

УДК 621.921:547.639

А.Н. Черненко, Е.А. Пашенко, докт. техн. наук, **О.В. Лажевская** канд. техн. наук

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛОКСАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОВЕРХНОСТЯМИ КНБ И АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЛОИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

The peculiarities of adsorption of siloxane oligomers at cBN and montmorillonite powders' surface are researched. The connection between composites performance and quantitative measure of adsorption intensity is established.

Введение

Порошок монтмориллонита – алюмосиликатного слоистого минерала – является перспективным наполнителем для получения композиционных материалов инструментального назначения. Проведенные испытания свидетельствуют о больших потенциальных возможностях применения монтмориллонита в абразивных материалах на основе кубического нитрида бора (КНБ), предназначенных для шлифования закаленных сталей.

Строение и свойства поверхности раздела функциональных наполнителей с олигомерами и отвержденными связующими во многом определяют свойства композитов. В этой связи представляет интерес, во-первых, оценка адсорбционной активности поверхности порошков монтмориллонита и КНБ относительно исходных силоксановых олигомеров, и, во-вторых, возможность химической прививки макромолекул [1] формирующихся прослоек отвержденного связующего к поверхности частиц СТМ.

Методика эксперимента

Методика изучения адсорбционного взаимодействия порошков СТМ с силоксановыми олигомерами состояла в следующем:

- Порошок КНБ определенной зернистости или монтмориллонита поместили в раствор силоксанового олигомера в неполярном растворителе, в частности в бензоле, после чего выдерживали в герметично закрытой емкости при температуре 343 К в течение 30 мин.;
- Отделяли порошок от раствора, после чего без высушивания промыли в полярном растворителе (этиловом спирте);
- Высушили продукт при комнатной температуре до постоянной массы, после чего определили общее количество олигомера, адсорбционно закрепленного на поверхностях КНБ и монтмориллонита;
- Промыли порошок СТМ бензолом, чтобы удалить часть олигомера, которая была адсорбирована поверхностью, но не вступила с ней в химическое взаимодействие.

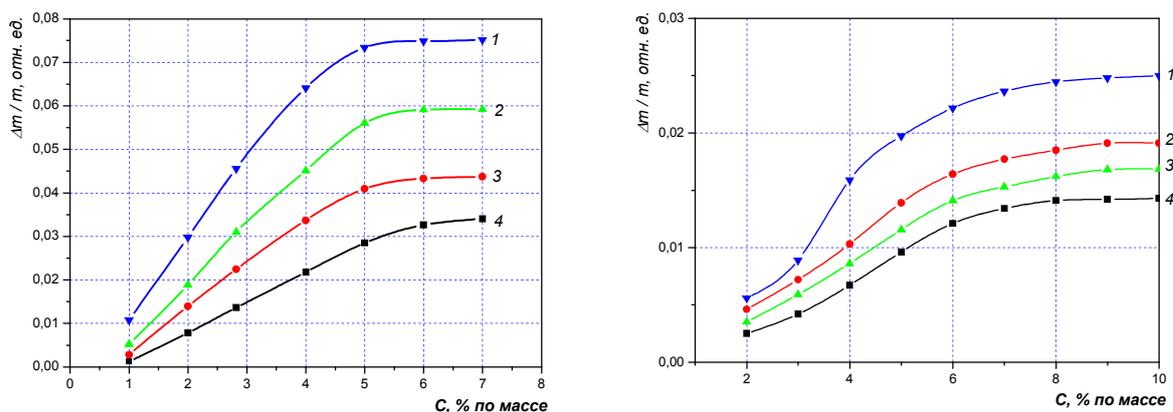
Подобный подход основан на свойственной синтезированным нами силоксановым олигомерам склонности существенно изменять конфигурацию в зависимости от полярности среды [2]. Речь идет о продуктах конденсации низкомолекулярных циклосилоксанов с эфирами кремниевой кислоты, протекающей с раскрытием циклов. Образующийся набор линейных олигомерных молекул содержит как полярные боковые группы ($\equiv\text{Si} - \text{OH}$), так и неполярные ($- \text{C}_6\text{H}_5$, $- \text{CH}_3$, возможно, $- \text{CH} = \text{CH}_2$). В растворе эти линейные молекулы находятся в свернутом состоянии, причем в зависимости от природы растворителя наружу клубка направлены либо полярные группы (в полярной среде), либо неполярные (в неполярной среде).

