



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 230 309** <sup>(13)</sup> **C2**  
 (51) МПК<sup>7</sup> **G 01 N 19/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
 ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

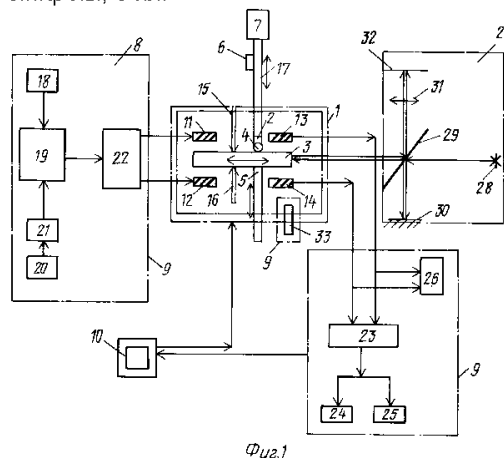
(21), (22) Заявка: 2001120885/28, 26.07.2001  
 (24) Дата начала действия патента: 26.07.2001  
 (43) Дата публикации заявки: 27.09.2003  
 (46) Дата публикации: 10.06.2004  
 (56) Ссылки: SU 248326 A, 10.07.1969. SU 1788602 A1, 15.01.1993. RU 2002243 C1, 30.10.1993. SU 64999 A, 31.08.1945. GB 1543945 A, 11.04.1979. US 4332161 A, 01.06.1982.  
 (98) Адрес для переписки:  
 123181, Москва, ул. Исаковского, 4, корп.2,  
 кв.264, В.Ю. Науменко

(72) Изобретатель: Науменко В.Ю. (RU),  
 Белогубцев Е.С. (RU), Науменко А.В. (RU)  
 (73) Патентообладатель:  
 Науменко Владимир Юрьевич (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОМПЛЕКС ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57)  
 Группа изобретений относится к средствам определения параметров поверхностных слоев при динамическом контакте с твердым веществом, например, шин автомобиля и дорожного покрытия. Способ определения параметров граничных слоев полимерных материалов включает в себя механическое воздействие твердым телом на образец и определение при этом параметров образца, при этом на исследуемый образец одновременно воздействуют продольными колебаниями и поперечной механической нагрузкой, определяют резонансные кривые и их уширения при образовании фактического и молекулярного контактов, которые измеряются посредством частотомера. Комплекс для осуществления данного способа содержит закрепленные в корпусе нижний и верхний элементы, соединенные с системой задания и регистрации механических нагрузок и системой регистрации параметров. Комплекс дополнительно снабжен системой обработки параметров, а испытываемый образец закреплен на верхнем элементе, установленном в корпусе с возможностью вертикального перемещения, система

задания механических нагрузок выполнена в виде механизма продольных колебаний, соединенного с нижним элементом, и механизма поперечной нагрузки, соединенного с верхним элементом. Предложенная группа изобретений позволяет расширить область применения подобных средств, а именно позволяет определять эффективный объем, коэффициент жесткости отрезка цепи макромолекулы и т.п. 2 с. и 17 з.п.ф-лы, 6 ил.



RU 2 230 309 C2

RU 2 230 309 C2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 230 309** <sup>(13)</sup> **C2**  
 (51) Int. Cl.<sup>7</sup> **G 01 N 19/00**

RUSSIAN AGENCY  
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001120885/28, 26.07.2001  
 (24) Effective date for property rights: 26.07.2001  
 (43) Application published: 27.09.2003  
 (46) Date of publication: 10.06.2004  
 (98) Mail address:  
 123181, Moskva, ul. Isakovskogo, 4, korp.2,  
 kv.264, V.Ju. Naumenko

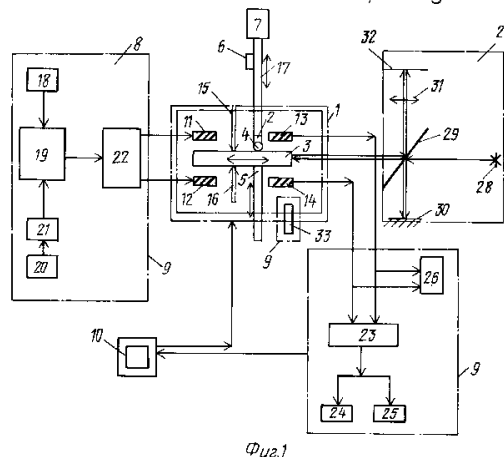
(72) Inventor: Naumenko V.Ju. (RU),  
 Belogubtsev E.S. (RU), Naumenko A.V. (RU)  
 (73) Proprietor:  
 Naumenko Vladimir Jur'evich (RU)

(54) **TECHNIQUE ESTABLISHING PARAMETERS OF BOUNDARY LAYERS OF POLYMER MATERIALS AND COMPLEX FOR ITS IMPLEMENTATION**

(57) Abstract:

FIELD: determination of parameters of surface layer during dynamic contact with solid substance. SUBSTANCE: technique measures parameters of boundary layers of tires contacting pavement. Technique establishing parameters of boundary layers of polymer materials includes mechanical action with solid body on specimen and determination of parameters of specimen. Examined specimen is exposed to simultaneous action of longitudinal vibrations and lateral mechanical load, resonance curves are found and their broadening with formation of actual and molecular contacts, which are measured by means of frequency meter. Complex for implementation of technique has lower and upper members anchored in housing and connected to system setting and recording mechanical loads and system recording parameters. Complex is supplemented with system processing parameters. Tested specimen is fixed on upper member mounted in housing for vertical movement. System setting mechanical loads

comes in the form of mechanism of longitudinal vibrations linked to lower member and mechanism of lateral load linked to upper member. EFFECT: expanded application field, determination of effective volume and stiffness coefficient of section of molecular chain. 20 cl, 6 dwg



RU 2 230 309 C2

RU 2 230 309 C2

Изобретения относятся к компьютерным технологиям и могут найти применение для определения параметров поверхностных слоев при динамическом контакте с твердым веществом, например, шин автомобиля и дорожного покрытия.

