

Розглянуто особливості структури та отримання, а також властивості абразивних композитів отриманих шляхом спікання-конденсації силосанових олігомерів.

Ключові слова: алмазний інструмент, поліорганосилоксани, низькотемпературна кераміка.

The deals with the structure, features of manufacturing and the properties of the abrasive composites obtained by condensation of siloxane oligomers.

Keywords: diamond tools, polyorganosiloxane, low-temperature ceramics.

Литература

1. Соколов Н. Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов. – М. – Л.: Химия, 1959.
2. H. Jacobson and W. H. Stockmayer Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems // J. Chem. Phys., 1950; **18**, p. 1600.
3. M. S. Beevers and J. A. Semlyen Equilibrium ring concentrations and the statistical conformations of polymer chains: Part 5. Stereoisomeric cyclics in poly (phenylmethylsiloxane) equilibrates // Polymer, **12**(6), 1971, P. 373-382.
4. P. Wang and S. L. Wunder The effects of solution concentration on network properties of thin films of polyorganosiloxanes crosslinked in the solid state // Polymer, **38**(13), 1997, P. 3417–3421.

Поступила 24.05.13

УДК 621.921:547.639

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

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

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ПОЛЕ АДсорбЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАПОЛНИТЕЛЯ

Проанализирован механизм воздействия адсорбционно-активных центров поверхности наполнителя на структуру полимерной составляющей инструментальных полимерных композитов. Показана возможность повышения работоспособности абразивных композитов путем регулирования взаимодействия на межфазных поверхностях раздела.

Ключевые слова: абразивный полимерный композит, адсорбционное взаимодействие, адсорбционно-активные центры.

Введение

Принципиальная особенность полимерных материалов как связующих абразивного инструмента, отличающая их от металлов и неорганических стекол, заключается в высокой подвижности элементов структуры полимерных сеток в условиях зоны резания. Колебательное возбуждение сегментов макромолекул под действием поглощаемой теплоты приводит к деструкции полимерных связующих и формированию в контактной зоне активной технологической среды вследствие выделяющихся газообразных продуктов. Степень активности таких технологических сред относительно обрабатываемого материала и, следовательно, работоспособность инструмента в значительной степени определяются структурой полимерной сетки. Помимо химической природы использованного исходного мономера или олигомера важнейшим фактором, определяющим структуру отвержденного

связующего, является поверхность частиц наполнителя, в непосредственном контакте с которой происходит полимеризация. Влияние этого фактора тем более существенно, чем меньше эффективная толщина прослойки полимерного связующего, приходящаяся на единицу площади поверхности наполнителя. В высоконаполненных системах, к которым относится большинство абразивных композиционных материалов, полимер находится в поле действия адсорбционных сил поверхности твердого тела, существенно влияющих отпечаток на его структуру. Эффективность воздействия неорганического субстрата на отверждение полимерных связующих резко повышается, когда на поверхности частиц наполнителя находятся сорбционно-активные центры, способные к химическому взаимодействию с функциональными группами мономера. В результате адсорбции концевых и боковых функциональных групп связующего с активными центрами поверхности наполнителя в формирующихся полимерных цепях возникают дополнительные внутренние напряжения, замедляются релаксационные процессы. Напряженное состояние полимерного каркаса способно активировать его термическую деструкцию, вызывая изменение валентных углов, увеличение межатомных расстояний и потенциальной энергии цепи. В результате неравномерного распределения внутренних напряжений на определенных участках полимерной сетки концентрируется энергия. Разрываются связи с последующей релаксацией напряжений. При этом прежде всего разрушаются более слабые связи. Необходимо учитывать, однако, что под действием адсорбционно-активных центров поверхности неорганического субстрата возможно такое перераспределение напряжений по связям макромолекулы, когда особенно напряженными окажутся наиболее прочные связи основных цепей. В результате может произойти выравнивание вероятности разрыва более прочных и исходно более слабых связей.

Можно выделить два аспекта воздействия активных центров поверхности наполнителя на структуру и свойства прилегающих к ней тонких прослоек отвержденного полимерного связующего. Термодинамический аспект заключается во влиянии субстрата на спектр разрешенных конформаций макромолекул полимерной прослойки. В условиях, когда отдельные сегменты, составляющие полимерную цепь или сетку, прочно связаны с активными центрами поверхности наполнителя макромолекулы могут принимать самые необычные конфигурации, в том числе такие, которые в блочном полимере являются термодинамически запрещенными и не реализуются. Присутствие подобных конфигураций может как повышать, так и снижать термостабильность отдельных структурных фрагментов полимера. С этим связана принципиальная возможность избирательного воздействия на отдельные группы химических связей макромолекулы и, следовательно, регулирование состава газообразных продуктов, выделяющихся при термодеструкции.

