

Благодарность

Авторы статьи выражают благодарность центру коллективного пользования приборами при ИСМ НАН Украины, а также его сотрудникам Куцаю А.М., Гаращенко В.В. за помощь в исследованиях с применением современных методов ИК-спектроскопии.

Вивчено залежність робочих характеристик шліфувального інструменту на металополімерній зв'язці від умов отримання пре-металополімерів на основі сполук заліза. Запропоновано механізм, покладений в основу цієї залежності.

Ключові слова: пре-металополімер, залізо, графан, відносні витрати алмазу, шліфувальний круг.

The dependence of work features of metallopolymeric grinding tools on obtaining conditions of pre-metallopolymers based on iron compounds was studied. The dependence mechanism was proposed.

Key words: pre-metallopolymer, iron, graphane, diamonds relative consumption, grinding wheel.

Литература

1. Савченко Д. А. Гибридные органо-неорганические полимеры как новый класс инструментальных материалов. Оптимизация синтеза и механизм реакции /Д.А. Савченко// Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения : сб. науч. тр.– К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 381–390.
2. Raković D. IR spectra and structure of poly (p-phenylene)-a theoretical study /D. Raković //Solid State Com. – 1982. – 43. – N 2. – P. 127–129.
3. Li X. Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films /X. Li// Nature nanotechnology. – 2008. – 3. – N 9. – P. 538–542.

Поступила 26.06.15

УДК 621.921:547.639

А. Н. Черненко, Е. А. Пашенко, д-р техн. наук, **О. В. Лажевская, Д. А. Савченко**, кандидаты технических наук, **Е. А. Найдюк, А. В. Безручко**

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

АДАПТИВНЫЙ МЕХАНИЗМ ДЕМПФИРОВАНИЯ ВИБРАЦИЙ В ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ КОМПОЗИТАХ НА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗКАХ

Представлены экспериментальные данные, описывающие процесс демпфирования вибраций композиционными материалами на полимерных связках, содержащими нанометрические демпфирующие элементы, представленные массивными металлокомплексными фрагментами, привитыми к сетчатому полимеру. Обоснованы представления о механизме структурных переходов, обуславливающих рассеяние энергии механических колебаний в ходе адаптивных изменений в строении инструментальных композитов

Ключевые слова: инструментальный композит, комплексные соединения, время релаксации.

Введение

В результате проведенных исследований получены полимеры, в которых трехмерная молекулярная сетка, образованная отверждением эпоксидных олигомеров, содержит массивные фрагменты заместителей на основе адамантана, а также инкорпорированные неорганические структурные элементы, полученные путем введения соединений металлов. Это – своеобразный органо-неорганический гибрид. Идея введения этих двух составляющих в полимер состоит в том, что бы создать в его структуре участки с контрастными динамическими свойствами. Распространение элементарных возбуждений (фононов) в присутствии таких контрастных участков протекает совсем

не так, как в обычных полимерах. В частности, эти массивные фрагменты с динамическим свойствами, отличными от основного полимера, могут быть ловушками или концентраторами энергии, вносимой в материал при внешних механических воздействиях, например, в зоне трения или резания. В свою очередь, атомы или ионы металла, входящие в эти массивные фрагменты, как ядра одноядерных или многоядерных комплексов, служат для переключения таких ловушек между их возможными состояниями. Такое переключение служит физическим механизмом диссипации в материале энергии, поступающей извне (например, энергии механических вибраций), то есть обеспечивают демпфирующее поведение материала.

Результаты исследований и их обсуждение

По данным ряда методов, а именно рентгеновского малоуглового рассеяния, а также спектроскопии в ИК и УФ-диапазоне, металлсодержащие фрагменты могут иметь следующее строение:

Состояние металла в составе полимерной сетки	Масштаб неоднородности электронной плотности, нм
Ион в составе одноядерного комплекса (1)	< 0,5
Кластер в составе полиядерного комплекса (2)	1 – 10
Ультрадисперсная частица (3)	> 10

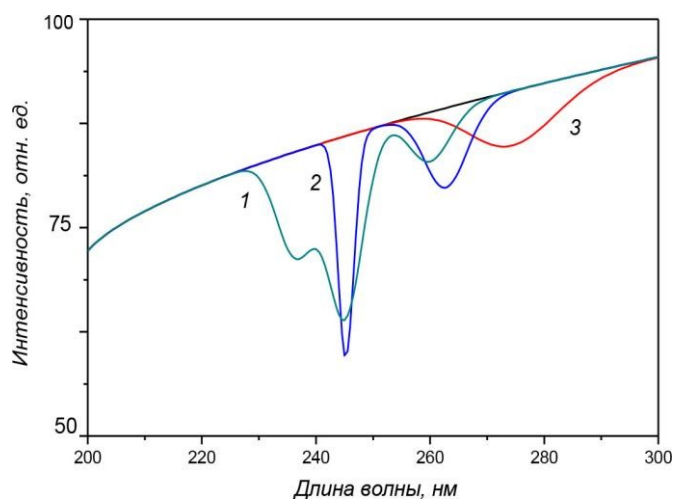


Рис. 1. УФ-спектры пропускания композитов, закаленных на разных стадиях структурных превращений. Базовая линия – полимер, не содержащий металл.

