

ПОИСК ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МЕЗОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

АГЕЛЬМЕНЕВ М.Е., МУЛДАХМЕТОВ З.М.,
БРАТУХИН С.М., ПОЛИКАРПОВ В.В.

*Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, г.Караганда,
Республика Казахстан
E-mail: maxut@nursat.kz*

SEARCH OF TEMPERATURES OF THE PHASE TRANSITIONS IN MESOGEN SYSTEMS

Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Polikarpov V.V.
*The institute of organic synthesis and chemistry of coal of the Republic of Kazakhstan
Republic of Kazakhstan
E-mail: maxut@nursat.kz*

В работе представлены результаты исследований о возможности использования приближения жидкой фазы при моделировании поведения мезогенных систем.

В работе рассматривается проблема выбора условий моделирования мезогенных систем, обладающих дальней ориентационной упорядоченностью в жидком агрегатном состоянии.

При атомистическом подходе равновесное время моделирования в молекулярной динамике лежит в пределах от 600 пс до $1\div 2$ нс [1]. Имеются исследования при временах и больших указанного интервала, но они посвящены исследованию небольшого количества температурных точек, что не позволяет эффективно предсказывать температуры фазовых переходов. Необходимо отметить, что при этом моделирование совершается с заданием граничных условий путем размещения каждой из молекул в отдельные ячейки.

Однако последнее противоречит реальности исследуемого объекта, находящегося в мезофазе в жидком агрегатном состоянии, когда присутствует только ориентационная упорядоченность, ни о какой пространственной периодической упорядоченности говорить не приходится.

Поэтому в настоящей работе предпринята попытка выяснения особенностей условий моделирования поведения кластеров нематических жидких кристаллов, расположенных в одной ячейке.

Для проведения данной работы был использован известный набор программ GROMACS [2,3], версии 3.3.2 [4], предназначенный для моделирования поведения молекулярных систем при изменении температуры и давления. Теплоты образования центральных молекул кластера рассчитывались с помощью квантовохимического метода MNDO. Распределение молекул по энергии по расстоянию от центра кластера соответствовало суммарной энергии всех молекул, находящихся в данном сегменте. Указанное расстояние соответствует большему радиусу сегмента относительно ранее определенного центра. Это потребовало создания специальной программы. Центр кластера определялся путем нахождения координат молекул, имеющих максимальные и минимальные значения.

Методики создания исходного кластера, проведение эксперимента и анализа полученных результатов описаны в [5,6].

В качестве объектов исследования были нематические жидкие кристаллы с отрицательными значениями диэлектрической анизотропности – модельная молекула 4-метоксибензилиден-4-бутиланилин (температура плавления – 294К, температура просветления – 320К) [7] (МББА) и молекула фенилпропаргилового эфира п-фторфенола (температура плавления –306К, температура просветления – 326К) (ФЭФ)[8].

В настоящей работе проведены исследования поведения кластеров с молекулами, размещенных в одной ячейке при различных временах моделирования – 10 и 850 пс. Молекулы были ориентированы планарно по отношению к подложке. Направление директора соответствовало оси OY, ось OZ была перпендикулярна плоскостям XOY, в которых располагались молекулы. Общий размер кластеров составлял прямоугольник 7x7x8 молекул, при этом одна из крайних плоскостей XOY была выбрана в качестве подложки. Отжигаемые молекулы составляли куб с размерами 7x7x7 молекул относительно подложки. Отжиг кластеров с молекулами МББА проводился при температуре 250 К, а с молекулами ФЭФ – при 300К.

Результаты исследований представлены в таблицах 1-2 и на рис.1.

Таблица 1. Теплоты образования и полные дипольные моменты молекул МББА и ФЭФ, подвергнутых отжигу при различной длительности воздействия.

МББА			ФЭФ		
состояние	$\Delta_f H$, ккал/моль	d, Дебай	состояние	$\Delta_f H$, ккал/моль	d, Дебай
Исходная молекула	31,66882	2,657	Исходная молекула	0,73524	3,568
Молекула - отжиг 10 пс	138,16021	3,348	Молекула - отжиг 10 пс	40,15207	2,891
Молекула - отжиг 850 пс	122,99048	3,157	Молекула - отжиг 850 пс	34,50985	3,335

Таблица 2. Некоторые характеристики кластеров (степень упорядоченности S , информационная энтропия S_{inf} , энергии связи $E_{св}$, коэффициент самодиффузии молекулы, находящейся в центре кластера, подвергнутых отжигу при 10 и 850 пс

молекула\время	10 пс				850 пс			
	S , отн.ед	S_{inf} , отн.ед	$E_{св}$, кДж/моль	k , нм ² / с	S , отн.ед	S_{inf} , отн.ед	$E_{св}$, кДж/моль	k , нм ² / с
МББА	0,22	4,52	41329	2	0,02	4,58	44378	26
ФЭФ	0,40	4,51	34343	16	0,00	4,59	37079	2

Как видно из таблицы 1, в результате отжига при температуре, соответствующей кристаллическому состоянию, происходит изменение геометрии исходных молекул. Это проявляется в изменении теплоты образования и дипольного момента молекул, что подтверждает важность учета межмолекулярного взаимодействия при исследовании физико-химических свойств мезогенных соединений. Увеличение времени отжига приводит к росту значений дипольного момента, сдвигая его к значениям исходной молекулы. Теплоты образования в случае отжигов имеют сравнимые значения, разница между ними достигает 15 – 6 ккал/моль. Полученная разница между значениями теплоты образования для 10 и 850 пс сравнима с различием в теплоте образований конформаций органических соединений. Можно утверждать, что точное задание внутренних характеристик, в частности торсионных

углов, длин связей, зарядового состояния, является определяющим при проведении компьютерного моделирования кластера, молекулы которого располагаются в одной ячейке.

