

2. Степанов А. А. Обработка резанием высокопрочных композиционных материалов. – Л.: Машиностроение, Ленингр. Отд-ние, 1987. – 176 с.
3. Lazar M., Xirouchakis, P., Experimental analysis of drilling fiber reinforced composites. International Journal of Machine Tools & Manufacture. – 2011. – 51 – P. 937–946.
4. Faraz A., Biermann D., Weinert K. Cutting edge rounding: An innovative tool wear criterion in drilling CFRP composite laminates // International Journal of Machine Tools and Manufacture. – 2009. – 49. – N 15. – P. 1185–1196.
5. Effect of workpiece stiffness on thrust force and delamination in drilling thin composite laminates / B. Luo, Y. Li, K. Zhang, et al // J. of Composite Mater.– 2016. – 50(5). – P. 617–625.
6. Lissek, F., Tegas, J., Kaufeld, M. Damage Quantification for the Machining of CFRP: An Introduction about Characteristic Values Considering Shape and Orientation of Drilling-induced Delamination // Procedia Eng. – 2016. – 149. – P. 2–16.
7. Romoli L., Dini G., Experimental study on the influence of drill wear in CFRP drilling process // Proceedings of the Sixth CIRP International Conference on Intelligent Computation in Manufacturing Engineering, Naples – Italy, 2008.
8. Chen W. C., Some experimental investigations in the drilling of carbon fiber-reinforced plastic (CFRP) composite laminates // International Journal of Machine Tools & Manufacture.–1997.– N 37 (8). – P. 1097–1108.
9. Пат. України № 112821. МПК В23В 51/08. Свердло для обробки полімерних композиційних матеріалів / Л. Н. Девін, А. І. Гречук, В.М. Боженко. – Опубл. 26.12.16, Бюл. № 24.
10. ISO 3002/2, Basic quantities in cutting and grinding — Part 2: Geometry of the active part of cutting tools — General conversion formulae to relate tool and working angles.
11. DIN 6581:1985-10 Terminology of chip removing; reference systems and angles on the cutting part of the tool.
12. DIN 6582:1988-02 Terminology of cutting; additional terms for the tool, wedge and the cutting edge.
13. ISO 3685:1993(E), Tool-life testing with single-point turning tools

Поступила 12.06.17

УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

В. С. Гаврилова¹; С. В. Жильцова, канд. хим. наук²; **Н. В. Бабкина**, канд. хим. наук³;
Е. А. Пашенко, д-р техн. наук¹; **И. Ю. Росточкий**, канд. техн. наук¹

¹*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

²*Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, г. Винница, Украина*

³*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев*

ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА АНТИФРИКЦИОННОЙ ТВЕРДОЙ СМАЗКИ ДЛЯ ХОЛОДНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Приведены результаты исследований методом динамического механического анализа вязкоупругих свойств эпоксидно-полисилоксанового нанокомпозита с повышенной адгезией к

титановым сплавам с различным содержанием модифицирующих добавок в присутствии высокодисперсных антифрикционных наполнителей. Установлено, что с введением в композит полисилоксановых частиц и графита изменяются его вязкоупругие характеристики, что обусловлено различной плотностью сшивки и более плотной упорядоченной структурой нанокompозита.

Ключевые слова: эпоксидно-полисилоксановый нанокompозит, золь-гель метод, вязкоупругие свойства, температура стеклования.

Введение

Для предотвращения схватывания при обработке цилиндрических отверстий в деталях методом холодного пластического деформирования твердосплавными деформирующими протяжками применяют твердые смазки [1]. Разработка новых смазочных антифрикционных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными и улучшенными физико-механическими свойствами является актуальной задачей.

В настоящей работе приведены результаты исследований методом динамического механического анализа (ДМА) вязкоупругих свойств эпоксидно-полисилоксанового нанокompозита с повышенной адгезией к титановым сплавам с различным содержанием модифицирующих добавок в присутствии высокодисперсных антифрикционных наполнителей, а также без их введения.

Методика эксперимента

Для исследования изготовили образцы эпоксидного полимера сетчатого строения без добавок (исходного), а также с добавлением высокодисперсных наполнителей (полисилоксановых частиц (ПСЧ), полученных золь-гель методом) без содержания или с содержанием антифрикционного наполнителя (графит, дисульфид молибдена) (табл. 1).