При этом довольно прочная адсорбция олигомерных молекул на поверхностях монтмориллонита и КНБ протекает преимущественно из неполярных сред. По-видимому, полярный растворитель (в данном случае этиловый спирт) эффективно сольватирует силаноль-

ные функциональные группы, резко снижая их активность, как в процессе адсорбции, так и при химической прививке на поверхность частиц СТМ.

Экспериментальные результаты

Интересно, что при значительном различии химической природы поверхностей частиц монтмориллонита и КНБ закономерности адсорбции синтезированных нами силоксановых олигомеров порошками этих материалов оказались очень близки (рис. 1). Это позволяет предположить, что механизм межфазного взаимодействия в рассматриваемых системах связан не столько с распределением водородных связей между функциональными группами поверхности наполнителя и олигомера (их энергия может существенно различаться для групп $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ поверхности монтмориллонита и $= \text{B} - \text{OH}$ поверхности КНБ) и с Ван-дер-Ваальсовыми силами (их прочность значительно зависит от топологии поверхности, которая различна для монтмориллонита и КНБ), сколько с другим механизмом.



а

б

Рис. 1. Изотермы адсорбции силоксанового олигомера из полярного растворителя (этилового спирта) на порошке монтмориллонита (а) и КВ 100/80 (б). Молекулярная масса силоксанового олигомера: 1 – 1650; 2 – 2280; 3 – 850; 4 – 4420

Интересным фактом является зафиксированное появление сигнала ЭПР при введении порошков монтмориллонита и КНБ в раствор синтезированных нами олигомеров в неполярных растворителях. Это свидетельствует о значительном воздействии процессов переноса электрона с поверхности частиц СТМ на олигомерные молекулы либо наоборот, что сопровождается возникновением радикал-ионных состояний. При использовании полярных сред сигнал ЭПР не фиксируется.

После промывания этиловым спиртом порошков, обработанных силоксановыми олигомерами, был удален олигомер, не вошедший в адсорбционное взаимодействие с поверхностью. На втором этапе порошки, содержащие адсорбированный олигомер, промыли неполярным растворителем (бензолом) для удаления фракции адсорбированных молекул, не установивших прочных химических связей с поверхностью.

Согласно полученным данным как для монтмориллонита, так и для КНБ образуется некоторое количество молекул олигомера, не экстрагируемых растворителем ни при комнатной температуре, ни при нагревании. По-видимому, на этом этапе исследований некорректно говорить о хемосорбции с конкретным механизмом химических реакций прививки молекул олигомера к поверхности СТМ и приписывать определенное строение активным центрам, на которых произошла прививка. Тем не менее, очевидно, что количество прочно закрепленного на поверхности силоксанового олигомера будет мерой прочности адгезионного взаимодействия на межфазной поверхности после завершения структурообразования композита.

Результаты проведенных экспериментов показаны на рис. 1, 2. Общее количество адсорбированных силоксановых олигомеров для порошков монтмориллонита оказалось боль-

шим, чем для порошков КНБ. Для прочно связанных молекул связующего наблюдается аналогичная картина. Другими словами, если говорить о прочном химическом связывании силоксановых макромолекул, поверхность КНБ ведет себя подобно поверхности монтмориллонита. Это коррелирует с данными о прочностных свойствах композитов с различным объемным содержанием порошков наполнителя.