1 – композит на глубокой стадии трансформации;
2 – композит на начальной стадии трансформации;
3 – композит, не содержащий металл в ионной форме (одноядерные комплексы)

В форме (1) металлы содержатся в исходных олигомерах. При полимеризации, в зависимости от технологических параметров, частично сохраняются фрагменты 1-ого типа. Однако часть комплексных фрагментов типа (1) разрушаются, утрачивая ион металла. Группируясь, эти ионы образуют либо полиядерные комплексы типа (2), с ядром, представляющим собой кластер металла с определенной упаковкой атомов, либо мелкодисперсные частицы (3), связанные с полимером уже не координационными связями, а различными адсорбционными взаимодействиями.

В отношении этих трех форм обнаружено следующее. Во-первых, они могут переходить друг в друга под действием механических нагрузок, как динамических, так и статических. Во-вторых, эти переходы могут быть обратимыми.

В реальных условиях упомянутые три типа металлосодержащих фрагментов в структуре полимера способны к обратимым взаимным переходам. Об этом свидетельствуют спектры поглощения композитов, закаленных при разных интенсивностях напряжений в схеме «давление + сдвиг» в УФ-диапазоне (рис. 1.).

Анализ этих данных в сочетании с результатами рентгеновского малоуглового рассеяния подтвердил существование 3-х групп неоднородностей электронной плотности в материале, связанных с ионной формой (ионы металла в составе одноядерных комплексов,

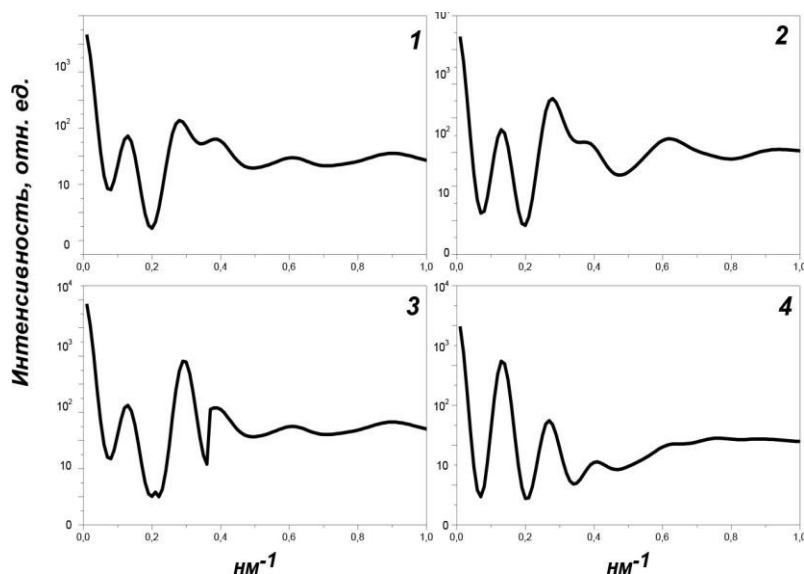


Рис. 2 - Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для композитов, содержащих комплекс меди (1,2) и марганца (3,4) на средней (1,3) и глубокой (2,4) стадии трансформации

неоднородностей размером $0,5 \div 1$ нм), кластерной формой (неоднородности размером $0,5 \div 1,5$ нм), а также с присутствием ультрадисперсных частиц металла со средним размером порядка 10 нм. Если рассматривать кривые РМУ для образцов, подвергнутых закалке в разных напряженно-деформированных состояниях, то для «ионных» и «кластерных» пиков меняется не «размер неоднородностей», а только связанная с ними интенсивность рассеяния. Это свидетельствует о том, что изменения в состоянии ансамблей кластеров в материале под действием

внешних сил имеют характер структурных переходов с четко очерченными границами геометрических, ориентационных и энергетических параметров (рис. 2).

Прямая фиксация времен структурных переходов в исследуемых материалах была проведена путем определения параметров изменений их электрических свойств при различных механических нагрузках. Минимальная продолжительность перехода, порядка 10^{-4} с, была зафиксирована для медьсодержащего композита, в котором преобладающая часть металла находилась в кластерной форме (рис. 3).