Наиболее близкими по технической сущности является способ и комплекс для его реализации, в которых определяли характеристики полимерных материалов [1].

Недостатками данного способа и комплекса для его реализации являются недостаточная чистота проведения эксперимента, низкая информативность и разрушение образца.

Техническая сущность заключается в том, что в способе определения параметров граничных слоев полимерных материалов, включающего механическое воздействие твердым телом на образец и определение при этом параметров образца, на исследуемый образец воздействуют продольными колебаниями поперечной механической нагрузкой, определяют резонансные кривые и их уширения при образовании фактического и молекулярного контактов, которые фиксируются временным параметром. Воздействуют изменяющимися колебаниями и постоянной механической нагрузкой. Увеличивают величину амплитуды продольных колебаний после достижения приращения параметров колебаний предела погрешности их измерений. Амплитуду продольных колебаний увеличивают до величины не более  $5 \cdot 10^{-5}$  см. При воздействиях изменяют температуру образца. При воздействиях изменяют компоненты образца. Воздействуют ультразвуковыми колебаниями. Ультразвуковые колебания воспроизводят пьезокварцевым резонатором.

Техническая сущность комплекса для осуществления способа определения параметров пограничных слоев полимерных материалов заключается в том, что в комплексе, содержащем закрепленные в корпус нижний и верхний элементы, соединенные с системами задания механических нагрузок и регистрации параметров, он снабжен системой обработки параметров, а испытуемый образец закреплен на верхнем элементе, установленном в корпусе с возможностью вертикального перемещения, система задания механических нагрузок соответственно выполнена в виде механизма нагрузки, соединенного с верхним элементом. Система регистрации включает устройства регистрации продольных колебаний на предварительном и основном этапах и поперечной нагрузки. Нижний элемент выполнен в виде пьезокварца, а верхний элемент - в виде металлической пластины. Механизм продольных колебаний выполнен в виде блока возбуждения, включающего соответственно электрически соединенные между собой одну пару пластин конденсатора, установленную с зазором относительно пьезокварца, усилители мощности модулирующей и боковой частот, генератора низкой частоты, задающего генератора и балансного модулятора. Механизм поперечной нагрузки выполнен в виде тарированных балансов. Устройство регистрации продольных колебаний содержит соответственно электрически соединенные

между собой другую пару пластин конденсатора, установленных с зазором относительно пьезокварца, усилитель напряжения, осциллограф, цифровой вольтметр и частотомер, устройство регистрации поперечной нагрузки выполнено в виде оптического оптиметра. Устройство регистрации продольных колебаний на предварительном этапе выполнено в виде оптического блока, включающего источник света, кварцевую пластину, зеркало, линзу и экран. Система обработки параметров выполнена в виде компьютера. Корпус выполнен термостатированным, внутри которого установлен нагревательный элемент. Система регистрации снабжена устройством для фиксации температуры внутри корпуса, электрически соединенного с системой обработки параметров.

Задача, которая решается изобретениями, заключается в приближении к реальным условиям воздействия нагрузок на образец, возможности обследовать после испытаний образец и повышении информативности.

Сущность изобретений поясняется графическими материалами, где изображены на:

фиг.1 - принципиальная схема комплекса;  
фиг.2 - общий вид основного блока;

фиг.3 - графическая зависимость изменения величины амплитуды колебания пьезокварца от напряжения на пластинах 13, 14;

фиг.4, 5 - таблицы релаксационных характеристик образования контакта ПВА - пьезокварц и СКН-26М - пьезокварц при различных температурах;

фиг.6 - таблица времени образования контакта СКН-26М - пьезокварц в зависимости от амплитуды колебания пьезокварца.

Комплекс содержит термостатированный корпус 1, внутри которого установлены с возможностью перемещения друг относительно друга верхний и нижний элементы 2 и 3, на одном из которых, например верхнем элементе 2, размещен исследуемый объект 4. Изменение зазора между элементами 2 и 3 осуществляют механизмом точного перемещения 5 (резьбовое соединение) и грубого перемещения, выполненным в виде червячной пары 6. Усилие поджатия исследуемого объекта определяют с помощью элемента 7. Устройство снабжено системами задания (возбуждения), регистрации и обработки параметров 8, 9, 10. Нижний элемент 3 выполнен из пьезокварца, а верхний элемент 2 - из металла, высота неровностей всех поверхностей граней пьезокварца не должна превышать 0,03 мм. Нижний элемент 3 размещен с зазором не менее 0,2 мм между двумя парами пластин 11, 12 и 13, 14 конденсаторов и закреплен в корпусе 1 при помощи игл 15, 16, одна из которых подпружинена и установлена с возможностью фиксированного вертикального перемещения. Верхний элемент 2 установлен с возможностью вертикального перемещения и соединен штоком 17 с элементом 7, фиксирующим усилие поджатия исследуемого объекта 4. Одна пара 13, 14 - для снятия параметров напряжений с пьезокварца 3 при прямом пьезоэффекте - соединена с системой регистрации параметров 9. Блок-схема систем возбуждения колебаний

пьезокварца 3 и снятия напряжений с пластин 13, 14 содержит соответственно соединенные между собой задающий генератор 18, балансный модулятор 19, генератор низкой частоты 20, усилители мощности модулирующей и боковой частот 21, 22. Усилитель мощности боковой частоты 22 соединен с пластинами 11, 12 конденсатора, а другая пара пластин 13, 14 конденсатора соединена через усилитель напряжения 23 с осциллографом 24. Кроме того, пластины 13, 14 конденсатора соединены с цифровым вольтметром 25 и частотомером 26. Измерение величины амплитуды относительных смещений пьезокварца 2 осуществлялось с помощью оптической системы, содержащей источник света (лазер) 27, кварцевую пластину 28, зеркало 29, линзу 30, экран 31.

