

Механизмы релаксационных процессов  
в стеклопластиках

Армированные пластики представляют собой макронеоднородные системы, свойства которых зависят не только от свойств армирующих волокон и полимерной матрицы, но и от взаимодействия между компонентами, приводящего к изменению структуры и физических свойств граничных слоев полимерной матрицы.

Степень изменения этих характеристик зависит от многих факторов, в частности, от степени наполнения, энергии когезии полимера, адгезионного взаимодействия и жесткости макромолекул [1], вклад каждого из которых в настоящее время не удаётся количественно оценить.

Решение проблемы полной реализации упругопрочностных характеристик армирующих волокон в композите также связано со структурными и релаксационными свойствами граничных слоев. Поэтому в последние годы расширяются исследования с использованием комплекса физических методов для оценки и целенаправленного изменения структуры и характеристик граничных слоев, среди которых наиболее информативными являются методы релаксационной спектроскопии, в частности механические [2].

Структурные превращения и релаксационные явления в высокоармированных сшитых полимерах, отличающихся от систем, наполненных дисперсными наполнителями, значительной анизотропией структуры и свойств, изучены недостаточно. Не установлена связь между сложной структурой армированной полимерной системы и обусловленным этим многообразием механизмов внутреннего трения в них. Поэтому в работе проведено систематическое исследование явлений механической релаксации в армированных эпоксидных полимерах [2, 3].

В качестве полимерных матриц были взяты эпоксидные полимеры на основе эпоксидианового ЭД-20 (отвердители: ТЭАТ, 211Б), эпокситрифенального ЭТФ (отвердитель: 211) олигомеров, а также полимеры марок УП-2124А, УП-2157А. В качестве армирующих материалов использовались стеклянные волокна на основе алюмоборосиликатного и алюмомagneзиевого стекол марок АБС, ВМП, ВМ-1, а также кварцевые волокна, в качестве аппретов для стекловолокон использованы органосилановые соединения: АГМ-3, АГМ-9, ХПТЭС, вторичные аminosиланы и парафиновая эмульсия.

Исследование динамических вязкоупругих свойств полимерных материалов проведено на установке, в которой реализован метод вынужденных изгибных резонансных колебаний консольно закрепленного стержня. Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ДТГ) анализ был выполнен на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи при скорости нагревания образца 3 град/мин.

При исследовании механических релаксационных

свойств стеклопластиков установлено наличие четырех областей релаксации. Наиболее интересные явления установлены в области проявления процесса сегментальной релаксации. Нами обнаружена мультиплетность главного  $\alpha$ -релаксационного процесса в стеклопластиках, проявляющаяся в появлении дополнительного  $\alpha^1$ -пика внутреннего трения в области перехода полимерной матрицы из стеклообразного в высокоэластичное состояние (рисунок 1). Для стеклопластиков дополнительный пик появляется при более низких температурах по отношению к температуре механического стеклования неармированного полимера.

Сравнительное исследование логического ряда материалов с усложняющимся составом и структурой: 1) эпоксидный полимер; 2) эпоксидный полимер, модифицированный аппретом, применяемым для поверхностной обработки стекловолокна; 3) эпоксидный полимер, армированный различным количеством аппретированного стеклянного волокна (рис. 1), методами вынужденных изгибных резонансных колебаний, ДТА и ДТГ, позволило установить механизм явления мультиплетности. Она обусловлена наложением двух или более релаксационных процессов в структурно гетерогенной полимерной матрице армированного пластика в области стеклования; размораживанием сегментальной подвижности в слое полимера, находящемся вдали от поверхности стекловолокна и имеющем такие же структуру и свойства, как и неармированный полимер ( $\alpha$ -процессом) с энергией активации  $U = 17.4$  ккал/моль и дополнительным процессом  $\alpha^1$ -релаксации с энергией активации 16.5 ккал/моль в дефектном, пластифицированном, менее сшитом граничном слое полимера (толщина её составляет приблизительно 1.3 мкм) вблизи поверхности волокна, и проявляющемся поэтому при более низких температурах по сравнению с  $\alpha$ -процессом.

