или, что близко, но не тождественно по смыслу, от процесса механодеструкции, следует акцентировать внимание не так на исключительной роли термического фактора, как на конечном результате.

Если в процессе механодеструкции преобладают достаточно длинные обрывки полимерных цепей, в этом случае («термодеструкция в контактной зоне») резко преобладают низкомолекулярные продукты. С учетом высказанных соображений и поскольку как механическое, так и термическое воздействие проявляются в повышении напряжения на связях полимерных цепей или сетки, вполне допустимо для анализа поведения поверхностного слоя полимера в контактной зоне имеющихся результатов исследования влияния напряжения на химических связях полимера на механизм их разрушения.

Показано, что, общим свойством полимерных материалов является существование некоторой пороговой интенсивности подвода энергии, при повышении которой изменяется механизм разрушения. При интенсивности нагружения ниже критической работает двухуровневая модель, согласно которой атом, находящийся внутри цепочки, переходит в концевое положение, преодолевая некоторый потенциальный барьер (рис. 1). Подобная модель исчерпывающим образом отражает ситуацию, возникающую, например, при конвективном нагревании образца (т.е. при «статическом» режиме термодеструкции). Если интенсивность напряжения превышает критический уровень, согласно результатам численного моделирования, межатомный потенциал приобретает вместо одного минимума два. Появление дополнительного минимума эквивалентно выделению некоторой части собственных колебаний полимерной сетки, энергия которых оказывается достаточной для разрыва связей. При этом система описывается уже не двух-, а трехуровневой моделью (рис. 2).

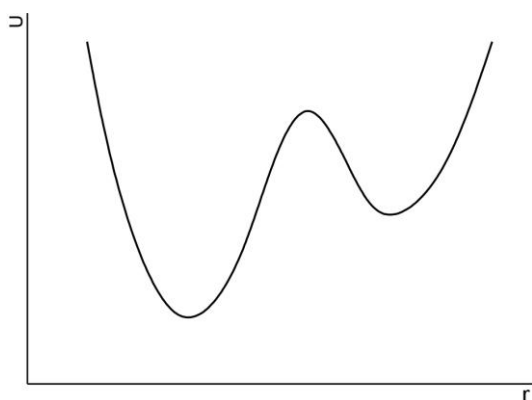


Рис. 1. Двухуровневая модель разрыва связей. Интенсивность подвода энергии ниже критического уровня

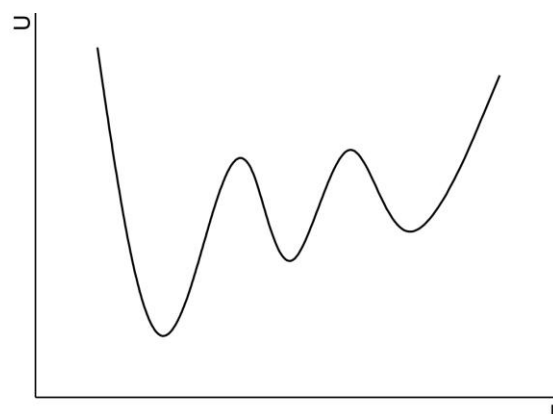


Рис. 2. Трехуровневая модель разрыва связей. Интенсивность подвода энергии выше критического уровня

Глубина первой потенциальной ямы в принципе различна для всех связей рассматриваемого фрагмента. В частности, это будет так, если в начальных условиях модели учесть различную степень заторможенности молекулярной подвижности отдельных сегментов. Но и в этом случае глубина второго потенциального минимума оказывается одинаковой для всех связей рассматриваемого фрагмента полимерной структуры. Разумеется, в условиях численного эксперимента рассматривался некий абстрактный фрагмент полимерной сетки, которому не приписывались конкретные физико-химические структурные характеристики, отличающие его от других систем. Однако постоянство глубины второй потенциальной ямы, не зависящей от прочности различных связей «модельной» цепи, могло бы свидетельствовать о том, что при «закритических» нагрузках происходит выравнивание вероятностей разрыва исходно различных химических связей полимера. Согласно некоторым трактовкам появление дополнительного минимума межатомного потенциала также соответствует выделению части собственных колебаний рассматриваемого фрагмента. При этом, по мнению авторов, их расчеты доказывают, что рассматриваемая группа атомов участвует в нем, совершая коллективное согласованное колебательное движение. Такое собственное колебание назвали дилатоном. Дилатоны перемещаются вдоль полимерных цепей и играют роль квазичастиц, облегчающих разрыв.

Зародившись в некоторый момент на границе короткоживущей упорядоченной области, дилатон перемещается некоторое время на некоторое расстояние. Атомы полимерной цепи (или сетки), находящиеся в настоящий момент в сфере его действия, переходят в промежуточное возбужденное состояние, из которого могут либо вернуться в основное состояние, либо перейти в конечное положение после «окончательного» разрыва. Из вышеизложенного следует, что в «закритических» условиях (в реальном микроочаге деструкции) по полимерной сетке будут непрерывно пробегать волны разрывов. Каждый такой акт разрыва является необходимой предпосылкой образования низкомолекулярной частицы продукта деструкции, поскольку возбужденное состояние возникшего концевой фрагмента, распространяясь все дальше по цепи, вносит характерные изменения в электронную конфигурацию прилегающих участков. При этом очевидно, что электронная конфигурация участка цепи, соответствующего низкомолекулярному радикалу – продукту деструкции, будет полностью соответствовать переходному состоянию, предшествующему реальному отрыву частиц. Каждый дилатон может быть охарактеризован определенным сроком жизни. Как волна он имеет определенную частоту, как квазичастица – длину свободного пробега.