Работает комплекс следующим образом.

Перед работой определяют частотные характеристики ненагруженного пьезокварца 3, т.е. воспроизводят его резонансную кривую и ее уширение. Система задания параметров (возбуждения) работает следующим образом. Стабилизированный синусоидальный сигнал опорной частоты  $f=75$  кГц, вырабатываемый задающим генератором 18, поступает на вход балансного модулятора 19, где он модулируется по амплитуде синусоидальным напряжением генератора низкой частоты 20 частотой  $f_m=3$  кГц. Разностная боковая частота модулированного сигнала  $f_0=f-f_m$  с выхода балансного модулятора 19 поступает в модулирующий усилитель мощности 22. Усилитель мощности 22 обеспечивает необходимую мощность возбуждения (раскачки) пьезокварца 3 до амплитуды  $\sim 10^{-5}$  м. С выхода модулирующего усилителя мощности 22 сигнал  $f_0$  поступает на пластины 11, 12 конденсатора для возбуждения в пьезокварце 3 механических колебаний. Механические колебания пьезокварца 3 наводят на второй паре пластин 13, 14 конденсатора электрический сигнал, который усиливает частоту модулирующего сигнала и тем самым частоту возбуждающего пьезокварц 3 напряжения на пластинах 11, 12, снимается резонансная кривая пьезокварца 3, частота выходного сигнала измерялась частотомером 26 в режиме времени  $t_v$ . Амплитуду наведенного пьезокварцем сигнала с пластин 13, 14 измеряли цифровым вольтметром 25. Напряжение, снимаемое с пластин 13, 14 конденсатора, измеряют для поддержания постоянной амплитуды смещения пьезокварца 2 в процессе работы. На фиг.3 приведена зависимость амплитуды смещения пьезокварца 3 от величины напряжения на пластинах 13, 14 конденсатора.

Определение амплитуды смещения пьезокварца 3 осуществлялось следующим образом. Монохроматический пучок света от лазера 27, имеющий длину волны излучения  $\chi=632$  нм, направлялся на кварцевую пластину 28, которая разделяла свет на пучки (лучи) 1, 2. Пучок 1, прошедший сквозь кварцевую пластину 28, попадая на торцевую поверхность 32 пьезокварца 3 и отражаясь от нее, вновь попадал на поверхность кварцевой пластины 28. Пучок 2, отразившийся от поверхности кварцевой пластины 28 и пройдя сквозь нее, проецировался вместе с отраженным от

кварцевой пластины 28 пучком 1 на экране 31, создавая интерференционную картину. Максимум интерференционной картины соответствует разности хода лучей, равной

$$\Delta = 2n \frac{\chi}{2},$$

интерференционной картины на экране 31 на пути пучков 1 и 2 установлена линза 30. Изменяя расстояние между кварцевой пластиной 28 и зеркалом 29, регулируется четкость изображений на экране 31. При подаче электрического напряжения на пластины 11, 12 для возбуждения пьезокварца 3 интерференционная картина на экране 31 размывается. При дальнейшем увеличении напряжения на пластинах 11, 12 вновь образуется четкая интерференционная картина. Таким образом, изменяя напряжения на пластинах 11, 12 фиксируют размытие (min) и четкость (max) интерференционной картины, которые отличаются друг относительно друга на разность хода. Колеблющийся пьезокварц 3 наводит на пластинах 13, 14 электрическое напряжение, пропорциональное амплитуде смещения. Поэтому максимумы интерференции соответствуют условию, когда амплитуда колебания кварца изменяется на  $\chi$ :

$$x = \chi n = \Delta = 2n \frac{\chi}{2},$$

где  $x$  - амплитуда перемещения пьезокварца 2;

$n$  - порядок максимума;

$\Delta$  - перемещение пьезокварца;

$\chi$  - длина волны.

Когда амплитуда пьезокварца  $x=\chi$ , на экране образуется первая четкая картина интерференции, затем при  $x=2\chi$  - вторая и т.д. В промежутках

при  $x = \frac{\chi}{2}$  и  $x = \frac{3}{2}\chi$  наблюдаются

размытые картины, т.е. минимумы. На фиг.5 представлен градуировочный график изменения амплитуд колебания пьезокварца 3 при различных напряжениях на пластинах 13, 14 конденсатора. В дальнейшем амплитуда колебаний пьезокварца контролировалась согласно графику (фиг.3) цифровым вольтметром 25.

Изменяли частоту модулирующего генератора по осциллографу, когда амплитуда электрического напряжения, снимаемого с пластин 13, 14 конденсатора достигала  $U_c=0,707 U_{max}$ , определяли по частоту боковые частоты  $f_+$  и  $f_-$  и по их разности величину полосы уширения резонансной кривой ненагруженного пьезокварца  $F=f_+-f_-$ .

