



УДК 53.082:539.32

© *А. В. Баханцов, В. И. Римлянд, В. Н. Старикова, Е. А. Мясников, 2007*

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ В АВТОМАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Баханцов А. В. – аспирант кафедры «Физика»; *Римлянд В. И.* – проректор по НИРиИ, д-р техн. наук, проф. кафедры «Физика»; *Старикова В. Н.* – аспирант, преп. кафедры «Физика»; *Мясников Е. А.* – канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры «Высшая математика» (ТОГУ)

Разработан автоматизированный программно-аппаратный комплекс для исследования физических свойств материала, изменяющихся в широком диапазоне в течение длительного времени. Комплекс позволяет непрерывно измерять реологические, акустические и электрические свойства образца при переходе из жидкого в гелеобразное и твердое состояние. Приведены результаты исследований процесса отверждения полимеризующихся составов.

An automated hardware-software complex has been designed for studying the physical properties of substances which are broadly varied for a long period of time. The complex makes it possible, in a continuous regime, to measure rheological, acoustic, and electrical properties of a substance in its transition from a liquid state into a gel-like and solid state. There have been given the investigation results for the solidification process of the compounds to be polymerized.

Изучение физических свойств полимеризующихся составов является сложной задачей, характеризующейся целым рядом трудностей. Как правило, интерес представляет не отдельный параметр, а сразу группа свойств изучаемого образца и необходимо измерять несколько параметров для расчета физических величин, характеризующих образец в конкретный момент полимеризации. Практически состав каждого полимерного образца является уникальным, поэтому измерения всех физических свойств состава должны проводиться на образцах одной композиции одновременно. Время полимеризации состава так же оп-

ределяется его композицией и составляет от нескольких часов до десяти суток. В процессе полимеризации образец проходит несколько фазовых состояний: жидкое, вязкое, гелеобразное, эластичное, твердое, при этом измерительный процесс не должен прерываться, а условия измерения должны оставаться неизменными. Данные особенности обуславливают актуальность разработки новых методов динамического контроля свойств полимеров и автоматизации процессов измерения.

Автоматизированный комплекс состоит из трех измерительных систем, обеспечивающих измерение трех групп свойств: реологических – вязкость и модуль сдвига, акустических – скорость звука, дисперсия, затухание и электрических – электросопротивление. Каждая из измерительных систем имеет свою ячейку или кювету для размещения исследуемого состава; измерения идут параллельно на трех установках, и соответственно исследуется динамика реологических, акустических и электрических свойств образцов одного состава.

Исследование реологических свойств

Автоматизированная система для измерения реологических свойств полимеризующихся составов представляет собой измерительную установку на основе модифицированного нами метода свободнотухающих крутильных колебаний. Метод свободных крутильных колебаний является одним из наиболее эффективных и распространенных динамических методов исследования механических свойств твердых материалов [1, 2]. Модифицированный метод крутильных колебаний позволяет изучать вязкоупругие свойства веществ в различных физических состояниях (высоковязком жидком, гелеобразном и твердом), а также при переходе из одного состояния в другое, при неизменности условий измерений на протяжении всего эксперимента [3]. На рис.1 приведен вид созданной установки. В качестве кюветы для размещения исследуемого образца используется тонкостенная полимерная трубка 1 (длина 200 мм, диаметр 5 мм). Толщина стенки кюветы не превышает 10 мкм, а вязкоупругие свойства пустой кюветы близки к нулю. Состав 2 в жидком состоянии заливается в кювету. Полученный таким образом составной образец является основой колебательной подсистемы крутильного маятника. Для увеличения инерционных свойств колебательной подсистемы в нижней части кюветы установлен инерционный диск 3.

