

Рис. 4. Гранулометрический состав порошка SiC после размол в течение 45 с

Измерение среднего размера частиц и удельной поверхности частиц порошка SiC свидетельствует о скачкообразном увеличении более чем в 10 раз указанных выше параметров при времени обработки, превышающем 45 с, что доказывает эффективность использования метода высокоинтенсивного размол для получения мелкодисперсных порошков SiC.

Выводы. Размол микропорошка карбида кремния в планетарной мельнице сопровождается трещинообразованием и расколом частиц на несколько частей, что приводит к образованию субмикропорошка двухфракционного состава.

Список литературы: 1. Косолопова Т.Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / [Косолопова Т.Я., Андреева Т.В., Бартицкая Т.С. и др.]. – М.: Metallurgia, 1985. – 224 с. 2. Гутман М.Б. Материалы для электротермических установок: справочное пособие / М.Б. Гутман. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 296 с. 3. Кислый П.С. Карбид бора / [П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарчук, Б.Л. Грабчик]. – Киев: Наукова думка, 1988. – 213 с. 4. Галанов Б.А. Исследование механиче-

ских свойств высокотвердых материалов методом индентирования / [Б.А. Галанов, Ю.В. Мильман, С.И. Чузунова, И.В. Гончаров] // Св. мат. – 1999. – № 3. – С. 25–38.

Поступила в редакцию 20.05.09

УДК 621.921:547.639

А.Н. ЧЕРНЕНКО, ИСМ им. В.М. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОРОШКАМИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА И МОНТМОРИЛЛОНИТА

В статье представлена модель, которая позволяет оценивать эффективную площадь межфазного контакта отвержденного связующего с наполнителями. Экспериментально подтверждено наличие корреляции размерного параметра – доли площади поверхности частиц наполнителя за пределами межфазного контакта – с физико-механическими показателями композита.

The model allowing estimating the effective square of interfacial area of hardened binding with filling compounds is presented. The correlation of a part of surface area of filling compound particles outside the limits of interfacial contact with physical-mechanical properties of a composite is experimentally confirmed.

Направленное регулирование структуры абразивных композиционных материалов на основе порошков синтетического алмаза и полимерных связующих предлагает использование мелкодисперсных порошков наполнителей. Значительный интерес в качестве наполнителя для алмазосодержащих инструментальных композитов представляет слоистый алюмосиликатный минерал – монтмориллонит. Особенности межфазного взаимодействия в наполненных системах, содержащих жидкие мономеры в сочетании с порошками алмаза и монтмориллонита, представляют интерес с точки зрения разработки нового поколения абразивных инструментальных композитов.

Формирование границы раздела порошка наполнителя с жидким мономером нужно рассматривать с учетом реологических факторов, а также тепловых эффектов при формировании контактной поверхности. При постоянстве свойств смачивающей жидкости межфазное взаимодействие поверхности наполнителя с винильным мономером достаточно полно описывается ха-

характеристиками лиофильности системы такими, как смачиваемость при натекании и удельная работа смачивания. Если же контактирующая с поверхностью наполнителя жидкость находится в процессе полимеризации, то характеристики лиофильности становятся переменными величинами.

Для того, чтобы установить зависимость между лиофильностью исходной системы и свойствами отвержденной композиции, была сделана попытка найти простую модель, которая каким-то образом связала бы, например, удельную работу смачивания порошков полимеризующейся жидкостью с кинетикой полимеризации. Рассмотрим тонкую прослойку мономера вблизи поверхности кремнезема. Часть ее толщины приходится на адсорбированные молекулы метилметакрилата. Поскольку подвижность адсорбированных молекул ограничена, процесс полимеризации наиболее эффективно протекает в более удаленных от поверхности слоях мономера. По мере полимеризации уменьшение концентрации мономера в удаленном от поверхности слое компенсируется за счет части молекул адсорбционного слоя, таким образом, существует определенное распределение мономерных молекул между граничными и объемными слоями. При этом активные центры поверхности, освобождающиеся в результате перехода адсорбированных молекул в объем, образуют адгезионную связь с отдельными фрагментами формирующихся макромолекул. При высокой степени наполнения этот анализ можно распространить на весь реакционный объем. Изложенные соображения относятся к случаю, когда смачивание осуществлялось исходным мономером, который затем, после установления равновесия, подвергался отверждению.