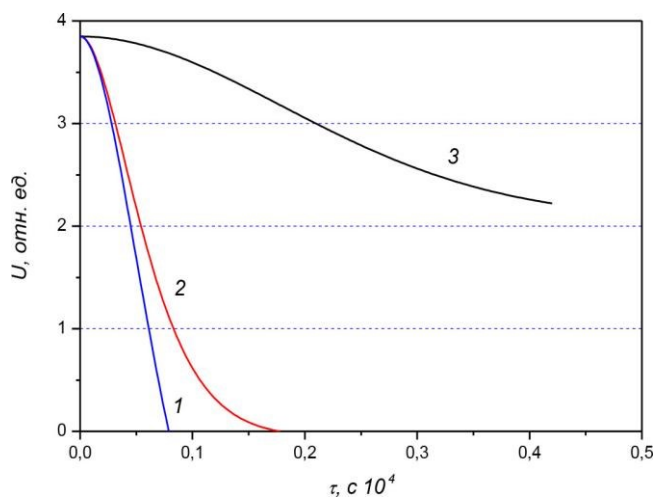


Рис. 3. Определение характерного времени элементарного акта трансформации τ_0 по спаду электрического напряжения при нагружении: 1–композит, содержащий комплекс меди; 2–композит, содержащий комплекс марганца; 3–полимер, не содержащий металл.

Обратимые переходы ионов, частиц, кластеров металла в составе полученных нами полимеров представляют собой канал рассеяния подводимой извне энергии механических колебаний. Эксперименты по измерению демпфирующей способности проводились следующим образом:

импульс ультразвука через щуп-волновод подавался на поверхность образца, после чего бесконтактным методом определялось время релаксации, на протяжении которого интенсивность вибраций уменьшалась в e раз. Основной проблемой при постановке экспериментов был выбор длительности импульса (рис. 4).

В отношении частоты выяснилось, что в широком диапазоне частот выше 10^5 – 10^6 Гц для исследуемых композитов время релаксации практически не зависит от частоты, т.е. является константой композита, а не отражением особенностей условий измерения. Это, по-

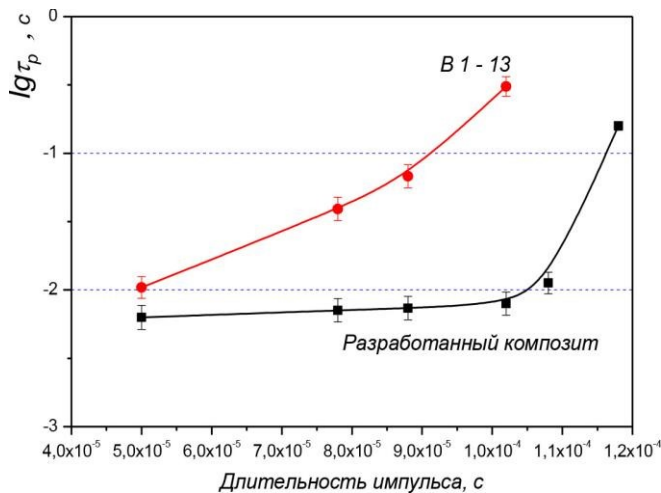


Рис. 4 – Зависимость времени релаксации колебаний от длительности импульса ультразвука для стандартной связки В1-13 и для разработанного композита на основе эпоксидного олигомера, модифицированного производным адамантана и комплексным соединением меди

видимому, связано с тем фактом, что в нашем случае канал, по которому система воспринимает подведенную извне энергию, формируется не пассивно, в ходе внутреннего трения, а активно, в ходе обратимых структурных изменений. При этом для композиции, аналогичной связке В1-13 наблюдались заметные изменения времени релаксации (τ_p) при разных частотах, что говорит о затрудненном перераспределении поглощенной энергии между различными иерархическими уровнями структуры.

Для длительности УЗ-импульса и амплитуды вибраций зависимости времени релаксации оказались сходными. Для традиционного композита (В1-13) в обоих случаях τ_p быстро увеличивается с ростом продолжительности и амплитуды УЗ-воздействия. Для исследуемого композита в

обоих случаях наблюдается протяженное плато, соответствующее довольно медленному росту времени релаксации τ_p с увеличением количества вводимой извне энергии. Это те интервалы соответственно амплитуды и длительностей импульса, в которых возбуждаются элементарные процессы в композитах. При дальнейшем усилении ввода энергии происходит перезагрузка собственных каналов ее рассеяния в материале. Начинается быстрый рост времени релаксации, то есть типичный отклик обычного композита на полимерной связке. Соответственно, в качестве характеристики композитов мы принимаем величину τ_p , соответствующую крайней точке «плато стабильности».