В процессе измерения крутильный маятник периодически выводится из состояния равновесия путем отклонения инерционного диска в горизонтальной плоскости на угол 5-8 градусов с помощью электромагнита. После снятия нагрузки (отключения электромагнита) колебательная подсистема начинает совершать свободнотухающие



крутильные колебания. На начальной стадии процесса отверждения, когда упругие свойства полимеризующегося состава еще недостаточно выражены, в колебательную подсистему включается упругий элемент 4 в виде эластичного жгута или пружины, который обеспечивает необходимое для дальнейших расчетов количество колебаний. Параметры колебаний (частота, декремент затухания, длительность колебаний) определяются вязкоупругими свойствами изучаемого состава, инерционными свойствами системы в целом, механическими свойствами упругого элемента. По мере отверждения образца изменяются и параметры затухающих колебаний. Перед началом измерительного цикла производится запись колебаний системы с пустой кюветой и рассчитываются параметры установки и упругого элемента.

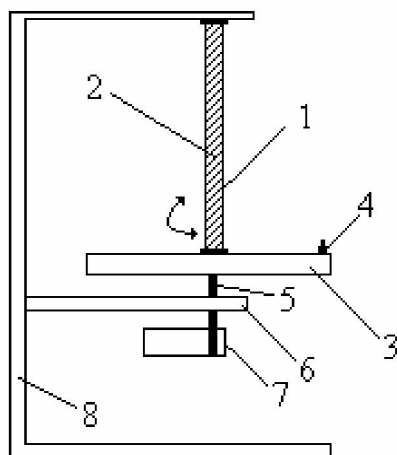


Рис. 1. Автоматизированная система для измерения реологических свойств: 1 – кювета, 2 – образец, 3 – инерционный диск, 4 – упругий элемент, 5 – ось крепления, 6 – подшипниковый узел, 7 – датчик угла поворота, 8 – стойка

Каждый эксперимент описывается серией измерений – оцифрованных затухающих колебаний. Каждое измерение и весь цикл в целом выполняется полностью в автоматическом режиме по программе, заданной оператором. Колебания оцифровываются (записываются) датчиком угла поворота и передаются в управляющую ЭВМ, где обрабатываются и сохраняются в определенном формате. Программное обеспечение системы позволяет полностью программировать процесс измерения, задавая следующие параметры: общее время работы разбивается на необходимое количество интервалов, в каждом из кото-

рых задается период измерения (время между двумя последовательными запусками системы); время, в течение которого колебательная система будет удерживаться перед началом свободнотухающих колебаний (используется для исследования релаксационных процессов в образце); частота дискретизации датчика угла поворота, оцифровывающего колебания; продолжительность записи процесса затухания; маска имени файлов для сохранения результата каждого цикла измерительного процесса. Анализ записанных колебаний и расчет физических величин выполняется программным обеспечением на стадии обработки результатов измерения. Программное обеспечение автоматизированного комплекса официально зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ [4].

На рис. 2 показан пример результата работы системы измерения реологических свойств для композитного образца: эпоксидная смола ЭД-20 (90 %), отвердитель ПЭПА (10%).