Таблица 1. Содержание и вид добавок в эпоксидном композите

Номер образца	Содержание диоксида кремния, % (масс.)		Антифрикционный наполнитель
	ПСЧ	Аэросил	
1	–	–	–
2	1	–	–
3	3	–	–
4	–	–	Графит
5	1	–	Графит
6	3	–	Графит
7	3	–	Дисульфид молибдена
8	–	3	Графит

Вязкоупругие свойства композитов определяли методом ДМА [2] с помощью динамического анализатора Q800 (TA Instruments, USA) со скоростью нагревания 3 °С/мин в температурном интервале 20 – 200 °С. Вязкоупругие характеристики – тангенс механических потерь ($\tan \delta$) и динамический модуль упругости (E') измеряли в режиме деформации растяжения при частоте 10 Гц. Температуру стеклования T_c определяли из температурных зависимостей механических потерь по положению максимума $\tan \delta$. Модуль упругости в стеклообразном состоянии при температуре $T = 25$ °С ($E'_{T=25}$ °С) и в области равновесного высокоэластического состояния $E'_{в.э}$ определяли из температурных зависимостей E' .

Молекулярную массу полимерных цепей между узлами химических сшивок (M_c) определяли по эмпирическому уравнению Нильсена для густосетчатых полимеров

$$\lg G \approx 6 + 293 \rho/M_c,$$

где G – модуль сдвига; ρ – плотность полимера.

Значение G вычисляли по соотношению $G = E/2(1 + n)$, где n – коэффициент Пуассона, для всех композитов принято $n = 0,5$.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания [3].

Результаты исследования и их обсуждение

Известно, что при содержании наполнителей в аморфных полимерах изменяется комплекс свойств сформированного композиционного материала вследствие межфазного взаимодействия на границе раздела полимерной матрицы и наполнителя. Такое взаимодействие приводит к образованию на поверхности наполнителя межфазных слоев, различающихся свойствами от матрицы. При наличии сильных связей (адсорбционных, молекулярных и др.) между полимером и наполнителем температура стеклования T_c межфазного слоя более высокая, следовательно, T_c наполненного композита будет выше. При слабой адгезии, наличии в межфазном слое пустот и напряжений значение T_c композита будет ниже значения T_c матрицы [4]. Таким образом, межфазное взаимодействие определяет как особенности структуры, характер молекулярной упаковки, молекулярную подвижность, морфологию межфазного слоя, так и физические, механические и другие свойства полимерных композитов в целом.

Динамические механические исследования эффективны для получения корреляции между структурой и свойствами полимерных материалов, что позволяет определять ряд величин (модуль упругости, температуру стеклования и др.), имеющих как фундаментальное, так и практическое значение [2].

Температурные зависимости вязкоупругих функций исследуемых композитов указывают на наличие классического перехода стеклования, проявляющегося в виде четкого максимума $\tan \delta$ при T_c (рис. 1) и снижении E' (рис. 2). Параметры вязкоупругих характеристик и рассчитанные значения M_c для образцов композитов приведены в табл. 2. Из данных рис. 1 следует, что для всех наполненных композитов релаксационный переход смещен в сторону более низкой температуры: температура их стеклования существенно ниже значения T_c ненаполненной эпоксидной матрицы (табл. 2). Необходимо проанализировать изменение вязкоупругих свойств композитов в результате влияния как отдельно ПСЧ, так и совместного наполнения с графитом.

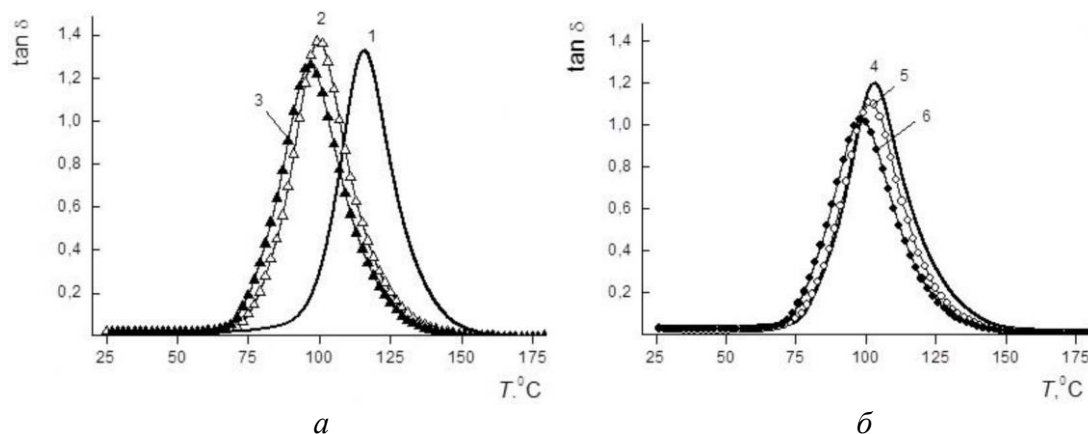


Рис. 1. Температурные зависимости механических потерь ($\tan \delta$) эпоксидных композитов. Номер возле кривой соответствует номеру образца в табл. 1