При включении питания кварцевый генератор 18 системы задания 8 вырабатывает стабилизированный синусоидальный сигнал на частоте  $f=75$  кГц, который модулируется низкочастотным сигналом частотой  $f_m=3$  кГц генератора 20 и усиливается усилителем низкой частоты 21. Разностная боковая частота промодулированного сигнала  $f_0=f-f_m$  с выхода балансного модулятора 19 усиливается усилителем мощности 22. Каскад усиления

усилителя мощности 22 обеспечивает необходимую мощность раскачки пьезокварца 6 до амплитуды его смещения, равной  $5 \cdot 10^{-4}$  см. С выхода усилителя мощности 22 сигнал поступает на первую пару пластин 11 и 12 кварцевого резонатора 3 для возбуждения в пьезокварце 6 механических колебаний по длине. Эти механические колебания пьезокварца 6 за счет пьезоэффекта наводят на второй паре пластин 13 и 14 кварцевого резонатора 3 электрическое напряжение, которое фиксируется цифровым вольтметром 25 и усиливается декадным усилителем 23. С выхода декадного усилителя 23 сигнал подается на осциллограф 24 и на частотомер 26 для снятия резонансной кривой кварцевого резонатора 2. Резонансная кривая кварцевого резонатора снимается следующим образом. Изменяя частоту модулирующего сигнала на генераторе низкой частоты 20, проводят измерение частоты и амплитуды снимаемого с пьезокварца (с пластин 13 и 14) электрического напряжения с помощью осциллографа 24 и частотомера 26 и эти данные заносятся в компьютер 10 для обработки информации.

Для определения величины амплитуды механических колебаний пьезокварца 6 используется оптическая система 34, в основе работы которой применен интерференционный метод, заключающийся в следующем. Монохроматический луч лазера 27, длина волны излучения которого равна  $\lambda = 632$  нм, попадая на кварцевую плоскопараллельную пластинку 28, разделяется ею на два луча. Первый луч, пройдя пластинку 28, попадает на торцевую поверхность пьезокварца 6, отражается и, вторично отразившись от пластинки 28 попадает на экран 31. Второй луч отражается от пластинки 28 попадает на плоское зеркало 29, отражается от него и, пойдя через пластинку 28, также попадает на экран 31. За счет геометрической разности хода этих лучей, подбирая расстояние между пластинкой 28 и зеркалом 29, достигают на экране 31 четкой интерференционной картины. Для увеличения размера интерференционной картины на пути интерферирующих лучей установлена линза 30. Постепенно увеличивая электрическое напряжение на первой паре пластин 11 и 12, с помощью усилителя мощности 22, увеличивают и амплитуду механического смещения пьезокварца 6, при этом когда амплитуда колебания пьезокварца 6 будет удовлетворять условию максимума интерференции, интерференционная картина вновь станет четкой. Таким образом, постепенным возрастанием амплитуды смещения пьезокварца 6 будет чередование размытостей интерференционной картины и ее четкого наблюдения. Условие, при котором наблюдается четкая картина интерференции, удовлетворяет соотношению

$$\Delta = \frac{x}{2} = \lambda n$$

здесь  $\Delta$  - геометрическая разность хода лучей,  $x$  - амплитуда механических колебаний пьезокварца,  $\lambda$  - длина волны лазера,  $n$  - порядок наблюдаемой четкой интерференционной картины после первой ее размытости.

Снимая одновременно с увеличением

амплитуды колебания пьезокварца 3 и электрическое напряжение, наводимое на пластинах 13 и 14, с помощью цифрового вольтметра 25, строят для данного пьезокварца градуировочный график зависимости амплитуды механического смещения пьезокварца 3 от величины снимаемого с выходных пластин кварцевого резонатора электрического напряжения (фиг.2). Это необходимо для определения величины амплитуды смещения пьезокварца непосредственно в ходе проведения измерений, следя за значением напряжения цифрового вольтметра 25, снимаемого с пластин 13 и 14, по градуировочному графику.

Процесс формирования площади фактического контакта полимер - твердое тело при фиксированной нагрузке связан с деформацией неровностей на поверхности полимера, т.е. связан с релаксацией механического напряжения при высокоэластической деформации граничного слоя полимера, причем существующие методы показывают, что фактическая площадь контакта полимер - твердое тело перестает зависеть от времени наблюдения через 4 мин.

Однако данное устройство фиксирует изменение параметров колебания системы ( $df$  и  $ddF$ ) полимер - пьезокварц с течением времени, существенно превышающего 4 минуты, что связано с увеличением числа молекулярных связей сегментов цепей полимера с поверхностью пьезокварца на единицу площади фактического контакта. При этом особую роль играют релаксационные процессы, обусловленные особенностями молекулярного и надмолекулярного строения поверхностного слоя полимеров, а также подвижностью отрезков цепей макромолекул полимера, образующих связь с твердой поверхностью. Подвижность макромолекул полимеров изменяли двумя способами: 1 - изменением температуры и 2 - меняли степень сшивки вулканизата. Для определения изменений при формировании фактического контакта полимер - твердое тело поступают следующим образом. Предварительно снимается резонансная характеристика свободного (ненагруженного) пьезокварца при заданной амплитуде смещения пьезокварца и температуре контакта, при этом измеряются его резонансная частота  $f_0$  и уширение резонансной кривой  $\Delta f$  на уровне 0,707 от максимальной (резонансной) амплитуды электрического напряжения, снимаемого с выходных пластин 14 и 15, и заносятся в компьютер 10. Затем при той же температуре, опуская шток 17 с исследуемым образцом полимера до соприкосновения - нагрузка, производят через каждые 30 секунд измерения параметров резонансной кривой нагруженного пьезокварца, при той же величине амплитуды его смещения, что и для ненагруженного, а именно: резонансную частоту  $f_H$  и уширение  $\Delta f_m$  пьезокварца, которые также заносятся в компьютер 10. В компьютере производят вычитание резонансных частот и значений уширения резонансных кривых нагруженного и ненагруженного пьезокварца, которые определяются соответственно как:  $df = f_H - f_0$  и  $ddF = \Delta f_H - \Delta f$ . Данные значения изменяются с течением времени образования контакта

порядка 80 минут и по этим кинетическим зависимостям определяют постоянную времени процесса релаксации  $\tau_i$  для данной температуры контакта. Эти зависимости описываются уравнением

$$df = df_0 + (df - df_0) \left( 1 - \sum A_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right)$$

где  $\tau_i$  - время релаксации  $i$ -го процесса,  $df_0$  - сдвиг резонансной частоты в момент времени  $t=0$ ,  $df$  - равновесное значение сдвига резонансной частоты,  $A_i$  - постоянная для  $i$ -го процесса.