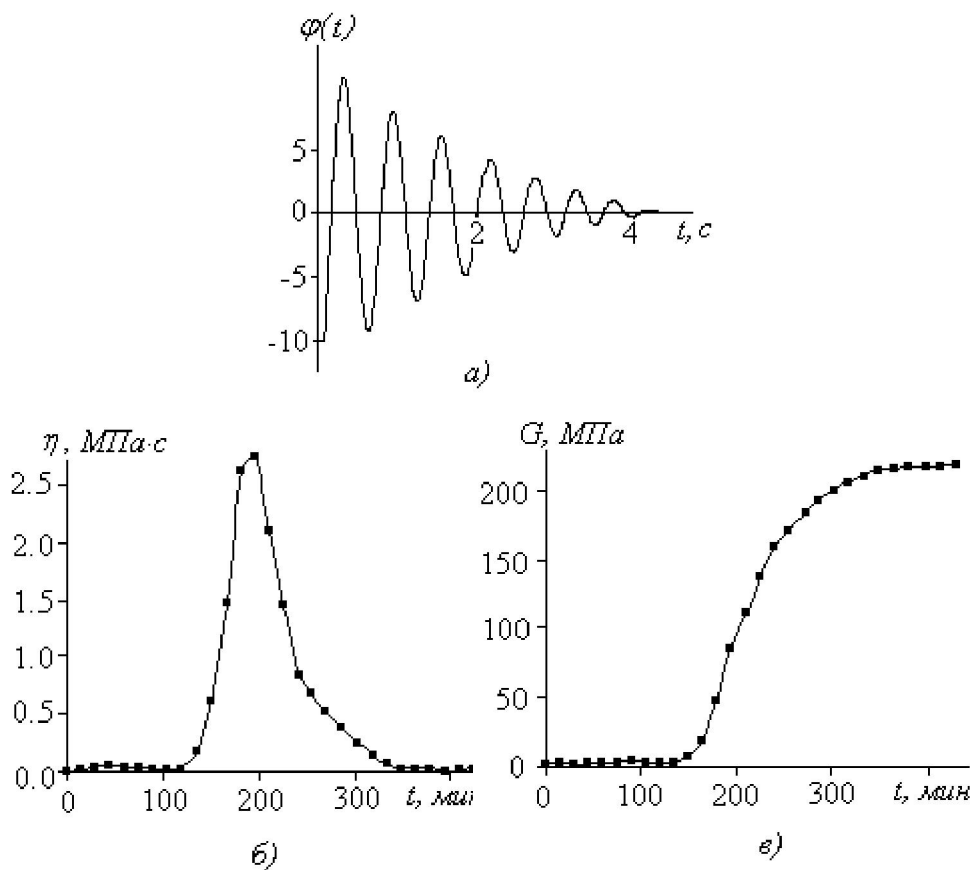


Рис. 2. Результат работы системы измерения реологических свойств:
а – зависимость угла отклонения колебательной подсистемы от времени; б, в – зависимости вязкости и модуля сдвига от времени полимеризации соответственно



Первичным результатом работы системы измерения реологических свойств является набор оцифрованных зависимостей угла поворота маятника от времени $\varphi(t)$ (рис. 2, а), полученных через определенный интервал времени (период измерения). Для каждой зависимости $\varphi(t)$ на основе дифференциального уравнения затухающих колебаний для крутильного маятника рассчитываются реологические характеристики образца вязкость и модуль сдвига (рис. 2, б и 2, в).

При этом предполагается, что изменения химических и физических свойств материала происходят существенно медленнее, чем цикл одного отдельного измерения (5–15 с). Использовались формулы [2]:

для вязкости

$$\eta = \frac{2 \cdot (\gamma - \gamma_n) I}{F}; \quad (1)$$

для модуля сдвига

$$G' = \frac{I(\omega^2 - \omega_n^2 + \gamma^2 - \gamma_n^2)}{F}, \quad (2)$$

где ω_n , γ_n – частота колебаний и коэффициент затухания колебательной системы с пустой кюветой соответственно;

ω , γ – частота колебаний системы и коэффициент затухания колебательной системы с кюветой, заполненной образцом соответственно;

I – момент инерции диска; F – форм-фактор образца.

Следует заметить, что формулы (1) и (2) справедливы только в случае малого затухания в начальном жидком состоянии, при использовании дополнительного упругого элемента, и твердом состоянии, когда «собственная упругость» образца достигает достаточных значений для совершения системой нескольких колебаний. В области перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное, вследствие больших механических потерь (увеличение вязкости) и недостаточных значений модуля упругости образца и упругого элемента колебания переходят к апериодическому режиму.

Расчеты производились также без учета релаксационных явлений, что является достаточно грубым приближением для переходного состояния от жидкого высоковязкого к твердому высокоэластичному. В этой области в поведении образца проявляется явление так называемого упругого последействия. Это проявляется в том, что напряжение и деформация достигают своего конечного значения не мгновенно, а спустя лишь определенное время (механическая релаксация). Реакция образца зависит от времени воздействия на него по отношению ко времени релаксации в данный момент (от предыстории нагружения). Предложенный нами метод и созданная установка позволяют провести

экспериментальное изучение релаксационных характеристик образца в промежуточном состоянии. Были проведены исследования зависимости характера колебаний от времени воздействия внешней силы.