Были получены зависимости радиального распределения молекул по теплоте образования $H(R)$ и их усредненных значений $H_{cp}(R)$. Эти значения теплоты образования определялись с помощью программы GROMACS.

Из радиального распределения молекул $H(R)$ было установлено, что увеличение времени отжига приводит к смещению пика кривой к центру, при этом происходит появление молекул на более отдаленных расстояниях от центра. Такое поведение проявляется для кластеров, содержащих МББА и ФЭФ, что свидетельствует об общих тенденциях при таких условиях моделирования.

Было обнаружено из кривых $H_{cp}(R)$, что эти величины практически не меняются во всем кластере, за исключением края кластеров. Это позволяет говорить о том, что условия моделирования близки к равновесным условиям в основной части кластера без учета граничной области.

Что касается степени упорядоченности, то значения их катастрофически уменьшаются (см. таблица 2) для кластеров с молекулами МББА и ФЭФ. Эти изменения согласуются с наблюдаемыми значениями информационной энтропии (таблица 2). Очевидно, моделирование подобных систем при больших временах теряет всякий смысл. При 850 пс возрастает величина энергии связи, которая определяется разницей между суммой энергий образования отдельных молекул и энергией всего кластера. Это связано, по-видимому, с расширением объема кластера, которое приводит к увеличению средней энергии для молекул находящихся на периферии кластера. Это хорошо наблюдается в случае кластера с молекулой ФЭФ. Одной из причин различия в значениях коэффициента самодиффузии молекулы, находящейся в центре кластера, может быть разница в полярности исследуемых молекул, что изменяет характер межмолекулярного взаимодействия.

При больших временах практически исчезает ориентационная упорядоченность (см. таблица 2), хотя температуры отжига, использованные в представленных экспериментах, соответствуют кристаллическим состояниям МББА [7] и ФЭФ [8]. В тоже время проведение эксперимента учитывает только известные потенциалы межмолекулярного взаимодействия и жидкое агрегатное состояние. Легко реализуется расширение объема кластера, наблюдаемое экспериментально при таких воздействиях на систему [9]. Практическое исчезновение упорядоченности при больших временах моделирования, означает, что возможный потенциал межмолекулярного взаимодействия, ответственного за существование дальней ориентационной упорядоченности в нематических жидких кристаллах, по-видимому, будет потенциалом притяжения. Результаты компьютерного моделирования показывают, что кривые температурных зависимостей степени упорядоченности, информационной энтропии, объема ячейки, содержащей исследуемый кластер, функции распределения пар молекул имеют характерные точки перегиба, соответствующие областям температур фазовых переходов, определенным экспериментально [5-8]. Время моделирования при таком эксперименте должно определяться выбранной методикой нагрева системы [4]. Одним из способов уменьшения влияния граничных условий является увеличение количества исследуемых молекул. Это приводит к усилению кооперативных эффектов.

Используя данный подход нами были проведены исследования по определению температур фазовых переходов гипотетического соединения – п-нитро-фенилпропаргилового эфира фенола, который, как показали результаты квантовохимического расчета [10], должен обладать более высокой мезогенностью по сравнению с изученными нами арилпропаргиловыми эфирами фенолов.

Кластер имел размер 13x13x18 молекул. Отжиги проводились последовательные. Поиск проводился путем выбора температурных точек, между ближайшими которыми был выбран интервал в 5^0 . Начальная температура была выбрана в области комнатной из соображения близости структуры молекулы структурам молекул, ранее исследованных.

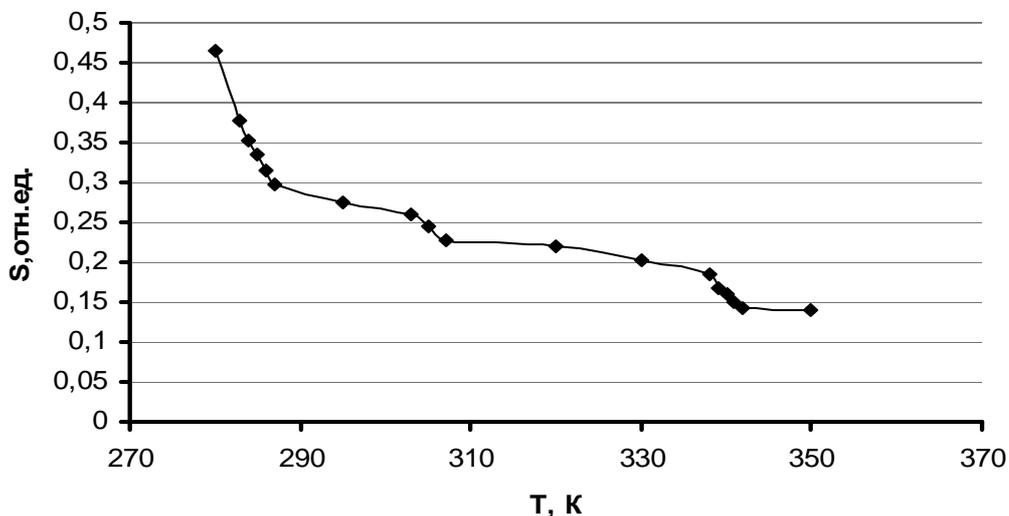


Рисунок 1 – Температурная зависимость степени упорядоченности п-нитро-фенилпропаргилового эфира фенола