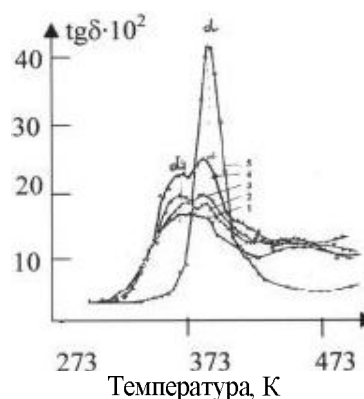


Рисунок 1 – Температурная зависимость  $\text{tg}\delta$  исходного полимера ЭДТ-10/5/ и стеклопластика на его основе с различным объемным содержанием стекловолоконка ВМ-1 (аппрет АГМ-3):

1 – 73 %; 2 – 70,5 %; 3 – 65 %; и 4 – 61,8 %

Отнесение области  $\alpha^1$ -релаксации к процессам в граничном слое обосновано следующими экспериментальными данными. В стеклопластике аппрет, в основном, локализуется на границе волокно-полимер и его содержание составляет 6-12 масс. % по отношению к массе связующего; введение, например, более 1,5 масс. % аппрета АГМ-3 в полимер ЭДТ-10 приводит к его пластификации. Температурное положение  $\alpha^1$ -процесса стеклопластика совпадает с  $\alpha$ -процессом системы ЭДТ-10+3 масс. % АГМ-3. Изменение интенсивности проявления  $\alpha^1$ - и  $\alpha$ -процессов при увеличении содержания армирующих волокон (рис. 1) также свидетельствует в пользу высказанного соображения: интенсивность  $\alpha^1$ -процесса возрастает, а  $\alpha$ -процесса – убывает, что обусловлено переходом все возрастающей доли полимерной матрицы в граничные пластифицированные слои, где сегментальная подвижность менее заторможена.

Следует также иметь в виду, что температурные положения областей проявления  $\alpha$ -процессов стеклопластика и полимера ЭДТ-10 совпадают. Результаты исследования стеклопластиков методами оптической и электронной микроскопии свидетельствуют о различии структуры полимера вблизи поверхности армирующего волокна и вдали от неё (рисунок 2).

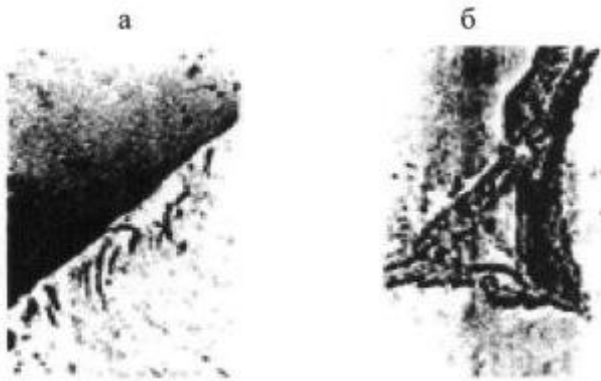
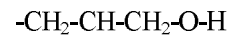


Рисунок 2 – Микроструктура однонаправленного стеклопластика на основе полимера ЭДТ-10, стекловолокон марки ВМ-1, аппрета АГМ-3:  
а) граница между волокном и полимером;  
б) полимер между тремя волокнами

Расширение температурного интервала проявления главного релаксационного процесса в армированных стекловолокном эпоксидных полимерах (рис. 1) обусловлено влиянием поверхности волокна, приводящим к возникновению граничных слоев полимерной матрицы с отличными по сравнению с ненаполненной полимером структурой и вязкоупругими свойствами, присутствием аппрета и изменением условий деформирования полимера в присутствии армирующих элементов [4].