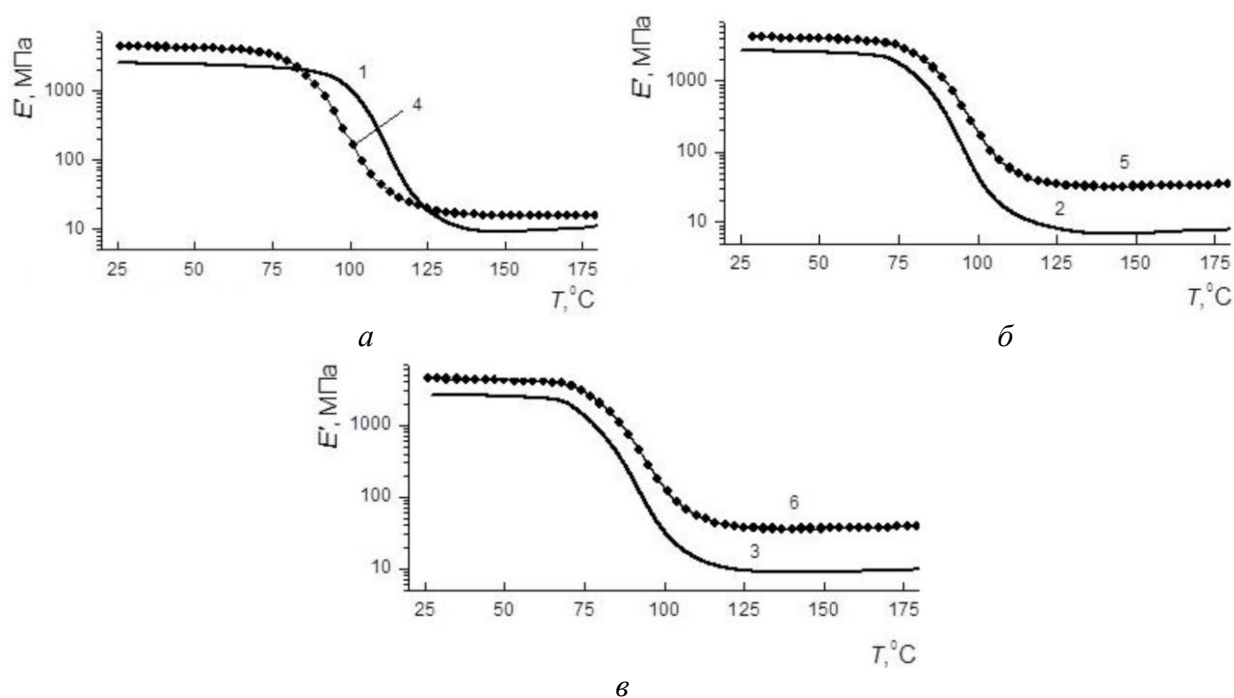


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля упругости (E') эпоксидных композитов. Номер возле кривой соответствуют номеру образца в табл. 1.

Таблица 2. Параметры вязкоупругих характеристик и значения M_c для эпоксидных композитов

Номер образца	T_c , °C	$\tan \delta_{\max}$	$E'_{T=25^\circ\text{C}}$, МПа	$E'_{\text{в.э.}}$, МПа	M_c , г/моль.
1	115	1,33	2500	9,5	670
2	100	1,36	2700	7,3	880
3	96	1,24	2670	9,2	710
4	103	1,20	4340	15,4	560
5	101	1,11	4200	32,9	390
6	98	1,02	4440	37,0	365
7	92	1,13	3960	10,7	800
8	100	1,17	4350	18,6	510

Показано, что при содержании 1 масс.% модификатора ПСЧ (образец 2) T_c композита снижается на 15 °C (см. рис. 1) по сравнению с чистым эпоксидным полимером (образец 1). С увеличением содержания ПСЧ до 3 масс.% (образец 3) T_c композита продолжает снижаться. Снижение T_c , $E'_{\text{в.э.}}$ и увеличение рассчитанного значения M_c (табл. 2) для образцов 2 и 3 свидетельствует о снижении степени сшивания эпоксидной матрицы композита в присутствии

ПСЧ. Снижение плотности сшивания полимерной матрицы композитов может обуславливаться как особенностями формирования частиц силоксановой составляющей, так и изменением кинетических условий отверждения эпоксидной матрицы в присутствии ПСЧ, в результате которых происходит увеличение дефектности структуры трехмерной сетки и снижается ее густота [5]. При формировании эпоксидно-силоксановых нанокомпозитов, полученных золь-гель методом, на границе с поверхностью ПСЧ могут образовываться межфазные слои с большей молекулярной подвижностью по сравнению с основной полимерной сеткой [6].

