

### 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 композитов орудием технологического воздействия на обрабатываемые поверхности. Для ее

решения необходимо разработать композиционные материалы инструментального назначения, которые обеспечат выделение в рабочей зоне высокоактивных газообразных продуктов деструкции с заданной характеристикой, а также изучить физико-химические процессы, позволяющие управлять параметрами формируемых активных сред для достижения максимального воздействия на конкретный обрабатываемый материал.

Рассмотрим два наиболее распространенных режима, в которых может осуществляться подвод энергии извне к рассматриваемой системе. Первый из них – за счет передачи тела от горячей среды (т. е. «обычное» конвективное нагревание) или поглощения излучений той или иной природы – можно охарактеризовать как статический. Характерный пример деструкции в статическом режиме – поведение материала при его исследовании с помощью термического анализа. Второй режим наблюдается при деструкции полимерной составляющей композита в зоне трения или абразивного резания, иными словами, – в зоне динамического контактирования с некоторым контртелом. В этом случае источником энергии, поглощаемой полимерным материалом, и приводящей к его деструкции служит контактирование микровыступов полимерной поверхности с поверхностью контртела, а также частицами продуктов износа. В процессе абразивного резания полимерная составляющая связки инструмента контактирует в основном с раскаленной стружкой, образовавшейся при воздействии абразивных зерен на обрабатываемую поверхность. Как при трении, так и абразивном резании мгновенные температуры, действующие в области точечных («непосредственных») контактов, могут считаться весьма высокими, заведомо превышающими пределы термостойкости всех органических и элементоорганических полимеров. Дополнительным фактором, усиливающим энергетическое воздействие на химические связи полимерной сетки в контактной зоне, служит поток электронов, испускаемый свежесформированными поверхностями в момент их образования. При этом если учесть склонность полимеров к развитию цепных процессов, эффект воздействия такой электронной эмиссии на полимерную сетку может, накладываясь на термическую и механическую нагрузку, значительно понижать термостабильность системы.

Мощный приток энергии в тонкий поверхностный слой полимерного материала вызывает в нем массовые разрывы химических связей. Затраченная на разрыв связей полимерной сетки энергия рассеивается возбужденными молекулами и субмолекулярными частицами – продуктами реакции. Следовательно, повышение температуры в тонком поверхностном слое полимерного композита интенсифицирует процессы, приводящие к рассеиванию тепла. В «статике», например, при термическом анализе некоторого образца положение фронта, отделяющего полностью продеструктировавший материал от слоев, сохранивших еще неразорванные связи, определяется исключительно температурой и физико-химическими характеристиками изучаемого материала. В «динамике», т. е. когда деструкция полимерной составляющей композита вызвана процессами, протекающими в зоне трения или абразивного резания, положение упомянутого фронта всегда совпадает с поверхностью образца. Продвижение этого фронта вглубь композита определяется износом материала в целом, причем вклад собственно термической деструкции при этом не является решающим. В динамическом случае характерная скорость протекания термических процессов в элементарном очаге контактирования микроучастка полимерной поверхности с микровыступом контрповерхности или микроучастком стружки высокая. Температурные условия протекания процессов, связанных со структурными превращениями в тонких поверхностных слоях в контактной зоне, признаются близкими к адиабатическим даже для металлов. Тем большую достоверность приобретает это допущение относительно полимеров,

теплопроводность которых значительно ниже. Соответственно, деструкция полимера в динамическом режиме характеризуется высокой интенсивностью притока энергии к тонким поверхностным слоям, на несколько порядков превышающей ту, которая реализуется обычно в статических условиях при передаче тепла к полимерному образцу от нагретой среды, например, при термическом анализе. Единственный вариант статического режима термодеструкции, в котором возможна столь высокая (и более высокая) интенсивность подвода энергии к деструктирующей системе – это воздействие лазерного излучения на полимерную поверхность. В этой связи вполне допустима качественная аналогия процессов, протекающих в тонких поверхностных слоях полимерного материала в условиях зоны динамического контактирования (трения или абразивного резания), и при лазерной обработке. Воздействие излучения лазера в ИК- и УФ-диапазоне на поверхности полимерных пленок различного состава проанализировано рядом исследователей.