Как видно на рис.1, возможные значения температуры плавления этого соединения лежит в области 283 К, просветления – 338 К. Обнаружена также смектическая фаза, наступающая после плавления, исчезающая в области температуры 303 К. Такие хорошие показатели во многом обусловлены совпадением направления дипольного момента молекулы с его продольной осью

Таким образом, при моделировании мезогенных систем приближение жидкого агрегатного состояния оказывается действенным при определении температур фазовых переходов, что показано в [5-6].

Список использованной литературы

1. Berardi R., Muccioli L., and Zannoni C. Can Nematic //ChemPhysChem., 2004. № 5. p. 104-111.
2. Berendsen H. J. C., van der Spoel D., van Drunen R. //Comp. Phys. Comm.,1995. Vol. 91. p. 43–56.
3. Lindahl E., Hess B., van der Spoel D. //J. Mol. Mod. 2001., Vol. 7. p. 306–317.
4. Van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A. R., Apol E., Meulenhoff P. J., Tieleman D. P., Sijbers A. L. T. M., Feenstra K. A., van Drunen R. and Berendsen H. J. C. Gromacs //www. gromacs.org.
5. М.Е.Агельменев, З.М.Мулдахметов, С.М.Братухин, В.Г.Пак, В.В.Поликарпов, О.А.Яковлева //Жур. физ.хим., 2008. Т.82, №5. с.902-907.
6. Agelmenev M.E., Muldakhmetov Z.M., Bratukhin S.M., Pak V.G., Polikarpov V.V., Yakovleva O.A. //Mol. Cryst. . Liq. Cryst., 2008.Vol. 494. p. 339–352.
7. А. С.Сонин Введение в физику жидких кристаллов. М.: Наука, 1983,320 с.
8. Агельменев М.Е., Бажиков К.Т., Мулдахметов З.М., Сизых М.Ю. //Ж. физ. хим., 2002. Т. 76, № 10. с. 1891-1893.

9. K. M. Aoki, M. Yoneya, and H. Yokoyama// Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2004.Vol.413.p. 109–116.
10. Агельменев М.Е. //Известия НАН РК. сер.хим., 2002. №5. с.35-38.

31УДК 541.64+678

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
СТИРИЛДИМОРФОЛИЛФОСФОНАТА С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ**

Смаилов Д.К., Тажбаев Е.М.

*Карагандинский Государственный Университет им. Е.А.Букетова
Университетская.,28, Химический факультет, 100028, г.Караганда,
Республика Казахстан
daulet_smailov@mail.ru*

**FEATURES OF RADICAL COPOLYMERIZATION OF
STIRILDIMORPHOLILPHOSPHONATE WITH N-VINILPIRROLIDONE**

Smailov D.K., Tazhbaev E.M.

*Karaganda State University named after E.A. Buketov
University.,28,Chemical faculty, 100028, Karaganda, Republic of Kazakhstan
daulet_smailov@mail.ru*

В настоящей работе исследована радикальная сополимеризация стирилдиморфолилфосфоната с N-винилпирролидоном. В качестве растворителей использовался бензол. Рассчитаны константы сополимеризации, определены факторы активности Алфрея и Прайса, а так же вероятности образования различных структур в исследуемых сополимерах по уравнению Уолла и Медведева.

Все более жесткие требования, предъявляемые к современным полимерным материалам, заставляют изыскивать новые технологические решения для получения полимеров с заданными свойствами: устойчивость к истиранию, горению, действию различных активных сред и т.д. Одним из наиболее продуктивных методов получения таких полимеров является введение в их структуру веществ, содержащих спектр необходимых характеристик. В этой связи использование элементарноорганических соединений в технологии высокомолекулярных соединений становится весьма актуальным [1].

Одним из ярких представителей данного класса являются фосфорорганические соединения. Их широкое использование продиктовано исключительными свойствами: огнестойкость (вплоть до самозатухания), устойчивость к механическому воздействию и т.д. Основным препятствием на пути к использованию фосфорорганических соединений в процессах сополимеризации является слабая изученность их свойств [2-3].

В этой связи нам было интересно изучить поведение производного стирилфосфоновой кислоты – стирилдиморфолилфосфоната в реакции радикальной полимеризации. Стирилдиморфолилфосфонат был получен на кафедре органической химии и полимеров Карагандинского государственного университета им. Е.А. Букетова. В состав молекул исследуемых фосфонатов входят различные функциональные группы, что позволяет ожидать от них проявления особых свойств.