Таким же образом проводят измерение и вычисление постоянной времени для других фиксированных температур контакта, но при той же величине амплитуды смещения пьезокарца. Получено, что процесс образования контакта описывается двумя значениями постоянных времени, которые указывают на неоднородность граничного слоя полимера (табл.1). Далее по уравнению

$$\tau_i = B_i e^{\frac{U_i}{kT}}$$

вычисляют энергию активации  $U_i$  т.е. величину потенциального барьера, которую преодолевает отрезок цепи макромолекулы, чтобы перейти из одного равновесного состояния в другое, образуя при этом адгезионную связь с поверхностью пьезокарца, и постоянную  $B_i$ . Здесь:  $\tau_i$  - постоянная времени процесса релаксации,  $B_i$  - некоторая константа,  $U_i$  - энергия активации,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - температура контакта. Зная значения постоянной  $B_i$ , по соотношению

$$V_i^{\text{эфф}} = \left[ B_i \left( \frac{kT}{\rho} \right)^3 \right]^{\frac{1}{5}}$$

где  $\rho$  - плотность полимера, вычисляют эффективный объем кинетической единицы  $V$  отрезка цепи макромолекулы.

В процессе наблюдения образования контакта поливинилацетата (ПВА) с поверхностью пьезокарца обнаружено, что существует два значения времени релаксации  $\tau_i$ , которые показывают, что в процессе участвуют различные по размерам и структуре отрезки цепей макромолекул полимера. Соответственно этому в таблице 1 приводятся значения энергии активации и эффективные объемы кинетических единиц отрезков цепей макромолекул полимера при формировании контакта полимер - твердое тело. Таким образом, в процессе формирования контакта ПВА - пьезокарц принимают участие различные по размерам и структурам отрезки цепей макромолекул (микроблоки), размеры которых существенно зависят от эффективного объема кинетической единицы, равного  $10^{-18} \text{ см}^3$ , а для высокоэластического его состояния составляет  $2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3$ . В результате температурного перехода от стеклообразного состояния к высокоэластическому возрастает подвижность сегментов (отрезков) цепей макромолекул полимера, что обуславливает увеличение вероятности перескоков и число

разрешенных конформаций, что в конечном счете приводит к уменьшению величины энергии активации с 15 ккал/моль до 9,5 ккал/моль и увеличению кинетических единиц (табл.1). Температура стеклования ПВА равна  $28^\circ\text{C}$ , поэтому при температурах образования контакта, равных  $25-30^\circ\text{C}$ , в граничном слое существует наименее упорядоченные структуры отрезков цепей макромолекул и размеры кинетических единиц составляют  $10^{-10} \text{ см}^3$  (табл.1). При образовании формирования контакта вулканизат (СКН-26-М) - пьезокарц также обнаружено существование двух процессов физической стадии релаксации, но в этом случае величины энергии активации существенно отличаются (табл.2). Появление более длительного процесса релаксации происходит при температурах контакта выше комнатной и, чем больше количество введенной в матрицу полимера серы, тем при больших температурах обнаруживается второй процесс релаксации. Так для каучука, содержащего 32% серы, второй релаксационный процесс наблюдается при температуре  $60^\circ\text{C}$  (табл.2). Увеличение степени сшивки (добавка серы) приводит к уменьшению размеров свободных цепей, поскольку уменьшается расстояние между физическими и химическими узлами, что приводит к уменьшению подвижности и возрастанию энергии активации, а релаксационные процессы идут медленнее (табл.2). Размеры кинетических единиц уменьшаются с введением процентного содержания серы и объем кинетических единиц составляет  $7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3$  и  $4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$  для вулканизата, содержащего 17% серы, и  $1,8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3$  и  $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3$  для вулканизата, содержащего 24% серы.

Таким образом, при формировании фактического (молекулярного) контакта полимер - пьезокарц в граничном слое полимера происходит перестройка молекулярной структуры, в которой принимают участие разного размера кинетические единицы цепей макромолекул полимера. Эта дискретность связана с существованием разных морфологических типов структур неоднородностей микрообластей в граничном слое полимеров и с различными временами их разрушения и образования.

Согласно нашей теории формирования контакта полимер - твердое тело, основанной на двухуровневой модели, в основе которой лежит процесс образования и процесс разрыва связей цепей макромолекул с поверхностью пьезокарца, которая имеет амплитуду смещения  $A$ , следует, что постоянная времени релаксации процесса контакта уменьшается с ростом амплитуды колебания пьезокарца

$$\tau_i = \frac{\tau_0}{1 + 2\alpha A^2 \tau_0}$$

где  $A$  - амплитуда колебания пьезокарца,  $\alpha$  - постоянная размерности,  $\tau_0$  - постоянная времени релаксации при амплитуде пьезокарца, равной нулю.