Процесс испытания образца разбивался на два этапа. На первом этапе образец подвергается деформированию до заданной величины φ_0 (8,5 градусов) в течение определенного промежутка времени Δt (маятник удерживается магнитом в фиксированном положении). Механическое напряжение σ , необходимое для поддержания этой деформации, уменьшается со временем τ (релаксация напряжения). Второй этап – в момент времени Δt нагрузка снимается (магнит отключается) и записывается зависимость $\varphi(t)$, т. е. наблюдается процесс перехода «разгруженного» образца из состояния с $\sigma = \sigma(\Delta t)$ в состояние с нулевым значением напряжения ($\sigma = 0$). Причем на этот процесс влияет величина остаточного напряжения в образце на первом этапе $\sigma(\Delta t)$. Были получены ряд зависимостей деформации от времени $\varphi(t)$ при различных временах действия магнита Δt для различного времени полимеризации (отверждения) образца (рис. 3).

В начальном жидком состоянии (время отверждения до восьми часов) образец не имеет сдвиговой упругости (рис. 2, а). Время релаксации в таком состоянии слишком мало, и реакция образца не зависит от времени действия усилия. Состав ведет себя как ньютоновская жидкость. Как указывалось выше, на этом этапе эксперимент проводится с дополнительным упругим элементом, т. к. собственных колебаний образца не наблюдается. Зависимость $\varphi(t)$ близка к уравнению затухающих колебаний

$$\varphi(t) = -Ae^{-\gamma t} \cos(\omega t), \quad (3)$$

где A – амплитуда колебаний маятника; γ – коэффициент затухания колебаний; ω – частота затухающих колебаний.

С течением времени отверждения (более восьми часов) образец приобретает значительную сдвиговую упругость и становится возможным наблюдение колебаний без упругого элемента. В это время состав отчетливо проявляет релаксационные свойства, и реакция образца в значительной степени зависит от времени действия нагрузки (рис. 3).

Зависимость $\varphi(t)$ может быть описана уравнением:

$$\varphi(t) = -Ae^{-\gamma t} \cos(\omega t) - Be^{-kt} + C, \quad (4)$$

где $A, B, C, k, \gamma, \omega$ – параметры колебательного движения.

Первое слагаемое уравнения соответствует затухающим колебаниям на начальном этапе, а второе описывает процесс релаксации после завершения колебаний.