Систематические и более глубокие исследования кинетики и механизма радикальной сополимеризации производных стирилфосфоновой кислоты имеют не только практическое значение, но и позволяют создать определенные теоретические представления в этой области. Это в свою очередь может помочь в дальнейшем не только предугадывать действие тех или иных факторов на свойства полимера, но и

синтезировать полимеры с заданными свойствами. Поэтому представлялось интересным исследовать особенности полимеризационного поведения стирилдиморфолилфосфоната (СДМФ), определить кинетические параметры процесса при различных условиях.

В настоящей работе исследована радикальная сополимеризация стирилдиморфолилфосфоната (СДМФ) с N – винилпирролидоном (N-ВП).

Стирилдиморфолилфосфонат(СДМФ) был получен по методике [4].

Выбор в качестве второго сомономера N-ВП обусловлен тем, что он довольно хорошо изучен в реакциях радикальной сополимеризации, что позволяет с достаточной степенью достоверности оценить реакционную способность стирилдиморфолилфосфоната и установить его местонахождение в ряду активности мономеров. Кроме этого, указанный мономер доступен и широко применяется в промышленности, медицине, фармацевтической индустрии, в тоже время N-ВП обладает комплексом ценных медико-биологических свойств, а его гомополимер (поливинилпирролидон) широко используется в медицине как дезинтоксикаторы [5].

Радикальную сополимеризацию стирилдиморфолилфосфоната с N-ВП проводили в присутствии инициатора динитрил – азобисизомасляной кислоты (ДАК = 8 моль/м³) при T = 333К в растворе при низких степенях превращения [6-9]. Экспериментальные данные сополимеризации СДМФ с N-ВП представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сополимеризация СДМФ (M₁) N-винилпирролидоном (M₂) в бензоле.
[ДАК] = 8 моль/м³, T= 338К.

Исходное соотношение мономеров, моль %.		Содержание фосфора, углерода* в сополимере,%		Состав сополимера, моль%.		Конверсия, %.	$\nu \cdot 10^3$, моль/м ³ ·с	[η], м ³ /кг
M ₁	M ₂	P	C	m ₁	m ₂			
СДМФ – N-ВП								
10	90	2.1	64.2	8	92	14,76	1,0069	1,43
25	75	3.8	62.7	18.5	81.5	13,12	0,4173	2,12
50	50	6.2	61.4	39.5	60.5	10,44	0,3014	12,5
75	25	7.9	60.6	61	39	8,697	0,2346	16,7
90	10	8.7	58.1	76	24	5,117	0,2006	18,6

Представленные табличные данные указывают на то, что состав сополимера существенно зависит от природы сомономера и исходного соотношения мономеров. Это также наглядно иллюстрируется диаграммой состава (Рисунок 1).

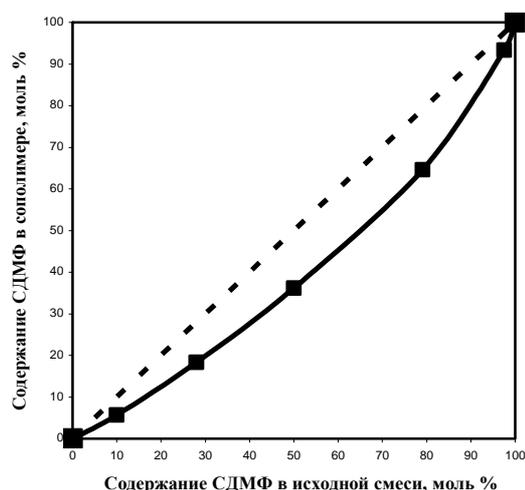


Рисунок 1. Кривая состава сополимера СДМФ с N-винилпирролидоном

Из диаграммы состава видно, что сополимер СДМФ : N-ВП при любом исходном соотношении мономеров обогащен звеньями второго сомономера.

При сополимеризации СДМФ с N-ВП кривая состава лежит ниже линии азеотропа, это обусловлено тем, что на всём участке кривой содержание в сополимере стирилдиморфоллилфосфоната монотонно увеличивается с повышением его концентрации в исходной мономерной смеси, но образующийся сополимер преимущественно обогащён звеньями N-ВП при любом исходном соотношении мономеров, вплоть до содержания в смеси 100 моль % СДМФ. В тоже время идеального чередования соответственно не наблюдается.

Эти рассуждения удовлетворительно согласуются с расчётными данными полученными по уравнению Уолла – Медведева, которое позволяет найти вероятности образования структур сополимеров (Таблица 2).

Таблица 2. Вероятности (f) образования различных структур сополимеров СДМФ (M_1) с N-винилпирролидоном (M_2).