Если же рассматривать смачивание адгезивом, находящимся на определенной стадии полимеризации то первоначально субстрат контактирует только с мономером. Растекающаяся капля "подстиляет под себя дорожку" из более подвижных мономерных молекул [1]. Затем, однако, наступает своеобразная релаксация, когда некоторые молекулы мономера десорбируются с поверхности зерна и переходят в энергетически более выгодное положение внутри глобул, образованных макромолекулами. При использовании олигомера с относительно небольшой вязкостью процесс установления равновесия может происходить очень быстро. В этом случае также может существовать постоянное распределение молекул между граничным слоем и объемом. Предположим, что величина удельной работы смачивания прямо пропорциональна количеству мономерных молекул, находящихся в адсорбционном слое. Тогда должна существовать корреляция между суммарной концентрацией в поли-

меризующейся системе и удельной работой смачивания, измеренной капиллярным методом для олигомеров на разных стадиях полимеризации. Конверсия мономера экспериментально определялась путем калориметрического измерения тепла, выделяющегося при полимеризации.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, отражающие зависимость степени конверсии β от времени в виде $1 - \beta = f(t)$

Доля незаполимеризованного полимера, $1 - \beta$ отн. ед.

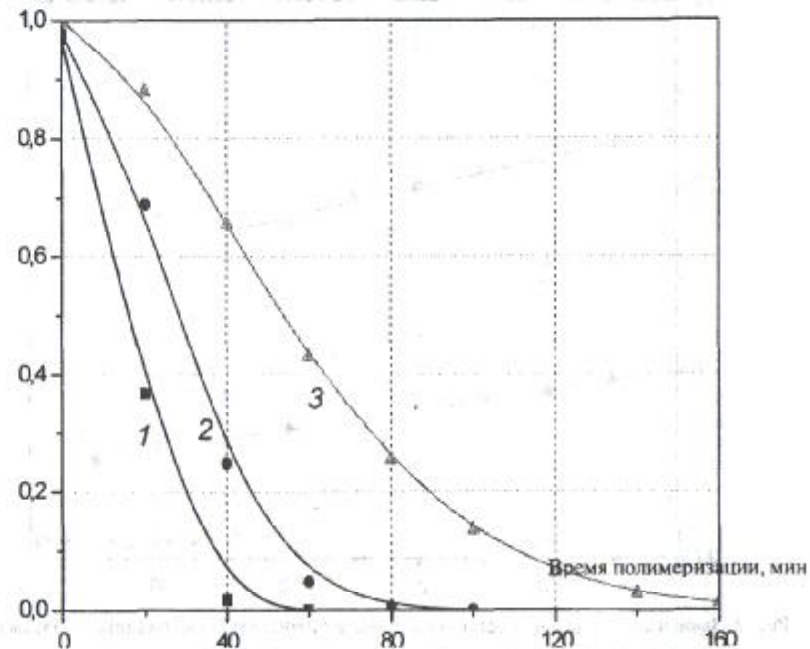


Рис. 1. Временная зависимость степени полимеризации метилметакрилата, наполненного:

- 1 - порошком синтетического алмаза ACM 40/28 (объемная концентрация 50 %);
- 2 - порошком монтмориллонита (объемная концентрация 50 %);
- 3 - порошком монтмориллонита (объемная концентрация 70 %).

К числу факторов, влияющих на кинетику процессов в системе наполненной порошками синтетического алмаза и монтмориллонита, относятся, как и следовало ожидать, температура, концентрация инициатора, величина площади поверхности наполнителя на единицу объема мономера. Кроме того, скорость полимеризации можно регулировать путем модифицирования

поверхности порошка различными аппретами или оксидными покрытиями.

Экспериментальное определение работы смачивания проводилось капиллярным методом. При этом замеры удается сделать только на начальной стадии процесса, так как начиная со времени, соответствующего степени конверсии 15...20 %, резко возрастает вязкость. Соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 2.