Рассматривая формирование контакта полимер - пьезокарц при различных фиксированных амплитудах колебания

пьезокварца, которые устанавливаются путем изменения напряжения на выходе усилителя мощности 22 и фиксации амплитуды колебания пьезокварца цифровым вольтметром 25, получили, что с возрастанием амплитуды колебания пьезокварца время установления контакта уменьшается, что приведено в табл.3. Уменьшение времен релаксации процесса установления контакта объясняется тем, что при больших амплитудах колебания пьезокварца увеличивается подаваемая за цикл энергия и возрастает вероятность разрыва связей, контактирующих сегментов макромолекул с поверхностью пьезокварца. Вследствие чего динамическое равновесие между частотой отрыва и частотой образования связей наступает при меньшем времени наблюдения, что полностью подтверждается нашей теорией (табл.3).

Характер изменения динамических потерь и механических параметров граничного слоя полимеров определяется из условия, что при малых порядка  $10^{-8}$  см амплитудах колебания пьезокварца молекулярный контакт полностью сформирован и значения сдвига частоты  $df$  и относительного уширения  $ddF$  представляют собой равновесные величины. Тогда при заданной температуре, постепенно увеличивая напряжение с выхода усилителя мощности 22 на возбуждающие пластины 11 и 12 и фиксируя амплитуду напряжения с выходных пластин 13 и 14 цифровым вольтметром 25, проводим измерения для каждой фиксированной амплитуды колебания пьезокварца значений резонансной частоты и уширения резонансной кривой, и затем определяем сдвиг резонансной кривой  $df$  и ее относительное уширение  $ddF$ . Таким образом снимаем зависимости  $df$  - сдвига резонансной кривой и  $ddF$  - относительного уширения резонансной кривой от амплитуды колебания пьезокварца. На величину сдвига резонансной частоты влияют два фактора. Один из них - это увеличение упругости отрезка цепи макромолекулы при увеличении деформации (амплитуды колебания пьезокварца), что приводит к росту величины  $df$ . Второй фактор - это процесс отрыва связей, связанный с разрушением контакта и уменьшением величины  $df$ . Для СКН-26М, содержащего 32% серы, наблюдается уменьшение величин  $df$  и  $ddF$ , и при температуре контакта  $20^{\circ}\text{C}$  полное разрушение контакта (срыв или проскальзывание) наблюдается при амплитуде колебания пьезокварца, равной  $14 \cdot 10^{-5}$  см, а при температуре контакта, равной  $60^{\circ}\text{C}$ , полное разрушение контакта происходит при амплитуде колебания кварца, равной  $6 \cdot 10^{-5}$  см. Таким образом, отрыв сегментов цепей макромолекул полимера обусловлен наличием некоторого критического механического напряжения, возникающего при смещении контактирующих поверхностей полимер - пьезокварц, т.е. порогового значения амплитуды колебания пьезокварца. Увеличение температуры контакта содействует процессу отрыва, вызванному приложенной деформацией, и уменьшает величину критической амплитуды колебания пьезокварца.

Коэффициент жесткости отрезка цепи макромолекулы определяется по формуле

$$K = 4\pi^2 \int_i Mdf$$

где  $f$  - резонансная частота пьезокварца,  $df$  - сдвиг резонансной частоты,  $M$  - масса кварца. Рассчитанный по этой формуле коэффициент жесткости отрезка цепи макромолекулы полимера СКН-26М, содержащего 0,5% серы, равен  $37 \cdot 10^4$  Н/м при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  и  $17 \cdot 10^4$  Н/м при температуре  $60^{\circ}\text{C}$ . При содержании СКН-26М 32% серы коэффициент жесткости равен  $150 \cdot 10^4$  Н/м и  $40 \cdot 10^4$  Н/м для тех же значений температур. Таким образом, данный способ позволяет определять: эффективный объем, коэффициент жесткости отрезка цепи макромолекулы, участвующей в образовании контакта, величину критической амплитуды смещения пьезокварца, при которой происходит разрушение контакта, а также энергию потерь при разрушении контакта.

Литература

1. Сварка материалов. Справочник. - М.: Машиностроение, 1988, с. 97.

### Формула изобретения:

1. Способ определения параметров граничных слоев полимерных материалов, включающий механическое воздействие твердым телом на образец и определение при этом параметров образца, отличающийся тем, что на исследуемый образец одновременно воздействуют продольными колебаниями и поперечной механической нагрузкой, определяют резонансные кривые и их уширения при образовании фактического и молекулярного контактов, которые измеряются посредством частотомера.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что воздействуют на образец изменяющимися продольными колебаниями и постоянной поперечной механической нагрузкой.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что увеличивают величину амплитуды продольных колебаний после достижения приращения параметров колебаний предела погрешности их измерений.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что амплитуду продольных колебаний увеличивают до величины не более  $5 \cdot 10^{-5}$  см.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что при воздействиях изменяют температуру образца.

6. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что при воздействиях изменяют компоненты образца.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что воздействуют ультразвуковыми колебаниями.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что ультразвуковые колебания воспроизводят пьезокварцевым резонатором.

9. Комплекс для осуществления способа определения параметров пограничных слоев полимерных материалов, содержащий закрепленные в корпусе нижний и верхний элементы, соединенные с системой задания и регистрации механических нагрузок и системой регистрации параметров, отличающийся тем, что он снабжен системой обработки параметров, а испытуемый образец закреплен на верхнем элементе, установленном в корпусе с возможностью вертикального перемещения, система задания механических нагрузок выполнена в

виде механизма продольных колебаний, соединенного с нижним элементом, и механизма поперечной нагрузки, соединенного с верхним элементом.

10. Комплекс по п.9, отличающийся тем, что система регистрации включает устройства регистрации продольных колебаний на предварительном и основном этапах и поперечной нагрузки.

11. Комплекс по п.9 или 10, отличающийся тем, что нижний элемент выполнен в виде пьезокварца, а верхний элемент - в виде металлической пластины.