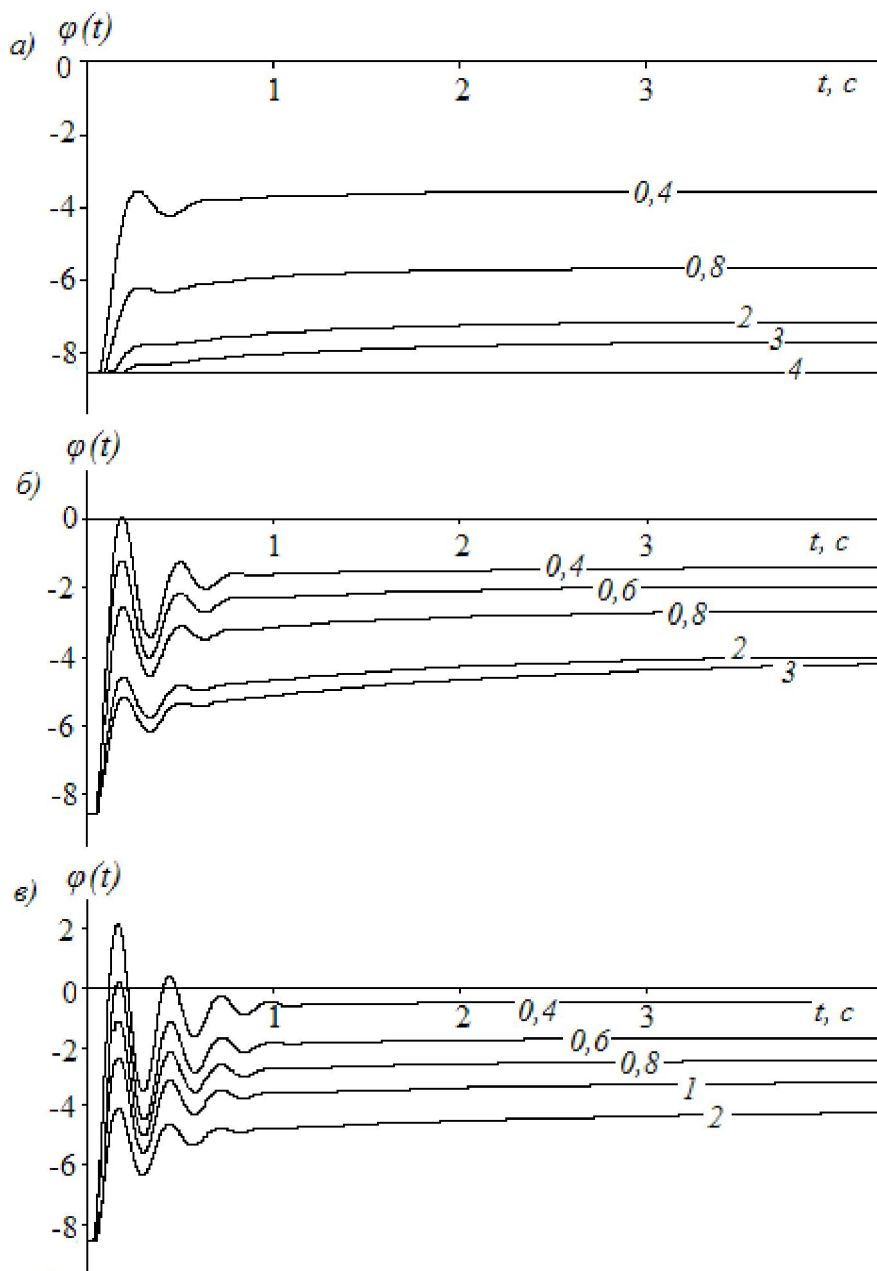


Рис. 3. Графики колебаний $\varphi(t)$ для различных значений $\Delta\tau$ (на графиках в секундах); время отверждения: а – 8 ч, б – 10,5 ч, в – 12,5 ч

На рис. 4 приведены графики зависимости максимального отклонения маятника от начального положения на первом колебании φ_1 от времени приложения нагрузки. Зависимости получены для различных стадий отверждения, начиная с момента, когда образец начинает заметно проявлять сдвиговую упругость.

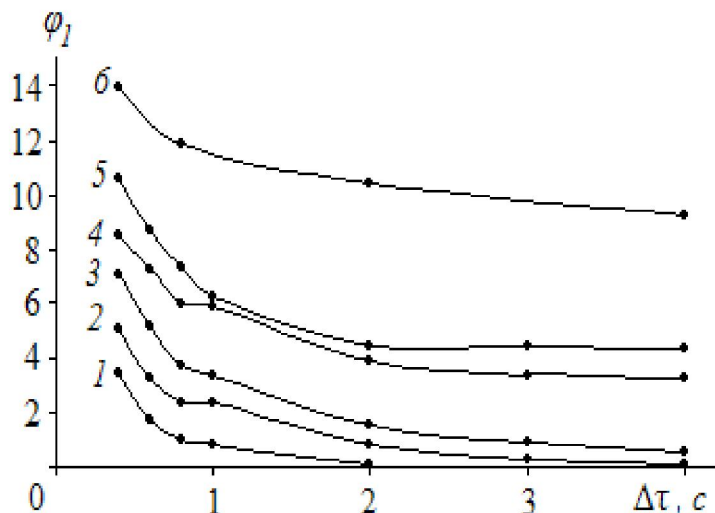


Рис. 4. Зависимость φ_1 от $\Delta\tau$ для различного времени отверждения;
1 – 7 ч; 2 – 8 ч; 3 – 9 ч; 4 – 10,5 ч; 5 – 12,5 ч; 6 – 76 ч