Для исследованных полимерных материалов характерно проявление трех низкотемпературных ( $\gamma^1$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ) релаксационных переходов (рисунок 3). Для исходного ЭДТ-10  $\beta$ -процесс с энергией активации  $U = 9,6$  ккал/моль, обусловленный подвижностью гидроксифирной группы [201,202,16,25,26]:



проявляется при 223 К. При введении в ЭДТ-10 активной добавки АГМ-3 (более 1,5 масс. %), так же как и при введении в ЭДТ-10 аппретированных АГМ-3 стекловолокон,  $\beta$ -максимум смещается в сторону высоких температур. Вблизи температуры 193 К проявляется  $\gamma$ -переход, обусловленный подвижностью фенольных групп бисфенола – А [5, 6].

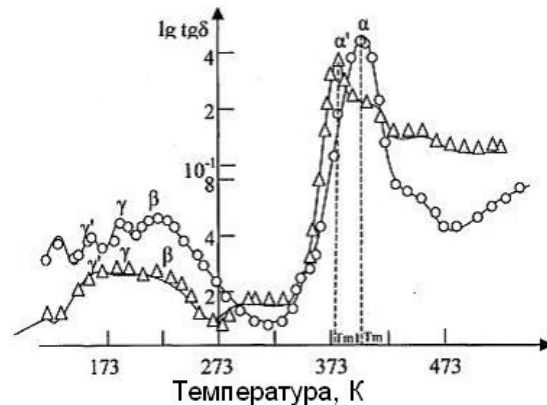


Рисунок 3 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\delta$  полимера ЭДТ-10 (1), стеклопластика (2) на основе ЭДТ-10, стекловолокон ВМ-1, аппрета АГМ-3

В интервале температур 163-169 К имеет место  $\gamma^1$ -переход, обусловленный колебанием малого числа последовательно расположенных метиленовых групп  $-\text{CH}_2-$  [5, 6].

Низкотемпературные релаксационные процессы ( $\gamma^1$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ), обусловленные размораживанием подвижности кинетических единиц малых размеров, в полимерах, армированных аппретированным стекловолокном, проявляются при более высоких температурах. Область стеклования, обусловленная подвижностью кинетических сегментов, при этом смещается в сторону низких температур. Причиной подобного характера протекания локальных релаксационных процессов является образование на границе с волокном рыхлых, пластифицированных, дефектных слоев и обусловленное этим увеличение межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии.

Между динамическим модулем упругости  $E_{ВЭЛ}^1$  стеклопластиков в высокоэластическом состоянии и максимальным значением величины механических потерь  $\text{tg}\delta_m$  в области проявления  $\alpha$ -максимума существует обратная зависимость: чем больше  $\text{tg}\delta_m$ , тем меньше  $E_{ВЭЛ}^1$ , и наоборот. Следовательно, степень сшивания полимерной матрицы армированного пластика можно оценить по величинам  $\text{tg}\delta_m$  и  $E_{ВЭЛ}^1$ . Чем больше  $E_{ВЭЛ}^1$  и меньше  $\text{tg}\delta_m$ , тем густота сетки в полимерной матрице выше. Качественной характеристикой степени сшивания полимерной матрицы композита предлагается величина:

$$n \approx \frac{E_{ВЭЛ}^1}{\text{tg}\delta_m}$$

Положения областей стеклования армированных полимеров на шкале температур располагаются в таком же порядке, что и для неармированных полиме-

ров:  $T_m(\text{УП-2124А}) < T_m(\text{ЭДТ-10}) < T_m(\text{УП-2157А}) < T_m(\text{ЭТФ})$ , а по величине максимального значения механических потерь в области  $\alpha$ -перехода – в ином порядке:  $\text{tg}\delta_m(\text{ЗТО}) < \text{tg}\delta_m(\text{УП-2157А}) < \text{tg}\delta_m(\text{ЭДТ-10}) < \text{tg}\delta_m(\text{УП-2124А})$ .