Исходное соотношение мономеров, мол.%		$f_{M_1-M_1}$	$f_{M_1-M_2}=f_{M_2-M_1}$	$f_{M_2-M_2}$	L_{M_1}	L_{M_2}
M_1	M_2					
1	2	3	4	5	6	7
СДМФ - N-ВП						
10	90	0,003	0,091	0,817	1,4	18,2
25	75	0,017	0,196	0,692	2,1	14,1
50	50	0,092	0,303	0,326	4,4	10,6
75	25	0,278	0,312	0,103	8,7	5,33
90	10	0,561	0,207	0,023	10,1	3,11

Из расчётных данных видно, что в сополимере СДМФ-N-ВП при насыщении исходной смеси первым сомономером наблюдается определенная вероятность образования структуры -СДМФ-СДМФ-, в то время как с повышением в исходной мономерной смеси сомономера N-ВП, наблюдается большая вероятность образования структур -N-ВП-N-ВП-. Расчитанные вероятности образования структур $-M_1 - M_2$, $M_2 - M_1$ - имеют приблизительно близкие значения, что говорит о возможности образования чередующихся структур в сополимере. При снижении мольной доли в исходной мономерной смеси СДМФ вероятность образования чередующихся звеньев снижается, и средняя длина звеньев СДМФ не достигает восьми, т.к.

макрорадикал оканчивающийся СДМФ проявляет относительно малую активность к «своему» мономеру и большую активность соответственно к «чужому».

С целью количественной оценки реакционной способности СДМФ в реакциях радикальной сополимеризации по уравнению Майо-Льюиса рассчитаны константы сополимеризации (таблица 3)

Таблица 3. Константы и параметры сополимеризации СДМФ (M_1) с N- винилпирролидоном (M_2).

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1	Q_2	e_2
N-ВП	0,66	1,47	0,98	1,50	0,68	0,05	-0,55	0,14	-1,14

Для исследуемой системы r_1 меньше единицы. Следовательно макрорадикал оканчивающийся звеном стирилдиморфолилфосфоната (СДМФ) легче взаимодействует с „чужим” мономером или радикалом (N-ВП), в то время как макрорадикал оканчивающийся звеном второго сомономера (N-ВП) значительно легче реагирует со своим (N-ВП) ($r_2 > 1$).

Низкая реакционная способность радикалов СДМФ при взаимодействии со своим мономером или радикалом обусловлена, по видимому, серьёзными стерическими затруднениями. Винильная группа в молекуле СДМФ с одной стороны экранирована бензольным кольцом, а с другой двумя морфолиновыми кольцами. Таким образом, только определённое расположение молекул стирилдиморфолилфосфоната позволит её атаковать макрорадикалу.

Для этой системы произведение констант сополимеризации r_1 и r_2 меньше одного, что указывает на незначительную возможность чередования структур в сополимере СДМФ-N-ВП.

Значение $1/r_1$ больше одного и составляет 1,50, в то же время значение $1/r_2$ намного меньше одного и составляет 0,68. Это указывает и так же подтверждает то, что макрорадикал оканчивающийся звеном стирилдиморфолилфосфоната (СДМФ) проявляет большую активность к „чужому” мономеру N-винилпирролидона, в то время как макрорадикал оканчивающийся звеном второго сомономера (N-ВП) так же значительно легче реагирует со своим (N-ВП)

Это, по видимому, обусловлено диаметральной однородностью зарядов на двойной связи стирилдиморфолилфосфоната и N-ВП о чём свидетельствуют рассчитанные значения факторов активности (Q) и полярности (e) Алфрея – Прайса.

Для получения более полного представления о поведении СДМФ в процесса радикальной сополимеризации с N-винилпирролидоном нами была изучена кинетика данного процесса. Графические зависимости скорости сополимеризации представлены на рисунке 2.

Кинетика радикальной сополимеризации была проведена без индукционного периода. Как видно из графиков увеличение мольной доли СДМФ в исходной смеси снижает общую скорость процесса (Таблица 2). При сопоставлении общей скорости сополимеризации можно заметить, что максимальная скорость наблюдается при соотношении 10:90 моль, %, в то время как при соотношении 90:10 скорость имеет минимальное значение, что обусловлено высокой реакционной способностью и активностью N-винилпирролидона и малой реакционной способностью сомономера и активностью СДМФ.

P, %

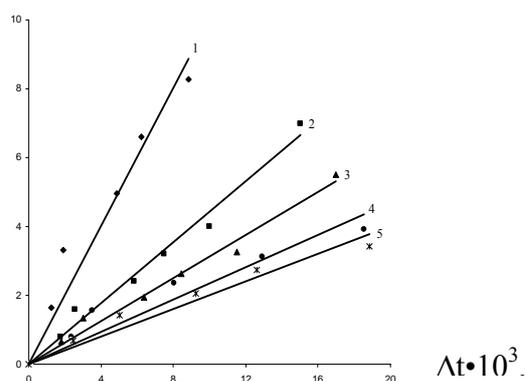


Рисунок 2. Кинетика сополимеризации СДФ:N-ВП в бензоле, $[ДАК] = 8 \text{ моль/м}^3$, $T = 333\text{К}$, $\Sigma[M_1 + M_2] = 1,0 \text{ кмоль/м}^3$. СДФ- N-ВП: 1-10:90, 2-25:75, 3-50:50, 4-75:25, 5-90:10

Вероятно, это связано со стерическими затруднениями вызванными наличием у СДФ двух больших заместителей в виде атомов морфолина, который экранирует двойную связь.

Так же на скорость сополимеризации и вхождения сомономеров в сополимер определяется стабильностью образующихся радикалов. Очевидно, стабильность радикала N-ВП имеет большее значения, чем и можно объяснить образование насыщенного звеньями сомомера N-винилпирролидона в сополимере. СДФ проявляет меньшую относительную активность нежели N-ВП, но свой вклад опять же вносит стерический фактор. Стабильности и активност N-ВП резко отличаются от стабильности СДФ, что окончательно невелирует долю СДФ в образующемся сополимере.