Кинетический аспект влияния сорбционных центров поверхности наполнителя на деструкцию полимерного связующего заключается в уменьшении энергии активации термодеструкции за счет сокращения релаксационных возможностей полимерных цепей. Однако по мере увеличения концентрации адсорбционно-активных центров на поверхности наполнителя все большее значение приобретает другой, конкурирующий механизм взаимодействия прослойки полимерного связующего с субстратом, а именно повышается вероятность резонансного перекачивания энергии колебательного возбуждения фрагментов полимерных цепей (или сетки), грозящего разрывом соответствующих связей, на колебательные моды поверхности частиц наполнителя. Это приводит к более равномерному распределению напряжения на различных структурных фрагментах полимерной сетки и, следовательно, к повышению средней эффективной энергии активации термодеструкции. Из приведенных соображений следует, что регулирование адсорбционной способности поверхности наполнителя относительно исходного олигомера или мономера может служить важным средством воздействия на структуру инструментального полимерного композита и его поведение в процессе резания. Этими же соображениями объясняется экстремальный

характер влияния сорбционных свойств субстрата на характеристики формируемых композитом активных рабочих сред, что заметно облегчает оптимизацию разрабатываемых материалов.

Результаты исследований и их обсуждение

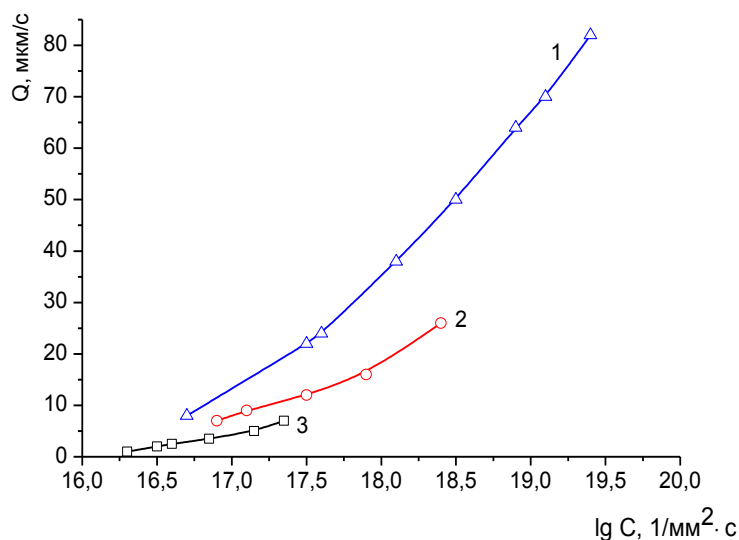
Приведенные данные выводы можно проиллюстрировать результатами экспериментов, при которых определяли влияние концентрации активных центров поверхности наполнителя – пирогенного кремнезема (в данном случае гидроксильных групп) на температуру, соответствующую максимальной скорости деструкции полимерной составляющей композита, а также на концентрацию активной технологической среды (представленной прежде всего свободными радикалами), выделяемой полимерным композитом в зоне трения.

В качестве контртела использовали спеченные пористые образцы кварцевого стекла, обработанные раствором стабильного радикала (в частности, иминоксильного). Количество свободных радикалов в газообразных продуктах деструкции полимерной составляющей композиционного материала, достигших обрабатываемой поверхности, оценивали по убыванию заранее внесенных в обрабатываемый материал иминоксильных радикалов в процессе рекомбинации. Полученные результаты приведены в таблице.

Получение структуры полимерной составляющей композиционного инструментального материала, обеспечивающей присутствие в продуктах термодеструкции в зоне резания максимальной концентрации свободных радикалов, способно значительно интенсифицировать процесс резания. Об этом свидетельствуют, в частности, результаты, полученные при шлифовании образцов из нержавеющей стали абразивными кругами, изготовленными на основе полимерных композиций, структура которых создает предпосылки для выделения различных концентраций свободных радикалов в зоне резания (см. рисунок).

Влияние сорбционных свойств наполнителя на температуру деструкции и содержание свободных радикалов в ее газообразных продуктах

Количество адсорбционно-активных центров в единице объема кремнеземной матрицы, $\text{м}^{-3} \cdot 10^{-22}$	Температура максимальной скорости деструкции композита, К	Количество радикалов, $(\text{моль}/\text{см}^2) \cdot 10^5$
7,50	475	0,7
10,20	503	1,0
11,07	509	1,0
12,15	505	1,1
16,15	512	1,6
19,91	516	1,7
22,01	520	1,9
22,82	527	1,8
23,11	510	1,1
26,03	502	1,1



Зависимости производительности полимер-абразивных композитов при шлифовании нержавеющей стали от концентрации свободных радикалов, выделяемых ими в зоне резания: 1 – композиция полиамидоимид – оксихинолиновый комплекс алюминия; 2 – композиция ароматический политриазин – цианамид кальция; 3 – серийно выпускаемая композиция (связка КБ)

радикалов в составе технологической среды, формируемой инструментальным материалом в зоне резания. При этом наблюдается прямая корреляция между обеспечиваемой инструментом производительностью и концентрацией выделяемых им в рабочей зоне свободных радикалов.

Выводы

Таким образом, регулирование адсорбционного и, в частности, хемосорбционного взаимодействия полимерных связующих с поверхностью частиц наполнителя представляет собой действенный технологический прием, позволяющий оптимизировать свойства полимер-абразивных композитов.

Проаналізовано механізм дії адсорбційно-активних центрів поверхні наповнювача на структуру полімерної складової інструментальних полімерних композитів. Показано можливість підвищення працездатності абразивних композитів шляхом регулювання взаємодії на міжфазних поверхнях розділу.

Ключові слова: абразивний полімерний композит, адсорбційна взаємодія, 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 analyzed.

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

Поступила 10.06.13