Из приведенных зависимостей видно, что чем меньше время воздействия нагрузки на образец, тем больше «начальное» механическое напряжение (т. е. запасенная упругая энергия), и соответственно на больший угол отклонится маятник и больше колебаний совершит. В грубом приближении можно считать, что при малых временах действия нагрузки образец ведет себя как упругое тело. С увеличением времени воздействия напряжение «успевает отрелаксировать» и образец может совершить все меньше колебаний и затем медленно возвращается в состояние равновесия по экспоненциальному закону. В этом случае состав ведет себя как неупругое тело, лишь частично восстанавливая свою форму. Очевидно, что с дальнейшим увеличением времени воздействия на образец, напряжение в нем стремится к нулю, и он не сможет восстановить свою форму, даже частично. В этом случае состав можно считать идеальной вязкой жидкостью.



Исследование акустических свойств

Система измерения акустических свойств построена на базе электронного генератора сигналов произвольной формы GSPF-052 и электронного осциллографа Bordo В-211. Электронные приборы выполнены в виде РСІ плат и установлены в управляющую ЭВМ.

Изучаемый образец заливается в специальную фторопластовую кювету конусной формы высотой 32 мм и помещается между излучателем и приемником ультразвука. Конструкция кюветы выполнена таким образом, что приемник ультразвука постоянно находится в подпружиненном состоянии, обеспечивая хороший акустический контакт поверхности датчиков с изучаемым образцом на протяжении всего эксперимента. В установке используются ультразвуковые датчики от дефектоскопа УД-10П с полосой пропускания 2,5 МГц [5, 6].

В процессе работы автоматизированной системы генератор формирует импульс прямоугольной формы. Полученный сигнал запускает генератор Г5-63, работающий в режиме внешнего запуска. Генератор Г5-63 формирует прямоугольный импульс амплитудой 70-100 В. Сформированный импульс через ультразвуковой датчик подается на изучаемый образец. Сигнал, прошедший через образец, преобразуется акустическим приемником в электрический сигнал и поступает на усилитель УЗ-29. С выхода УЗ-29 сигнал подается на вход электронного осциллографа Bordo В-211, оцифровывается и записывается в память ЭВМ.

На рис. 5, а представлена осциллограмма акустического сигнала записанного с пьезоприемника для образца в сильновязком состоянии (образец: эпоксидная смола ЭД-20 – 90 %, отвердитель ПЭПА – 10 %, время полимеризации 1,5 ч). Электронный осциллограф Bordo В-211 тактируется синхроимпульсами GSPF-52 и позволяет оцифровывать входной сигнал с частотой до 100 МГц. Записанный сигнал анализируется: рассчитывается скорость звука затухание акустического сигнала в образце, дисперсионные характеристики среды.

На рис. 5, б и 5, в приведены результаты расчетов зависимостей скорости распространения C и коэффициента затухания α акустического импульса от времени полимеризации для данного образца на основе записанных осциллограмм. Расчеты проводились в автоматическом режиме по формулам:

скорость распространения

$$C = \frac{h}{t - t_0}; \quad (5)$$

коэффициент затухания

$$\alpha = \frac{1}{h} \ln \left(\frac{A}{A_0} \right), \quad (6)$$

где h – расстояние между излучателем и приемником (толщина образца); t – время прохождения данного расстояния акустическим импульсом; t_0 – задержка времени, обусловленная размерами излучателя и приемника и конечной скоростью работы электронных блоков (определяется предварительно); A_0 – амплитуда входного акустического импульса; A – амплитуда импульса, прошедшего сквозь образец.