Таким образом, нами в сравнении с широко используемым и хорошо изученным N-винилпирролидоном показана возможность использования в реакциях радикальной сополимеризации нового фосфорорганического мономера СДФ. Введение его в полимеризационную смесь снижает общую скорость реакции, при чем зависимость скорости процесса от доли СДФ в смеси является обратно пропорциональной. Состав полученных сополимеров существенно зависит от состава исходной смеси. Рассчитанные вероятности образования различных структур и константы сополимеризации для сополимера СДФ-N-ВП указывают на незначительную возможность образования в сополимере чередующимися звеньев при достаточной мольной доли СДФ в исходной смеси.

Список использованной литературы:

1. Шулындин С. В., Левин Я. А., Иванов Б. Е. Сополимеризация фосфорсодержащих мономеров.//Успехи химии, 1981. – т. 50.- № 9. – С. 126 – 138.
2. Lomakin S. M., Zaikov G. F. Modern Polymer Flame Retardany. Utrecht; Boston: VSP Int. Sci. Publ., 2003. – P. 134 – 147.
3. Русанов А. Л., Комарова Л. Т. Синтез гетероцепных и циклоцепных конденсационных полимеров в новых реакционных средах. //Высокомогл. соед., серия Б. – 2005. – т. 47. - № 10. – С. 1899 – 1920.
4. Фомин В. Н. Синтез и модификация ряда производных стирилфосфоновой кислоты: Дисс... канд. хим. наук. – Караганда, 2002. – 177 с.
5. Сидельский Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука,1970. 150 с.
6. Буркеев М.Ж., Сугралина Л.М., Тажбаев Е.М., Искакова Ж.Б. Кинетика радикальной полимеризации стирилдихлофосфоната.//Вестник КарГУ. Серия хим., 2007.- Т.47.-№3.- С. 36-39.

7. Смаилов Д.К., Искакова Ж.Б., Тажбаев Е.М., Радикальная сополимеризация стирилдиморфолилфосфоната со стиролом в различных растворителях.// Химический журнал Казахстана.-2008. Специальный выпуск.– № 2(12). – С. 98-102.
8. Смаилов Д.К., Фомин В.Н., Тажбаев Е.М. и др., Особенности радикальной полимеризации стирилдиморфолилфосфоната.//Вестник КарГУ. Серия химия., 2008. – № 2(50). – С. 35-38.
9. Смаилов Д.К., Фомин В.Н., Тажбаев Е.М. и др., Исследование сополимеризации некоторых производных стирилфосфоновой кислоты с N-винилпирролидоном.//Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. химическая. – 2008.

УДК 621.891

ПОСТРОЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ СХЕМЫ ИЗНОСА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗНОГО ПОКРЫТИЯ НАНЕСЕННОГО СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОНАТИРАНИЯ

Мурзакулов К.Е.

Сулюктинский гуманитарно-экономический институт Баткенского государственного университета, Сулюкта, Кыргызская Республика.

[E-mail:kurban-50@mail.ru](mailto:kurban-50@mail.ru)

UDK 621.891

BUILDING of the FUNCTIONAL SCHEME of the WEAR-OUT of the ELECTROLYTIC IRON COVERING INFLICTED by WAY ELEKTRONATIRANIYA

Murzakulov K.E.

Sulyuktinskiy humanitarian-economic institute Batkenskogo state university, Sulyukta, Kyrgyzskaya Republic

[E-mail:kurban-50@mail.ru](mailto:kurban-50@mail.ru)

Бул макалада нормалдуу механохимиялык тамтыгы чыккан жешилъялёр бир-бири менен байланышкан жана туруктуу ёз ара аракеттенишкен, бир эле убакта сьръльънън беттеринин тьрдъь точкаларында иреттъь пайда болгон физика-химиялык кубулуштардын комплексинин мыйзам ченемдик тьръндё, ошондой эле электролиттелген темирдин катмарынын жьктёлъь факторлорунан, чёйрёдён кёз каранды болгон функциялык схемасы катары берилген.

В статье рассматриваются закономерности нормального механохимического износа в виде комплекса физико-химических явлений между собой связанных и постоянно взаимодействующих, одновременно происходящие в различных точках поверхности трения в определенной последовательности и представлены как функциональной схемы износа покрытия электролитического железа в зависимости от факторов нагружения и среды.