Наполнение эпоксидного полимера графитом (образец 4) также значительно снижает T_c композита (см. рис. 1 б, табл. 2), что может свидетельствовать либо о слабой адгезии между матрицей и частицами графита, либо о наличии дополнительных напряжений в наполненном полимере, в результате чего в структуре композита формируются межфазные слои с более высокой сегментальной подвижностью, чем в матрице. При совместном наполнении графитом и ПСЧ незначительно снижается T_c композита. Однако при этом в присутствии графита существенно снижается интенсивность релаксационного перехода ($\text{tg } \delta_{\text{max}}$) по сравнению с образцами, наполненными только ПСЧ (табл. 2). Это указывает на то, что присутствие графита приводит к блокированию подвижности некоторой части структурных единиц и исключению их из релаксационного процесса.

Результаты анализа температурных зависимостей E' для ненаполненной и наполненной эпоксидных матриц (рис. 2, а) показали, что при введении графита более чем в 1,7 раза увеличивается значение E' композита (табл. 2). Когда наполнитель жестче, чем матрица, повышение модуля упругости композита закономерно и зависит от содержания наполнителя, формы, частиц, отношения модулей упругости компонентов и характера распределения частиц. Чешуйчатые наполнители, к которым относится и графит, очень сильно увеличивают модуль упругости полимеров, особенно если чешуйки ориентированы в одной плоскости [2]. Однако из-за смещения перехода стеклования для наполненного графитом композита в область более низкой температуры, в температурном интервале 90–125 °С значение E' образца 4 ниже, чем ненаполненной эпоксидной матрицы (рис. 2, а). Увеличение значения $E'_{\text{в.з.}}$ наполненного графитом полимера и уменьшение значения M_c по сравнению с соответствующим значением матрицы почти в 1,2 раза (табл. 2) свидетельствует о повышении плотности сшивки в композите при введении графита.

Модуль упругости композитов, наполненных графитом и ПСЧ (образцы 5 и 6), значительно превышает значения E' композитов, наполненных только ПСЧ (образцы 2 и 3) во всей температурной области исследования (рис. 2, б, в). Так, с добавлением графита более чем в 1,5 раза увеличивается значение E' композита при комнатной температуре (образцы 2 и 5, 3 и 6) и более чем в 4 раза в высокоэластичном состоянии (см. табл. 2). Соответственно значения M_c для композитов, содержащих графит и модификатор ПСЧ, примерно в 2 раза ниже, чем композитов без графита.

Таким образом, установлено, что модификация эпоксидного полимера 1 и 3 масс. % ПСЧ, образующихся золь-гель методом, приводит к снижению T_c композита и его плотности сшивки, что связано с повышением дефектности сетки и образованием межфазных слоев с более высокой сегментальной подвижностью, чем матрица полимера. При совместном наполнении эпоксидной матрицы ПСЧ и графитом T_c также снижается, однако плотность сшивки в таких композитах значительно выше. Среди исследованных композитов выделяется образец 6, содержащий графит и 3 масс. % ПСЧ. Такой наполненный композит характеризуется более низкой T_c , так как с увеличением содержания ПСЧ снижается

температура стеклования релаксационного перехода и плотность сшивки полимерной сетки становится наибольшей, о чем свидетельствует наименьшее значение M_c .

На рис. 3 и 4 показано сравнение вязкоупругих функций композитов, где вместо графита использовали дисульфид молибдена (образец 7), а вместо силоксановой составляющей, сформированной *in situ*, в эпоксидную матрицу ввели 3 масс.% аэросила А380 (образец 8).