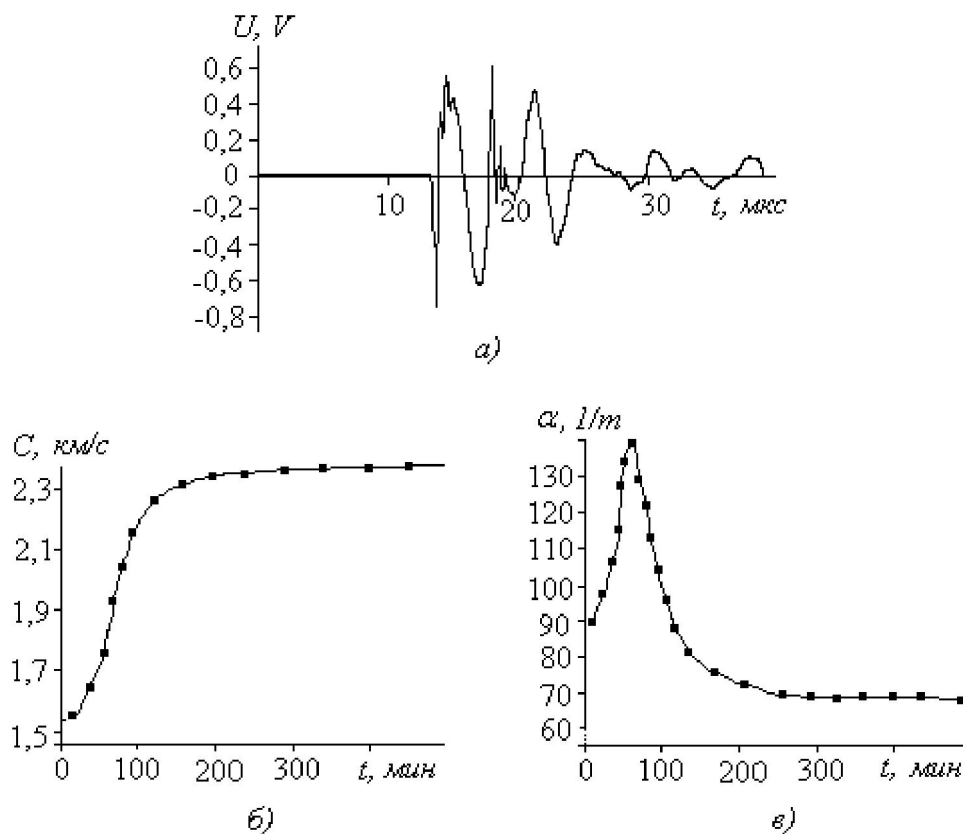


Рис. 5. Результаты работы системы измерения акустических свойств

На начальной стадии процесс полимеризации может сопровождаться значительным тепловыделением, это необходимо учитывать при окончательной обработке экспериментальных данных и расчете физических величин. Для контроля температуры в средней части кю-



веты встроена термопара. Рабочий спай термопары находится в непосредственном контакте с изучаемым составом, что повышает достоверность измерений. Разность потенциалов с термопары, в автоматическом режиме фиксируется вольтметром В7Э-42, обрабатывается программным обеспечением ЭВМ и сохраняется в протоколе измерений.

Программное обеспечение системы измерения акустических свойств также является частью общего программного комплекса измерения физических свойств и включает в себя следующие модули:

- модуль управления измерительным процессом системы, используемый для программирования процесса измерения путем задания функциональных параметров аппаратного обеспечения системы;

- модуль визуализации результатов работы системы – разработан для просмотра и первичного анализа полученных в результате работы сигналов. Модуль позволяет просматривать, масштабировать, выполнять трассировку сигнала по времени, выводить полную информацию о сигнале: частоту дискретизации, количество отсчетов, дату время создания файла;

- модуль измерения температуры – обеспечивает измерение температуры изучаемого образца;

- модуль обработки экспериментальных данных – обрабатывает цифровые осциллограммы, полученные в результате измерения, и рассчитывает конечные физические характеристики среды: скорость звука и затухание.

Исследование электрических свойств

Система измерения электрических свойств построена на базе цифрового высокоточного электрометрического вольтметра В7Э-42. По своим техническим характеристикам В7Э-42 близок к классу прецизионных приборов. Существенным преимуществом вольтметров этой модели является наличие интерфейса КОП (канал общего пользования).