Regularities normal wear-out are considered In article in the manner of complex physico-chemical phenomenas between itself bound and constantly interacting, simultaneously occurring in different point of the surfaces of friction in determind to sequences and are presented as functional scheme of the wear-out of the covering electrolytic ferric depending on factor of the load and ambiances

Результаты экспериментальных работ и построение зависимости износа покрытия электролитического железа (далее ЭЖ) от факторов

нагрузки и среды позволяют сделать вывод, что основные закономерности об износе, предложенные [1] могут быть применены для построения модели механо-химического изнашивания деталей, восстановленных электронатирированием железа. В процессе трения наблюдается зарождение, работа и разрушение вторичных структур (далее ВС) представляющий собой замкнутый процесс, при этом условия нормальный механохимический износ можно представить в виде комплекса физико - химических явлений между собой связанных и постоянно взаимодействующих. Эти явления, происходящие одновременно в различных точках поверхности трения, имеют определенную последовательность и могут быть представлены как фазы процесса. В общем случае механохимический износ при трении скольжения имеет следующие фазы:

- пластическое и упругое деформирование контактируемых слоев;
- активация этих слоев;
- реакция среды и генезис вторичных структур;
- рост вторичных структур;
- перемещение вторичных структур по поверхности трения;
- разрушения вторичных структур;

Комплексное представление об активации поверхностных слоев дано в [2,3]. Активация объясняется неравновесным энергетическим состоянием структуры металлов в результате упруго-пластической деформации. Любая деформация металлов и сплавов сопровождается образованием дефектов кристаллической решетки и может характеризоваться степенью их взаимодействия [4]. Такое состояние способствует развитию адсорбционной и диффузионной активности, протеканию химических реакций и поверхностного микроэлектролиза. Физико – химические процессы, сопровождающие деформацию поверхности ЭЖ отличаются от процессов деформации стали. Осадки катодного отложения железа, которые получают при восстановлении деталей в условиях ремонтного производства, имеют достаточно высокую твердость и трещиноватость. Это объясняется особенностью кристаллизации и включениями водорода. Поглощения металлами водорода способствует развитию явления «водородной хрупкости», которое в покрытиях ЭЖ создает внутренние напряжения с образованием на поверхности сетки трещин [5,6]. Доказано, что поверхностное пластическое деформирование положительно сказывается на улучшении пластических свойств покрытия ЭЖ, что связывается с уменьшением содержания водорода в объеме металла. Полученные результаты микроструктурного анализа литературные данные позволяют считать, что одновременно с началом упруго-пластической деформации происходит разупрочнение поверхностного слоя, которое способствует повышению пластичности. В свою очередь развитие пластической деформации повышает выделение водорода. Таким образом, пластическая деформация и десорбция водорода с последующим

разупрочнением являются единым, взаимосвязанным процессом. Следовательно, покрытие ЭЖ будучи в исходном состоянии достаточно хрупким материалом с твердостью $H_{\mu}^{20} = 3,8..4,5$ ГПа, в процессе трения изменяет твердость до $H_{\mu}^{20} = 2,0.. 2,2$ ГПа и обладает свойствами вязкого материала. Отдельные участки поверхности трения удлиняются на десятые доли миллиметра. Высокий термодинамический потенциал поверхностного слоя повышает его физико-химическую активность с контактирующей средой, которая может быть в виде газовой или жидкостной смазки, в виде твердой среды контртела или комбинацией этих сред. Следствием взаимодействия активированного слоя электролитического железа со средой является пассивация т.е. процесс образования новых структур, которые называют вторичными. Пассивация поверхности в случае трения без смазки происходит взаимодействием активированного слоя с окружающей средой и материалом контртела. При трении электролитического железа со сталью или чугуном кислород воздуха оказывает решающее влияние в пассивации. По этой причине ВС представляют собой оксиды железа. При трении покрытия ЭЖ по бронзе, пассивация выражается в образовании ВС состоящих из механической смеси продуктов переноса бронзы и продуктов износа покрытия ЭЖ. Образовавшиеся структуры в виде пленки предохраняют покрытие ЭЖ от прямого контакта с контртелом, в результате чего снижается износ [7]. В средах с нейтральной смазкой (вазелиновое масло) изнашивания покрытия ЭЖ происходит аналогично изнашиванию без смазки, т.е. на поверхности трения электролитического железа имеет место упруго-пластическая деформация контактируемого слоя, снижения твердости подповерхностного слоя и образование ВС. Таким образом, реализуются фазы механохимического изнашивания.

Поверхностно – активные вещества (вазелиновое масло с присадкой 0,2% олеиновой кислоты) сдерживают развитие упруго-пластической деформации, т.е. не создают предпосылок к активации материала поверхности трения. Материал входит контакт с контртелом не в активированном состоянии, а в исходном и с применением ПАВ изменения твердости практически нет. Предлагаемое суждение подтверждается экспериментами с использованием в качестве среды моторного масла М8-Б. Данное масло является базовым маслом и имеет в своем составе жирные кислоты в количестве до 0,01%. Этого достаточно, чтобы активизировать поверхность трения и устранить схватывание [8]. Вывод о том, что упруго-пластическая деформация является основной предпосылкой для активации поверхности покрытия ЭЖ сомнений не вызывает. Деформация поверхностного слоя покрытия ЭЖ сопровождается диффузией водорода из подповерхностных слоев и десорбцией с поверхности трения. Роль водорода в зоне трения и его влияние могут быть различны. [9] Присутствие водорода на поверхности трения позволяет утверждать о наличии в точках контакта покрытия ЭЖ с контртелом восстановительной

среды. Таким образом, логично объясняется большое содержание закиси железа FeO во ВС.