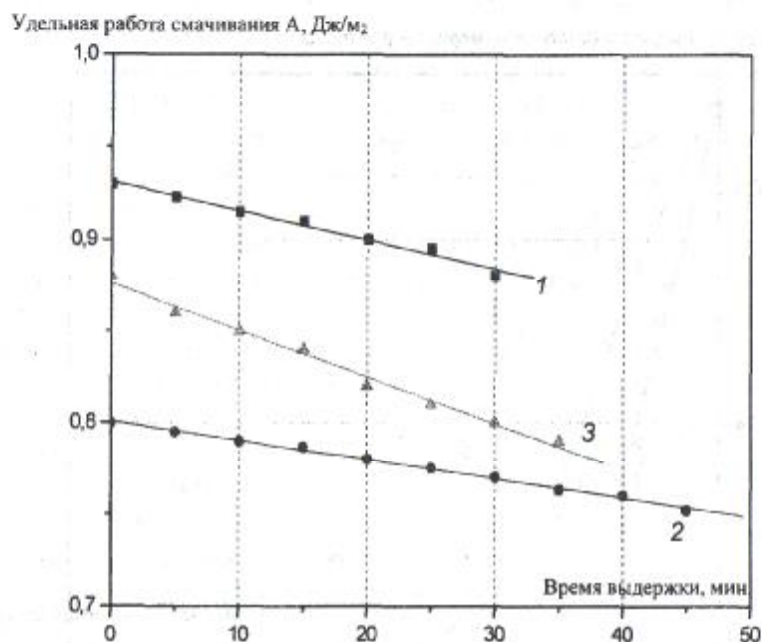


Рис. 2. Зависимость удельной работы смачивания наполнителя метилметакрилатом от времени выдержки системы при температуре полимеризации мономера:

- 1 – порошок синтетического алмаза АСМ 40/28 (объемная концентрация 50 %);
- 2 – порошок монтмориллонита (объемная концентрация 50 %);
- 3 – порошок монтмориллонита (объемная концентрация 70 %)

Изменение степени конверсии в процессе отверждения мономера хорошо описывается кинетическим уравнением $1 - \beta = e^{-kt}$.

Следовательно, если верны изложенные выше соображения, связывающие лиофильность порошков наполнителей с кинетикой полимеризации жидкого мономера, то изменение работы смачивания по ходу процесса должно описываться выражением:

$$A = B \cdot e^{-kt} + C$$

где B и C – постоянные для данных условий полимеризации удельной поверхности и объемной доли наполнителя.

В соответствии с изложенной моделью удельная работа смачивания как функция времени полимеризации смачивающей жидкости монотонно убывает, асимптотически стремясь к некоторому пределу.

Результаты представлены на рис. 3 в виде зависимости:

$$A(t) = B \cdot F(t) + C$$

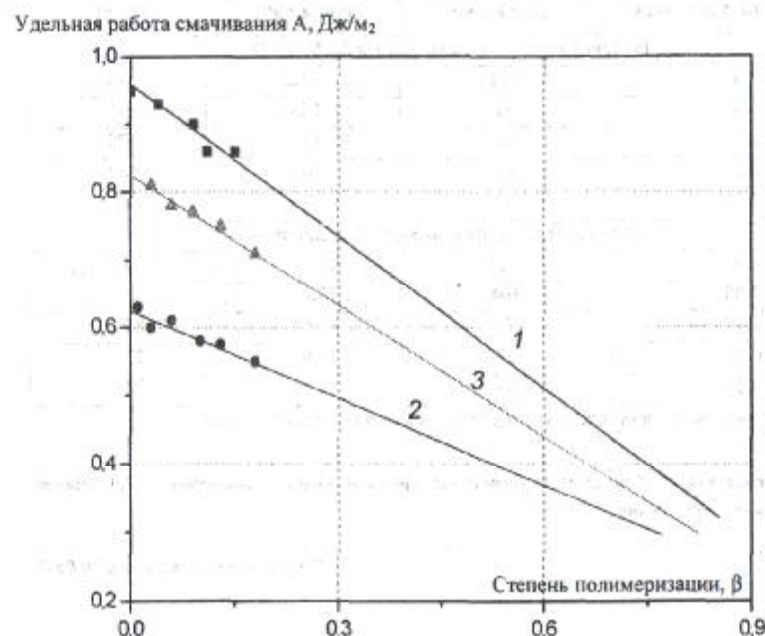


Рис. 3. Зависимость удельной работы смачивания наполнителя метилметакрилатом от степени полимеризации мономера:

- 1 – порошок синтетического алмаза АСМ 40/28 (объемная концентрация 50%);
- 2 – порошок монтмориллонита (объемная концентрация 50%);
- 3 – порошок монтмориллонита (объемная концентрация 70%)

Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – результат экстраполяции

Конечный результат вычислений – постоянная C . Величина соотношения C/A_0 , где A_0 – удельная работа смачивания субстрата мономером, представляет собой долю поверхности порошка наполнителя, остающуюся вне контакта с полимером после полного отверждения системы. Подтверждением этого может служить корреляция величины отношения C/A_0 с различными физико-механическими свойствами композиции.

Результаты анализа приведены в таблице.

Таблица

Влияние реальной площади межфазного контакта на физико-механические свойства композитов

Доля поверхности вне адгезионного контакта	Предел прочности, МПа		Твердость, усл.ед.
	при сжатии	при изгибе	
Наполнитель – порошок алмаза АСМ 40/28			
0,04	131	13,0	83
0,09	91	12,0	75
0,12	65	11,0	70
0,15	60	10,1	62
0,17	57	9,9	61
Наполнитель – порошок монтмориллонита			
0,06	122	14,3	94
0,08	104	13,0	85
0,13	79	12,0	80
0,17	72	10,9	75
0,21	56	10,1	71

В качестве связующего в обоих случаях использовался метилметакрилат.

Список литературы: 1. Вакула В.Л. Физическая химия и адгезия полимеров / В.Л. Вакула, Л.М. Притыкин – М.: Химия, 1984 – 222 с.

Поступила в редакцию 20.05.09

УДК 546.185.732'46:543.226.

Н.М. АНТРАПЦЕВА, докт. хим. наук,
Н.В. ТКАЧЕВА,
А.А. КЛЮГВАНТ, НУБиП Украины, г. Киев

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИФОСФАТОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$

Встановлено послідовність термічних і структурних перетворень, що відбуваються під час термообробки дифосфатів твердого розчину $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0,69$). Конкретизовано склад, інтервали утворення та термічної стабільності продуктів їх часткового і повного зневоднення, що визначають зміну кольорової гами.

The sequence of thermal and structural transformations occurring during heat treatment of diphosphates of solid solution $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0,69$) is established. Composition, intervals of formation and thermal stability of products of their partial and full dehydration change of color scale are concretized.

Введение. Фосфаты кобальта (II) являются перспективными высококачественными термочувствительными пигментами, служат составной частью разнообразных термофосфатных декоративных покрытий [1]. Способность гидратированных фосфатов кобальта(II) изменять свой цвет при определенных температурах является следствием сложных термических и структурных превращений, сопровождающих термообработку кристаллогидратов [2].

В научной литературе имеются сведения о синтезе пигмента кобальта фиолетового темного обжигом $Co_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ при 900 – 1000 °С.

Термическое поведение твердого раствора $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$, содержание кобальта (II) в кристаллической структуре которого возможно изменять в широких пределах $0 < x \leq 0,69$, не изучено.

Цель данной работы – установить состав, интервалы образования и термической стабильности продуктов обезвоживания $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$, определяющих изменение цветовой гаммы при его термообработке.

Экспериментальная часть. Твердый раствор дифосфатов состава $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7 \cdot 6H_2O$ ($0 < x \leq 0,69$) получали взаимодействием смеси водных растворов сульфатов кобальта(II) и магния с раствором калий дифосфата, аналогично описанному в [3]. В качестве основного объекта исследования