12. Комплекс по любому из пп.9-11, отличающийся тем, что механизм продольных колебаний выполнен в виде блока возбуждения, включающего соответственно электрически соединенные между собой пару пластин конденсатора, установленную с зазором относительно пьезокварца, усилитель мощности модулирующей и боковой частот, генератор низкой частоты, задающий генератор и балансный модулятор.

13. Комплекс по любому из пп.9-12, отличающийся тем, что механизм поперечной нагрузки выполнен в виде тарированных балансов.

14. Комплекс по п.12, отличающийся тем, что устройство регистрации продольных колебаний содержит соответственно

электрически соединенные между собой вторую пару пластин конденсатора, установленных с зазором относительно пьезокварца, усилитель напряжения, осциллограф, цифровой вольтметр и частотомер.

15. Комплекс по любому из пп.9-14, отличающийся тем, что устройство регистрации поперечной нагрузки выполнено в виде оптического оптиметра.

16. Комплекс по любому из пп.9-15, отличающийся тем, что устройство регистрации продольных колебаний на предварительном этапе выполнено в виде оптического блока, включающего источник света, кварцевую пластину, зеркало, линзу и экран.

17. Комплекс по любому из пп.9-16, отличающийся тем, что система обработки параметров выполнена в виде компьютера.

18. Комплекс по п.9, отличающийся тем, что корпус выполнен термостатированным и внутри него установлен нагревательный элемент.

19. Комплекс по любому из пп.9-18, отличающийся тем, что система регистрации снабжена устройством для фиксации температуры внутри корпуса, электрически соединенного с системой обработки параметров.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

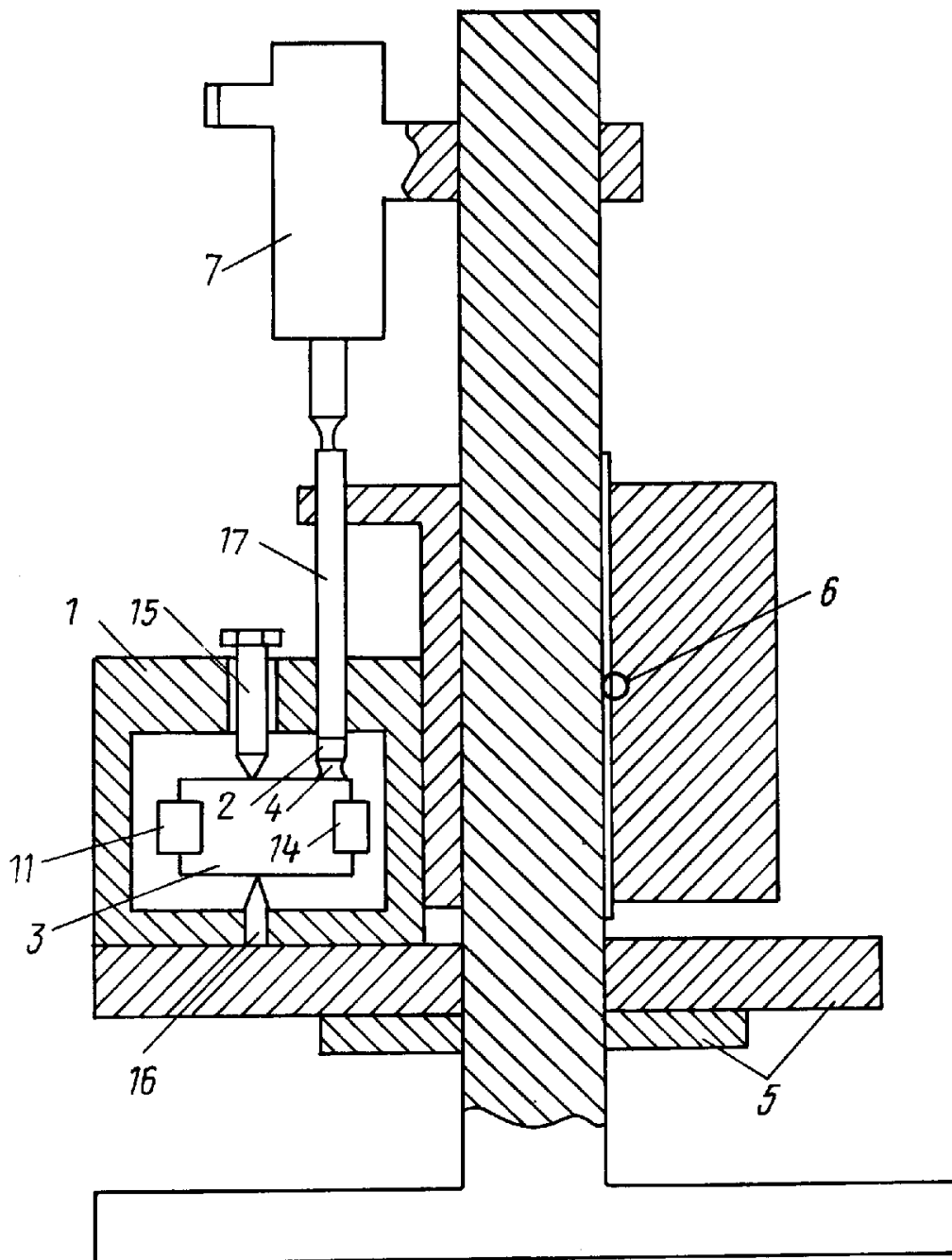
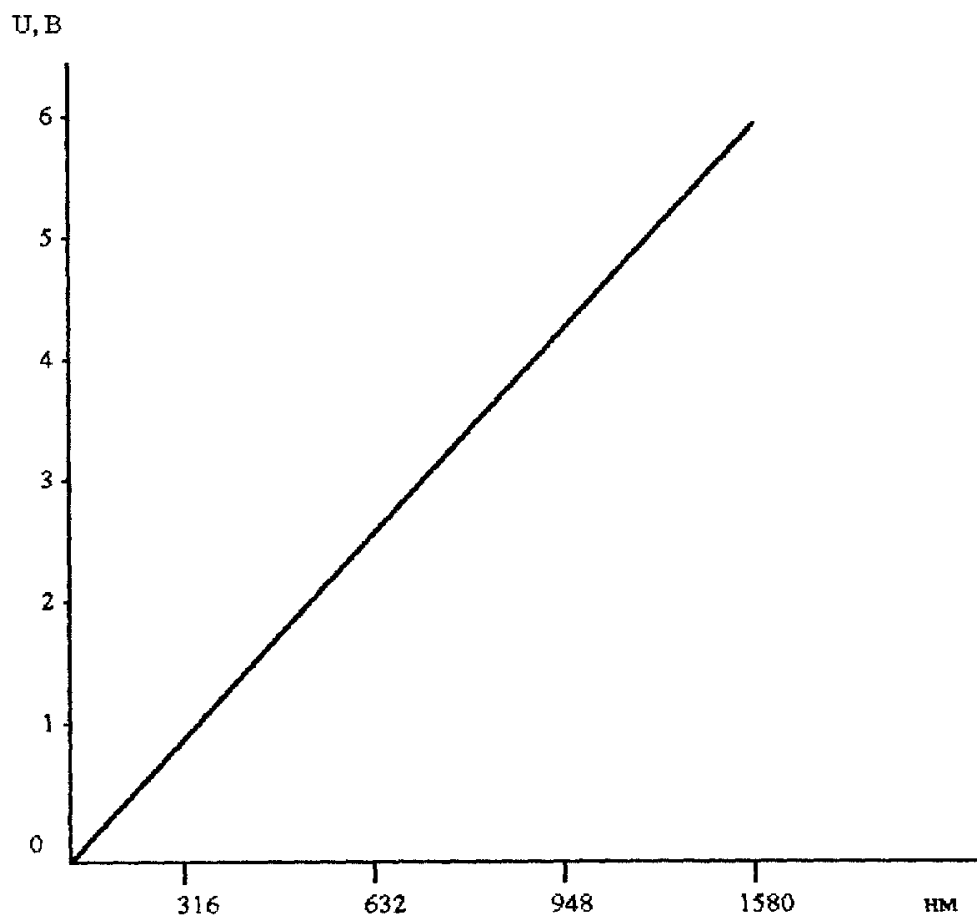