Было установлено, что тепловая энергия, выделяющаяся в поверхностном слое полимера, пропорциональна энергии, поступающей извне при усилении интенсивности притока последней до некоторого критического уровня. При превышении критического уровня дальнейшее разогревание поверхностного слоя прекращается, температура в нем остается постоянной. Избыток тепла удаляется с продуктами деструкции полимера, причем в объеме поверхностного слоя наблюдаются многочисленные разрывы связей. Температура поверхностного слоя при этом может превышать 1053 К. При этом в нижележащих слоях полимера температура не повышается и деструкции не происходит до тех пор, пока в поверхностном слое не истощится запас связей, способных деструктировать. Фактически выше некоторого критического порога интенсивности поглощаемой полимерной поверхностью энергии прогревание некоторого тончайшего слоя до температуры, превышающей его термостойкость, происходит быстрее, чем разворачивается процесс деструкции связей полимерной сетки, образующих слой. Если принять этот механизм, вполне очевидно, что описанный слой, который можно охарактеризовать как «закритический», или «сверхкритический», будет непрерывно самовоспроизводиться, продвигаясь вглубь полимерного образца при условии, что остающийся позади «фронта деструкций» слой полностью разложившегося материала не снизит за счет собственного поглощения интенсивности подводимой энергии ниже критического уровня. Как только определенное количество химических связей некоторого микроучастка поверхности полимерного композита в контактной зоне оказывается разорванным, он полностью утрачивает сопротивляемость механическому износу и в условиях контактной зоны немедленно удаляется. Имеющаяся оценка характерного времени формирования «закритического» деструктирующего слоя на полимерной поверхности ( $10^{-5}$ – $11^{-6}$  с) свидетельствует о том, что он гарантированно успевает восстановиться перед фронтом механического износа при любой разумной скорости последнего. Если суммировать изложенные соображения, то качественная модель термической деструкции полимерного материала в зоне трения или абразивного резания (т. е. «в динамическом режиме») выглядит следующим образом: процесс локализуется в тонком поверхностном слое полимера. Температура в слое постоянна и определяется исключительно физико-химической природой деструктирующего композита. Вся избыточная энергия, превышающая прочность связей полимера, рассеивается в деструктирующем слое, вследствие чего количество эффективных разрывов связей в нижележащих слоях можно считать пренебрежимо малым. Слой, в котором протекает деструкция, продвигается в глубину полимерного композита перед фронтом механического износа, причем скорость формирования этого слоя и выравнивания характеристик по его объему заведомо выше любой мыслимой скорости износа. Большая или меньшая интенсивность выделения газообразных продуктов

деструкции при изменении скорости относительного перемещения контрповерхностей и усилия прижима обусловлена не ускорением или замедлением процессов внутри слоя, а изменением его характерной толщины. Площадь слоя, подвергающегося деструкции для всех скоростей и усилий прижима, превышающих некоторый пороговый уровень (достаточно низкий) может быть принята равной номинальной поверхностной доле полимера в сечении образца. Ниже порогового уровня нагрузок деструкция происходит на части номинальной площади полимерной поверхности, но на каждом отдельном микроучастке сохраняются перечисленные закономерности.

В результате анализа получили следующую сравнительную характеристику деструкции полимеров при конвективном нагревании («статический режим») и в динамической контактной зоне («динамический режим»).

#### Статический режим

1. Деструкция протекает в объеме материала. Интенсивность поступления энергии в систему на единицу объема материала относительно невелика.
2. Температура деструктирующего слоя изменяется в соответствии с количеством подводимой тепловой энергии
3. В процессе газовыделения участвует весь объем материала.
4. Процесс обычно не связан с механическими нагрузками.
5. Процесс протекает в нестационарном режиме.

#### Динамический режим

1. Деструкция протекает в тонком поверхностном слое. Интенсивность поступления энергии в систему на единицу объема слоя значительная.
2. Температура деструктирующего слоя постоянна и определяется природой полимерного материала.
3. Наблюдаемая картина газовыделения образуется в результате наложения элементарных процессов, протекающих параллельно во множестве микроочагов, локализованных в тонком поверхностном слое материала.
4. Процесс всегда связан с механическими нагрузками и другими дополнительными факторами.
5. Процесс протекает в квазистационарном режиме.

Совокупность изложенных соображений позволяет сделать вывод, имеющий важнейшее значение для последующего количественного описания рассматриваемой системы, а именно: процесс деструкции в контактной зоне может с хорошим допущением рассматриваться как квазиравновесный. Это открывает возможность построения модели, позволяющей предсказывать поведение полимерных материалов в процессе трения или абразивного резания.

*На підставі аналізу механізму контактної деструкції полімерів припущена якісна аналогія між процесами, що протікають у тонких поверхневих шарах полімерного матеріалу в умовах зони динамічного контакту (тертя чи абразивного різання), та при лазерній обробці. Наведено якісну модель процесу термічної деструкції полімерного матеріалу в зоні тертя («динамічний режим»)*

порівняно з характеристиками процесу деструкції полімерів при конвективному нагріванні («статистичний режим»).

**Ключові слова:** деструкція полімерів, полімерні композиційні матеріали, поверхневий шар, зона динамічного контакту, зона абразивного різання, якісна модель.

#### **PECULIARITIES OF CONTACT DESTRUCTION OF POLYMERS**

*On the basis of analysis of the polymers contact destruction mechanism, a qualitative analogy between processes occurring in thin surface layers of a polymer material under conditions of a zone of dynamic contact (friction or abrasive cutting) and in laser processing is admitted. A qualitative model of the process of thermal destruction of polymeric material in the friction zone («dynamic regime») is given in comparison with the characteristics of the process of destruction of polymers under convective heating («statistical mode»).*

**Key words:** polymer degradation, polymer composite materials, surface layer, dynamic contact zone, abrasive cutting zone, qualitative model.

*Поступила 12.06.17*