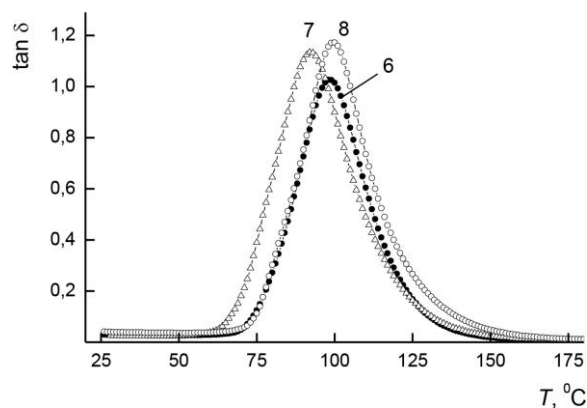


Рис. 3. Температурные зависимости механических потерь ($\tan \delta$) эпоксидных композитов. Номер возле кривой соответствует номеру образца в табл. 1

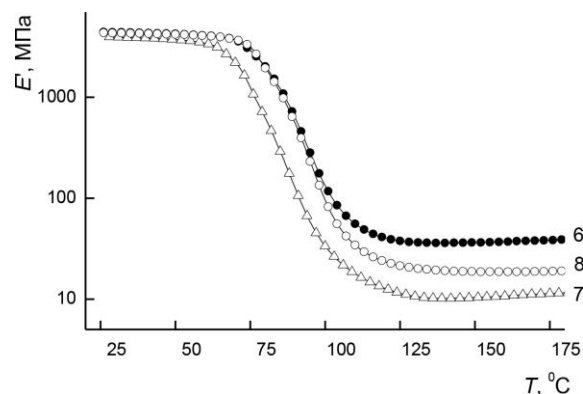


Рис. 4. Температурные зависимости динамического модуля упругости E' эпоксидных композитов. Номер возле кривой соответствует номеру образца в табл. 1

В случае замены графита дисульфидом молибдена (3 масс. % MoS_2) T_c снижается еще больше и существенно снижается плотность сшивки; значение M_c для образца 7 более чем в 2 раза выше чем для образца 6, наполненного графитом (см. табл. 2). При замене синтезированного золь-гель методом модификатора ПСЧ на наполнитель аэросил в образце 8 температура стеклования композита не изменяется, однако его плотность сшивки также выше, чем образца 6. Уменьшение значений $E'_{T=25^\circ\text{C}}$ и $E'_{\text{в.э.}}$ образцов 7 и 8 по сравнению с образцом 6 свидетельствует о том, что в случае комбинации ПСЧ и графита эпоксидный композиционный материал приобретает наилучшие физико-механические и эксплуатационные свойства.

Выводы

1. С увеличением содержания полисилоксановых частиц в эпоксидной матрице снижаются температура стеклования T_c , динамический модуль упругости $E'_{\text{в.э.}}$, увеличивается молекулярная масса полимерных цепей M_c . Это свидетельствует о снижении степени сшивания эпоксидной матрицы композита в присутствии ПСЧ, увеличении дефектности структуры трехмерной сетки и снижении ее густоты. При формировании эпоксидно-силоксановых нанокомпозитов, полученных золь-гель методом, на границе с поверхностью ПСЧ могут образовываться межфазные слои с большей молекулярной подвижностью по сравнению с основной полимерной сеткой.

2. Наполнение эпоксидного полимера графитом также значительно снижает T_c композита, что может свидетельствовать о слабой адгезии между матрицей и частицами графита и (или) наличии дополнительных напряжений в наполненном полимере, в результате чего в структуре композита формируются межфазные слои с более высокой сегментальной подвижностью, чем в матрице.

3. Совместное наполнение графитом и ПСЧ приводит к незначительному снижению T_c композита. Однако при этом в присутствии графита существенно снижается интенсивность релаксационного перехода ($\text{tg } \delta_{\text{max}}$), по сравнению с образцами, наполненными только ПСЧ. Это свидетельствует о том, что присутствие графита приводит к блокированию подвижности некоторой части структурных единиц и исключению их из релаксационного процесса; при этом плотность сшивки в таких композитах значительно выше.

4. Среди исследованных композитов выделяется образец, содержащий графит и 3 масс.% ПСЧ. Такой наполненный композит характеризуется более низкой T_c , так как при увеличении содержания ПСЧ снижается температура стеклования релаксационного перехода, плотность сшивки полимерной сетки становится наибольшей, о чем свидетельствует наименьшее значение M_c . Этот образец показал наилучшие эксплуатационные свойства в качестве твердой смазки при холодном пластическом деформировании титановых сплавов.