Fig. 2



Фиг. 3

Таблица 1

$T^{\circ}\text{C}$	$\tau_2, \text{с}$	$\tau_1, \text{с}$	$B_1, \text{с}$	$B_2, \text{с}$	$U, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$V_1^{\text{эфф}}, \text{см}^3$	$V_2^{\text{эфф}}, \text{см}^3$
10	1500	510	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	15	$10^{-18}$	$1,2 \cdot 10^{-18}$
15	990	378	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	15	$10^{-18}$	$1,2 \cdot 10^{-18}$
20	630	210	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	15	$10^{-18}$	$1,2 \cdot 10^{-18}$
25	504	180	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	5,8	$10^{-10}$	$10^{-10}$
30	450	150	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	5,8	$10^{-10}$	$10^{-10}$
35	378	120	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	9,5	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-14}$
40	276	90	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	9,5	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-14}$
45	204	66	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	9,5	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-14}$
50	168	-	-	$6,5 \cdot 10^{-5}$	9,5	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-14}$

Фиг.4

Таблица 2

%	T <sup>0</sup> C	$\tau_2, c$	$\tau_1, c$	$B_1, c$	$B_2, c$	$U_1 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$U_2 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$V_1^{\text{эфф}}$	$V_2^{\text{эфф}}$
серы									
17	20	660	-	$1,4 \cdot 10^{-5}$	9	10,4	2,7	$7 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-7}$
	30	378	810	$1,4 \cdot 10^{-5}$	9	10,4	2,7	$7 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-7}$
	40	234	660	$1,4 \cdot 10^{-5}$	9	10,4	2,7	$7 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-7}$
	50	132	540	$1,4 \cdot 10^{-5}$	9	10,4	2,7	$7 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-7}$
	60	20	480	$1,4 \cdot 10^{-5}$	9	10,4	2,7	$7 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-7}$
24	20	1800	-	$9 \cdot 10^{-7}$	3,8	12,6	3,7	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	30	990	1050	$9 \cdot 10^{-7}$	3,8	12,6	3,7	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	0	490	900	$9 \cdot 10^{-7}$	3,8	12,6	3,7	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	50	300	780	$9 \cdot 10^{-7}$	3,8	12,6	3,7	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
	60	138	600	$9 \cdot 10^{-7}$	3,8	12,6	3,7	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
32	30	3000	-	$2,6 \cdot 10^{-10}$	-	18	-	$1,5 \cdot 10^{-19}$	-
	40	1020	-	$2,6 \cdot 10^{-10}$	-	18	-	$1,5 \cdot 10^{-19}$	-
	50	420	-	$2,6 \cdot 10^{-10}$	-	18	-	$1,5 \cdot 10^{-19}$	-
	60	204	-	$2,6 \cdot 10^{-10}$	-	18	-	$1,5 \cdot 10^{-19}$	-

Фиг.5

Таблица 3

$A \cdot 10^{-5} \text{ см}$	1	2	4	6	8	10
% серы 17						
17	660	640	470	340	240	70
24	1800	1220	900	500	300	-
30	3000	2060	1380	900	-	-

Фиг.6