Окончательный разрыв связи, приводящий к тому, что один или оба вновь возникших концевых фрагмента оказываются в возбужденном состоянии, что может сопровождаться (если возбуждение достаточно, как правило, сопровождается) отрывом низкомолекулярного радикала, уносящего с собой избыточное возбуждение. Такое развитие событий равноценно «гибели» дилатона, вызванной рассеянием его энергии. Возможен также вариант, при котором конкретный разрыв не сопровождается отрывом низкомолекулярной частицы. В этом случае образовавшиеся возбужденные концевые участки могут стать источниками новых дилатонов, распространяющихся по цепи. Строго говоря, образуется столько новых дилатонов, сколько было формальных участников элементарного акта реакции, т.е. количество, формально равное ее эффективному порядку.

При этом срок жизни и длина свободного пробега новых квазичастиц будут определяться не только породившим их энергетическим импульсом (он может быть намного меньше первичного), но и степенью напряженности конфигурации участков цепи, по которым они распространяются, определяемой, в свою очередь, влиянием окружения. Если эта конфигурация явно невыгодна, т.е. сильно напряжена, вновь порожденный дилатон может привести к окончательному разрыву связи быстрее, чем «первичный». Скорость распространения дилатонов будет, по-видимому, также определяться напряженностью цепей, вдоль которых они распространяются. При постоянной интенсивности подвода энергии извне (в установившемся режиме) может сложиться квазистационарная картина распределения дилатонов по срокам жизни, длине свободного пробега и скорости распространения – своего рода дилатонный спектр. Он будет задаваться физико-химической природой полимерного материала и интенсивностью подвода энергии извне. Последняя если рассматривается трение или абразивное резание, будет задаваться природой контрповерхности (или обрабатываемого материала) и режимом контактирования. Что касается характерных частот дополнительных колебаний атомов полимерной сетки, возникающих вследствие «закритической» интенсивности подвода энергии в систему и обозначаемых как дилатоны, то, поскольку они по определению приводят к изменению длины химических связей (в конечном счете к разрыву), они неизбежно связаны с изменением дипольных моментов. Такие колебания относятся к оптической ветви собственных колебаний системы, и их резонансная область должна приходиться на инфракрасную часть спектра.

Таким образом, качественное отличие механизма контактной деструкции полимерных сеток от механизма деструкции при конвективном нагревании заключается в том, что процесс локализуется в чрезвычайно тонком поверхностном слое образца, а также в высокой плотности энергии в реакционном объеме. Учет этих особенностей позволил сформулировать дилатонный механизм разрыва химических связей, обуславливающих как износ абразивного композита, так и кинетику выделения газообразных продуктов деструкции полимеров в контактной зоне. Вывод количественных выражений на основе этой модели требует дополнительных исследований.

Проаналізовано поведінку поверхневого шару полімеру в контактній зоні з урахуванням впливу різних чинників, зокрема, поверхні частинок наповнювача, що зумовило появу впорядкованих областей у граничних шарах полімеру, а також зміну напруження на хімічних зв'язках полімерних ланцюгів. Показано існування деякої граничної інтенсивності підведення енергії до поверхні полімерних матеріалів, при перевищенні якої змінюється механізм процесу руйнування. Наведено модель ділатонного руйнування поверхневих шарів полімерів у зоні динамічного контактування.

Ключові слова: динамічна контактна зона, полімерні композити, граничні шари полімеру, деструкція полімерів, механізм деструкції.

ON THE DILATON MECHANISM OF BEHAVIOR OF FILLED POLYMERS IN THE FRICTION ZONE

The behavior of the polymer surface layer in the contact zone is analyzed taking into account the influence of various factors, in particular, the surface of the filler particles, which causes the appearance of ordered regions in the boundary layers of the polymer, as well as changes in the level of stresses on the chemical bonds of the polymer chains. It is shown that there is a certain threshold intensity of energy supply to the surface of polymer materials, with the increase of which the mechanism of the destruction process changes. A model of the dilaton destruction of surface layers of polymers in the dynamic contact zone is given.

Key words: dynamic contact zone, polymeric composites, polymer boundary layers, destruction of polymers, mechanism of destruction.

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**, **Н. Н. Нековаль**

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

ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

На основании анализа механизма контактной деструкции полимеров допущена качественная аналогия между процессами, протекающими в тонких поверхностных слоях полимерного материала в условиях зоны динамического контактирования (трения или абразивного резания), и при лазерной обработке. Приведена качественная модель процесса термической деструкции полимерного материала в зоне трения («динамический режим») в сравнении с характеристиками процесса деструкции полимеров при конвективном нагревании («статический режим»).

Ключевые слова: деструкция полимеров, полимерные композиционные материалы, поверхностный слой, зона динамического контакта, зона абразивного резания, качественная модель.

Относительно низкая термостабильность традиционно считается одним из основных недостатков полимерных композиционных материалов по сравнению с керамикой и металлами. В этой связи практически все исследования процесса термической деструкции полимерных материалов и выделяющихся при этом газообразных продуктов направлены на повышение термостойкости и снижение газовыделения. Между тем к настоящему времени накоплено множество экспериментальных данных, согласно которым продукты деструкции полимеров в момент выделения обладают высокой активностью относительно поверхности металлических и керамических материалов, а также результатов, свидетельствующих о сильном воздействии органических молекул и других частиц – продуктов деструкции полимеров – на различные, в том числе технически важные характеристики поверхности неорганических материалов. К фундаментальным относится также представление о повышенной активности продуктов пиролиза «в момент выделения», содержащих, в частности, значительную долю свободных радикалов.

На основании общепризнанных исходных посылок сформулировали следующую научную и техническую задачу: сделать процесс контактной деструкции полимерных