Наведено результати досліджень методом динамічного механічного аналізу в'язкопружних властивостей епоксидно-полісилоксанового нанокompозиту з підвищеною адгезією до титанових сплавів з різним вмістом модифікуючих добавок у присутності вискодисперсних антифрикційних наповнювачів. Встановлено, що з введенням до композиту полісилоксанових частинок і графіту змінюються його в'язкопружні характеристики, що зумовлено різною щільністю зшивання і щільнішою впорядкованою структурою нанокompозиту.

Ключові слова: епоксидно-полісилоксановий нанокompозит, золь-гель метод, в'язко-пружні властивості, температура силування.

VISCOELASTIC PROPERTIES OF ANTIFRICTIVE SOLID LUBRICANTS FOR COLD PLASTIC DEFORMATION OF TITANIUM ALLOYS

The results of studies using the dynamic mechanical analysis of the viscoelastic properties of epoxy-polysiloxane nanocomposite with enhanced adhesion to titanium alloys with different content of modifying additives in the presence of highly disperse antifriction fillers are presented. It was found that the introduction of the polysiloxane particles and graphite filler into the composite resulted in changes of viscoelastic characteristics caused by different crosslink density and denser, ordered structure of the nanocomposite.

Key words: epoxy-polysiloxane nanocomposite, sol-gel method, viscoelastic properties, glass transition temperature.

Литература

1. Розенберг О. А. Механика взаимодействия инструмента с изделием при деформирующем протягивании. – К.: Наук.думка, 1981. – 288 с.
2. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
3. Кивилис С. С. Плотномеры. – М.: Энергия, 1980 – 280 с.
4. Теплофизические свойства антифрикционного эпоксидно-полисилоксанового нанокompозита / В. С. Гаврилова, С. В. Жильцова, Е. А. Пащенко и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2016. – Вып. 19. – С. 457–460.
5. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1978. – 260 с.

- б. Вязкоупругие и деформационно-прочностные свойства эпоксидно-силоксановых композитов на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 / С. В. Жильцова, Н. В. Бабкина, В. М. Михальчук и др. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 5. – С. 12–18.

Поступила 16.06.17

УДК 621.921:547.639

Е. А. Пащенко, д-р техн. наук, **О. В. Лажевская**,
Д. А. Савченко, кандидаты технических наук, **А. Н. Черненко**, **В. Н. Бычихин**,
А. М. Кошкин, **А. Г. Довгань**

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

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОГО ТЕЛА, КОНТАКТИРУЮЩЕГО С МОНОМЕРОМ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Приведены результаты экспериментов, проведенных в целях изучения возможностей модифицирования межфазных контактов в системе «наполнитель - отверждающийся мономер». Изучена кинетика изменения концентрационных профилей адсорбированных компонентов в разных случаях взаимодействия в системе модификатор – наполнитель – мономер – отвердитель, когда модифицирование сглаживает либо усиливает различие сорбционных свойств компонентов относительно к субстрата. Проанализирован механизм воздействия активных центров поверхности наполнителя оксидной природы на адсорбционное взаимодействие с отверждающимися мономерами.

Ключевые слова: полимерные композиты, полимеризация, модифицирование поверхности наполнителя, активные центры, адсорбционное взаимодействие.

Взаимодействие на поверхности раздела между связующим и наполнителем существенно влияет на характеристики композиционных материалов на полимерной основе. Вследствие энергетической неоднородности поверхности наполнителей в качестве меры ее способности к адсорбционному взаимодействию со связующим может использоваться концентрация находящихся на ней активных центров, адсорбирующих молекулы мономера, отвердителя и соответственно фрагменты формирующихся полимерных цепей. Разумеется, подобные адсорбционные центры могут существенно различаться энергией их взаимодействия с адсорбируемыми частицами. Модифицирование поверхности наполнителя различными аппретами способно не только нивелировать различие адсорбционных способностей исходных активных центров, но и вовлекать во взаимодействие со связующим новые группы поверхностных атомов, недостаточно активные в исходном состоянии. В случае использования в качестве наполнителя мелкодисперсных порошков диоксида кремния, в частности пирогенного кремнезема, полученного методом испарения–конденсации, эффективными в качестве аппретов оказались алкилсиликонаты натрия.

Молекулы аппрета сорбируются прежде всего на наиболее активных центрах кремнеземной поверхности. Такие центры характеризуются не только наиболее прочным связыванием сорбированных молекул, но и наибольшей продолжительностью жизни комплекса активный центр поверхности – молекула адсорбата. В результате экранирования наиболее активных центров поверхности пор кремнеземной матрицы сокращается как среднее, так и наиболее вероятное время существования в адсорбированном состоянии