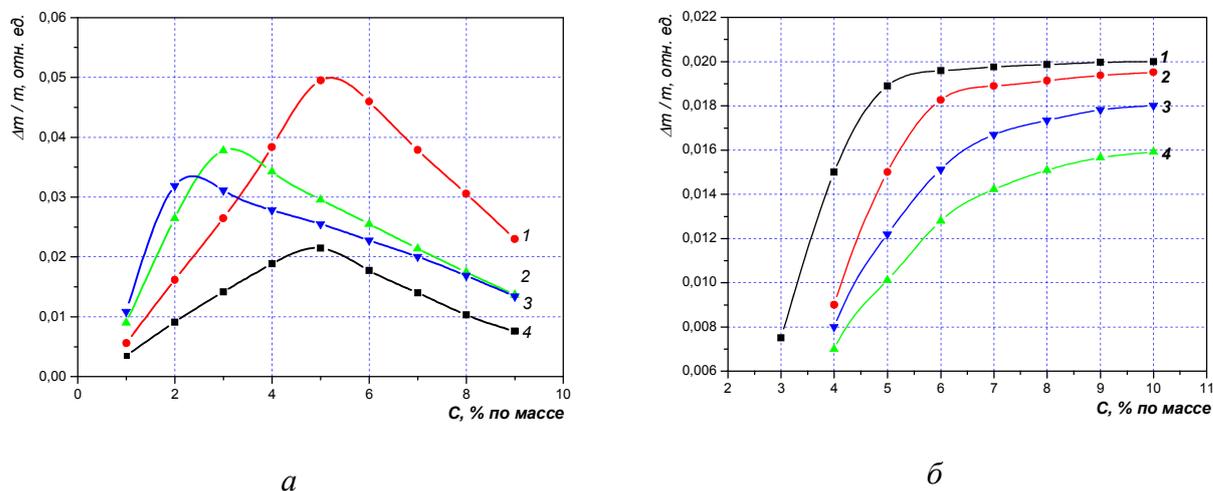


Рис. 2. Изотермы адсорбции силоксанового олигомера из неполярного растворителя (бензола) на порошке монтмориллонита (а) и КВ 100/80 (б). Молекулярная масса силоксанового олигомера: 1 – 1650; 2 – 2280; 3 – 850; 4 – 4420.

В отличие от кривых на рис. 1, согласно которым адсорбция (как обратимая, так и необратимая) силоксановых олигомеров на поверхностях порошков монтмориллонита и КНБ происходит начиная с самых малых используемых в эксперименте концентраций олигомера в растворе, для необратимой адсорбции существует нижний предел концентрации.

Это явление трудно объяснить, если рассматривать “прочную” адсорбцию силоксанового олигомера как процесс конденсации. В случае конденсации каждая реагирующая молекула ведет себя индивидуально и не зависит от наличия “соседей” – других адсорбированных молекул. В данном случае наблюдается ситуация, когда для прочного закрепления молекулы, адсорбированной на поверхности частиц наполнителя, она должна находиться в “ансамбле” других подобных молекул, не все из которых обязательно прочно связываются с поверхностью. Возможно, решающим фактором является характерное время удержания первично адсорбированной функциональной группы силоксана на определенном участке поверхности. Данное явление требует дальнейших исследований.

В целом синтезированные нами силоксановые олигомеры проявляют достаточно высокую адсорбционную способность в контакте с поверхностями порошков монтмориллонита и КНБ. В этом случае активная адсорбция достигается без применения специальных технологических приемов, например нанесения покрытий на поверхности порошков. Возможность усиления адсорбции путем модифицирования или металлизации порошков СТМ также представляет значительный интерес.

Концентрацию прочно закрепленных на поверхности частиц наполнителя макромолекул связующего можно рассматривать как характеристику межфазного взаимодействия [3] в абразивных композитах из СТМ на основе силоксановых полимеров и монтмориллонита. Взаимосвязь рассматриваемой характеристики с эксплуатационными свойствами инструмента была изучена экспериментально (см. таблицу).

Зависимость стойкости шлифовальных кругов при изготовлении сверел из стали Р6М5 от содержания прочно связанного силоксанового полимера на поверхности раздела “наполнитель - связующее”

Концентрация связанного олигомера на порошке монтморрилонита	Концентрация связанного олигомера на порошке кубонита КВ 100/80	Микротвердость композита, МПа, при нагрузке 1,96 Н	Количество изделий, отшлифованных между правками, шт. *
0,035	0,014	1050	6
0,042	0,016	1125	11
0,059	0,019	1246	21
0,073	0,021	1390	38

* В испытаниях были использованы шлифовальные круги 1V1 125×5×6×60°×32 КВ 100/80 100%.

Выводы

Таким образом, для инструментальных композитов из КНБ на основе силоксановых связующих, наполненных монтмориллонитом, подтверждена прямая взаимосвязь между адсорбционным закреплением молекул силоксанового олигомера на частицах наполнителя, с одной стороны, и стойкостью инструмента - с другой. Это открывает качественно новые возможности повышения рабочих характеристик инструмента с использованием физико-химических приемов управления межфазным взаимодействием в композите.

Литература

1. Schmaucks G., Wagner R. and Wersig R. Organosiloxanes with functional groups // Journ. of Organometallic Chemistry. - N 446 (1-2). - 1993. - P. 9-13.
2. Physical nature of complex structural relaxation in polysiloxane – PMpTS: α and α' relaxations / A. Patkowski, J. Gapinski, T. Pakula, G. Meier // Polymer. – 2006. –N 47(20). - P. 7231–7240.
3. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 304 с.

Поступила 23.05.08