На основе изложенного можно заключить, что механизмы релаксационных процессов в исходных и армированных эпоксидных полимерах имеют аналогичную природу. Однако возникновение в армирован-

ных полимерах граничных слоев со структурой и свойствами, отличными от таковых для ненаполненных полимеров, а также конформационное ограничение молекулярных цепей вблизи поверхности армирующего волокна существенно усложняют протекание в них релаксационных процессов, что проявляется в обнаруженной мультиплетности главного релаксационного процесса и в изменении интенсивности и температурного положения релаксационных процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1997. 245 с.
2. Магомедов Г.М., Зеленев Ю.В. Механические релаксационные свойства армированных полимеров при низких температурах // *Acta Polimerika*. 1979. Т. 30. № 12. С. 750-753.
3. Магомедов Г.М., Задорина Е.Н. Анизотропия релаксационных свойств волокнистых полимерных композитов // *ДАН СССР*. 1986. Т. 286. № 3. С. 630-634.
4. Перелечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
5. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 432 с.
6. Руднев С.Н. Структура и молекулярная подвижность густосшитых эпоксиаминных полимеров: Дис... канд. хим. наук. М., 1982.

**УДК 621.9.04**  
**СКИМБАЕВ М.Р.**

## Управление точностью формы и расположения отверстий с учетом текущего радиуса обработки

Упругие отжати инструмента при растачивании происходят как в радиальном, так и в тангенциальном направлении, однако в силу их малости по сравнению с изменением текущего радиуса обрабатываемого отверстия, искажение формы при тангенциальных отжати будет малым второго порядка. Поэтому будем рассматривать только управление радиальными упругими отжати от изменения текущего радиуса обрабатываемого отверстия.

Даже при очень высокой геометрической точности современного оборудования для достижения высокой точности формы и расположения растачиваемых отверстий требуется высокая точность предварительно обработанных отверстий заготовки. Это условие является следствием наличия в технологической системе доминирующей колебательной системы – борштанги, являющейся звеном с малой жесткостью. Увеличению жесткости этого звена препятствуют объективные причины со стороны габаритов обрабатываемых отверстий. За счет существенного снижения отклонения от круглости, а также уменьшения отклонения расположения обрабатываемых поверхностей можно расширить область применения растачивания на случаи, когда по эксплуатационным соображениям этот метод обработки допускается как окончательный. Кроме того, применение управления точностью формы также оправдано снижением трудоемкости обработки, поскольку уменьшение коэффициента уточнения  $k_u$  позволяет, при прочих равных условиях, уменьшить количество рабочих ходов и добиться соответствия требованиям к точности обработки, а управление точностью формы ведет к общему повышению эффективности использования технологического оборудования [1].

Повышение эффективности использования оборудования возможно путем расширения номенклатуры

инструментов в магазине станка для оперативного применения. Величина коэффициента уточнения  $k_u$  зависит от целого ряда факторов, основными из которых являются: жесткость технологической системы, режимы резания, механические свойства материала. Эти факторы, имеющие значительные диапазоны изменения, приводят к тому, что коэффициент уменьшения погрешностей изменяется в широких пределах. Известно, что погрешность формы и расположения отверстий при растачивании, как правило, вызвана запаздыванием изменения силы резания по отношению к изменению толщины срезаемого слоя. Нестабильность упругих отжати инструмента, снижающая точность формы и расположения обрабатываемых отверстий, может принимать вид колебательного процесса с переменными амплитудами и частотой порядка  $10\text{-}10^3$  Гц [1, 2], что порождает технические проблемы обеспечения достаточного быстродействия систем управления упругими отжати. Его длительность сравнима с периодом колебаний упругих отжати и колебаний припуска в рассматриваемом диапазоне и потому оно должно быть учтено в разрабатываемых системах управления при механической обработке металлов.

Аналогично необходимо учитывать и запаздывание съема и обработки управляющего воздействия, достигающего  $10^{-3}\text{-}10^{-2}$  сек в системах с пьезоэлектрическими преобразователями [3].

В связи с этим перспективным является использование аналоговых систем управления с пьезоэлектрическими исполнительными органами [4, 5].

Для управления точностью формы ранее применялось устройство, осуществляющее коррекцию смещений вершины резца от действия радиальной составляющей силы резания  $P_r$ . Это устройство выполнено в виде рамы с подвижной и неподвижной плата-