Выделяясь в зоне трения, водород является не только восстановителем. Исследуя влияние водорода на скорость роста пленки окисла, в работе доказывалось, что водород ускоряет диффузию ионов в окисле, улучшает условия роста окисленной пленки. При достижении определенной критической толщины пленка под действием водорода растрескивается. Разрушение ВС является составной фазой процесса изнашивания. Упруго-пластическая деформация приводит к значительному накоплению потенциальной энергии контактируемых слоев. Часть этой энергии передается нижележащим объемам металла. Различный уровень накопления потенциальной энергии является следствием различной степени деформации, когда между слоями возникает несоответствие дислокационных систем, приводящее к отслаиванию. Покрытие ЭЖ по своей природе трещиноватое и образующиеся пленки в зоне трещин имеют ослабленную связь. Разрушения описанного вида являются преобладающими. Одновременно с приведенным процессом, происходит разрушение за счет химического воздействия. Как следует из эксперимента с поверхностно-активной смазкой и микроструктурного анализа этих образцов на поверхности трения не обнаруживается ВС и изнашивание происходит за счет интенсивного разрушения слоя покрытия ЭЖ. Изнашивание с присадкой в смазку ПАВ происходит без признаков скольжения - либо значительной пластической деформации. Электролитическое железо в процессе кристаллизации приобретает значительное количество дефектов кристаллической решетки, что является причиной развития трещин [4]. Подобные материалы имеют в своей основе очаги активации у вершин трещин и химическое разрушение в активной среде может конкурировать с механическим. На основании вышесказанного процесс износа покрытия ЭЖ может быть представлен в виде структурной схемы, которая изображена ниже:





Последовательность элементов в структурной схеме не исключает явлений, которые имеют место при износе стали. Отличительным элементом схемы является десорбция водорода. В этой части процесса роль водорода положительная, так как способствует процессу активации. Это явление может быть названо химической активацией при износе. Вероятно это явление присуще многим гальваническим покрытиям. Вторая положительная роль водорода заключается в пассивирующем действии, которое способствует росту ВС на поверхности трения. Одновременно являясь восстановителем, водород H_2 экранирует поверхность, обеспечивая образование пассивной пленки с преобладанием окисла FeO закиси железа. Отрицательное влияние водорода на износ покрытия ЭЖ заключается в его воздействии на пассивированную поверхность, т.е. на ВС, как ПАВ. В этом случае H_2 водород способствует повышенному диспергированию поверхности трения. Обратной связи $-T_1$ и $+T_2$ изображают влияние пленок на ослабление процесса активации и вскрытие ювенальных поверхностей при разрушении ВС с одновременным развитием пластической деформации. Анализ литературных данных, использование основных положений фундаментальных наук и выполненные в настоящей работе исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Впервые процесс электролитического железного покрытия электронатиранием рассмотрен систематически во взаимосвязи с

явлениями которые происходят в зоне фрикционного контакта, видами изнашивания и механического разрушения поверхности трения.

2. Установлено, что минимальный износ электролитического железа полученного электронатирием обусловлен физико-механическими свойствами покрытия, режимами нагружения и свойствами среды.

3. Доказано, что процессе деформации контактируемых слоев наблюдается десорбция водорода, приводящая к снижению твердости, развитию упруго-пластической деформации, активации поверхности трения и образованию вторичных структур.

4. Предлагается модель взаимосвязи процессов нормального механо-химического изнашивания электролитического железного покрытия с выделением роли водорода как регулятора окислительных процессов и элемента, влияющего на процесс формирования и жизни вторичных структур.

5. Выявленные эффекты и изученные закономерность позволяют направленно активизировать или сдерживать отдельные элементы разработанной модели.

6. Таким образом достигается главная задача управления процессом изнашивания покрытия электролитического железа, заключающаяся в расширении диапазона нормального изнашивания при одновременном снижении интенсивности износа.

Список использованной литературы:

1. Костецкий.Б.И., Натансон.М.Э. Механохимические процессы при граничном трении. - М.: Наука, 1973, с76.
2. Карпенков.В.Е. Исследование противозадирных свойств гальванических покрытий в условиях трения скольжения при ограниченной смазке. В сб: «Восстановление и упрочнение деталей машин при ремонте» Саратов.техн.университета. 1993, с 92-96.
3. Костецкий.Б.И. и др. Надежность и долговечность машин. -Киев.: «Техника», 1975. с89.
4. Крагельский.И.В., Любарский.И.М., Гусяков.А.А. Трение и износ в вакууме. -М.: Машиностроение, 1973, с 219.
5. Гельд.П.В., Рябов.Р.А. Водород в металлах. -М.: Metallurgy, 1974, с

6. Карпенко.Г.В. и др К вопросу о влиянии водорода на прочность железа. ФХММ. №6, «Наукова думка», 1971, с 114.
7. Мурзакулов К.Е., Макаров.В.П. Износ электролитического железного покрытия без смазки.
«Наука и новые технологии» №4, Бишкек, 2005, с22-25.
8. Мурзакулов К.Е. Износ электролитического железного покрытия с различными смазками.
«Наука и новые технологии», №1, Бишкек,2000, с 113-115.
9. Мурзакулов К.Е. О роли водорода в зоне трения и его влиянии на свойства электролитического железа.
Сб. трудов межд.науч.конф.посв. 5летию образования КРСУ,
Бишкек,
2000, с 126-132.