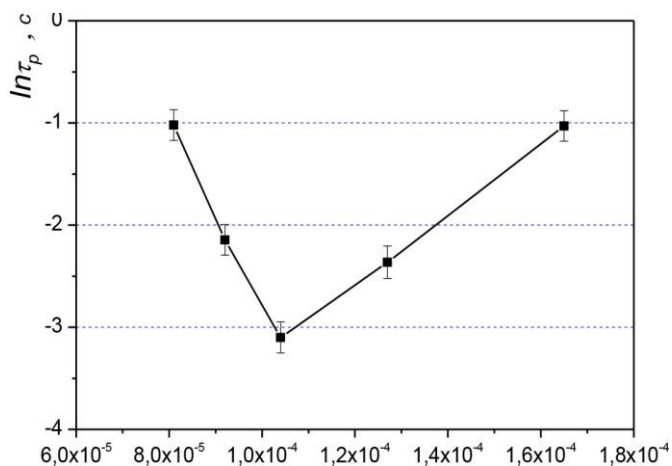


Рис. 5. Зависимость времени релаксации УЗ – колебаний от характерного времени структурного перехода преобладающей формы нахождения металла в композите.

Полученная информация создает основу для технологического управления скоростью протекания обратимых процессов в композитах. Анализ взаимосвязи между мерой скорости элементарных процессов τ_0 (рис. 2.) и мерой демпфирования (τ_p) показал, что существует выраженный оптимум темпа элементарных перестроек, при котором

система имеет минимальное время релаксации подведенных к ней вибраций, то есть обладает наибольшей демпфирующей способностью (рис. 5).

В процессе рассеяния энергии вибраций композит подвергается переменному во времени пространственно неоднородному силовому воздействию. При этом при импульсном воздействии, например, в зоне абразивного резания, разные участки объема композита встречают очередной волновой фронт вибраций, находясь в разных фазах свойственных им обратимых структурных перестроек. Тем не менее, полученные результаты свидетельствуют, что в композитах различных структур формируется единый канал преимущественного рассеяния поступающей энергии вибраций. Оптимальной следует считать такую структуру материала, которая обеспечивает вовлечение наибольшей доли мод собственных колебаний демпфирующих элементов композита в процесс самофокусировки, отвечающий за эффективное нетепловое рассеяние внешней энергии.

Наведено експериментальні дані, що описують процес демпфування композиційними матеріалами на полімерних зв'язках, що містять нанометричні демпфуючі елементи, представлені масивними металокомплексними фрагментами, прищепленими до сітчастого полімеру. Обґрунтовано уявлення про механізм структурних переходів, які обумовлюють розсіювання енергії механічних коливань в ході адаптивних змін у будові інструментальних композитів

Ключові слова: інструментальний композит, комплексні сполуки, час релаксації.

Experimental data describing damping of vibration process in composite cross – linked polymer materials containing nanometric elements with massive metal complexes is presented. The mechanism of structural transitions causing power dissipation of mechanical vibrations during adaptive changes in the structure is grounded.

Keywords: composite tool, metal complexes, relaxation time.

Поступила 29.06.2015 г.

УДК 621.921:547.639

**В. С. Гаврилова¹; С. Н. Дуб¹, д-р. техн. наук; С. В. Жильцова², канд. хим. наук;
Е. А. Пашенко¹, д-р. техн. наук; Э. Н. Луцак¹**

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

²Донецкий национальный университет, г. Винница, Украина

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНО-ПОЛИСИЛОКСАНОВОГО НАНОКОМПОЗИТА

Представлены результаты исследования методом наноиндентирования механических свойств эпоксидно-полисилоксановых композитов с добавками высокодисперсных наполнителей. Показано, что базисный эпоксидный полимер без добавок имеет максимальную ползучесть. При увеличении содержания в композитах добавок кремнийорганического наполнителя и графита увеличивается их твердость и снижается ползучесть. Определен состав композита, для которого диссипация упругой энергии минимальна.

Ключевые слова: эпоксидно-полисилоксановый нанокompозит, наноиндентирование, твердость, ползучесть, диссипация упругой энергии.

Введение

Улучшение эксплуатационных свойств полимерных покрытий для осуществления холодного пластического деформирования высокопрочных материалов остается актуальной задачей. На свойства полимерных композиционных материалов, содержащих высокодисперсные наполнители, существенно влияет взаимодействие на границе раздела фаз наполнитель – матрица. Для гетерогенных систем особенно велика роль релаксационных процессов, так как из-за больших степени наполнения, скорости и температуры формирования отвержденная система характеризуется высоким уровнем остаточных напряжений, возникающих вследствие заторможенности релаксационных процессов и различия термических коэффициентов линейного расширения полимера и наполнителя [1].