Интерфейс КОП регламентирован ГОСТ 26.003-80, имеет альтернативные наименования: шина IEEE-488, интерфейс МЭК 625.1, шина HP-IB (Hewlett-Packard Instrument Bus), шина GPIB (General Purpose Interface Bus). Вольтметр В7Э-42 подключается к управляющей ЭВМ через контроллер канала общего пользования СК-КОП. Контроллер СК-КОП выполнен в виде PCI платы и наряду с PCI платами цифрового осциллографа и генератора устанавливается в соответствующей



слот ЭВМ. Контроллер обеспечивает передачу адресов и команд, обмен данными, прием и передачу в ЭВМ запросов на обслуживание, идентификацию статусных состояний вольтметра.

Вольтметр В7Э-42 позволяет измерять электросопротивление величиной до 10^{18} Ом, однако, метод интегрирования тока, реализованный в приборе, принципиально не применим для измерения электрического сопротивления полимеров. В автоматизированной системе в качестве метода измерения объемного электросопротивления согласно ГОСТ 6433.2-71 используется метод вольтметра-амперметра [7]. В качестве высоковольтного источника постоянного напряжения используется источник постоянного тока Б5-50, обеспечивающий напряжение до 300 В.

Изучаемый состав заливается в измерительную ячейку, выполненную из плексигласового кольца и двух плоских цилиндрических электродов, плотно вставляемых в кольцо. Толщина изучаемой пленки образца составляет 0,35 мм. Измерительный процесс происходит в автоматическом режиме и управляется программным обеспечением системы.

Программное обеспечение системы измерения электрического сопротивления состоит из двух модулей:

- модуля для дистанционного программирования, управления и опроса вольтметров В7Э-42;
- модуля, реализующего автоматические измерения электрического сопротивления изучаемого образца.

Для программного доступа ко всем элементам управления В7Э-42 разработана библиотека функций (dynamic-link library), обеспечивающая управление всеми функциями вольтметра с помощью программы с управляющей ЭВМ.

Подпрограммы в виде кода КОИ-7 (ГОСТ 27463 – 87) транслируются через контроллер КОП в приборы, аналогичным образом происходит считывание показаний приборов. Вольтметры подключаются к шине контроллера параллельно. Каждый прибор имеет уникальный двоичный пятиразрядный адрес. Разработанное программное обеспечение реализует поиск адресов и работу со всеми подключенными к шине КОП приборами.

Результатом работы системы измерения электрического сопротивления является текстовый файл, содержащий зависимость электрического сопротивления образца от времени измерения.



На рис. 6 приведен результат исследования измерения объемного электрического сопротивления в процессе полимеризации для образца: эпоксидная смола ЭД-20 – 90 %, отвердитель ПЭПА – 10 %.

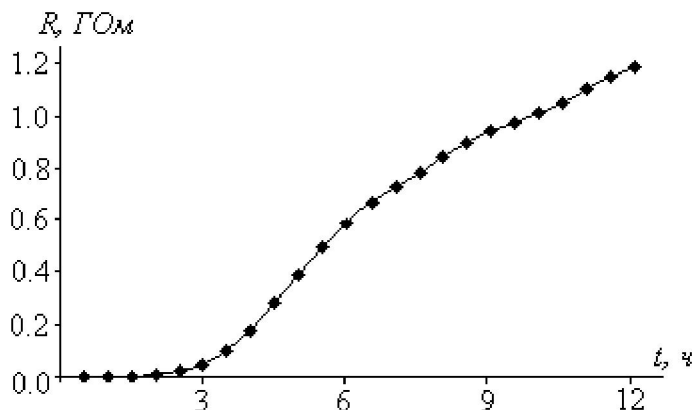


Рис. 6. Зависимость электрического сопротивления образца от времени полимеризации

Заключение

С помощью разработанного автоматизированного измерительного комплекса в параллельном режиме исследованы механические (вязкость, модуль сдвига), акустические (скорость звука, коэффициент затухания) и электрические (электрическое сопротивление) свойства отверждающихся составов. Также обнаружены и исследованы некоторые аспекты явления механической релаксации образца на разных этапах процесса полимеризации.

В дальнейшем планируется проведение более углубленного исследования релаксационных процессов, что позволит выявить общие закономерности, уточнить расчетные формулы для вязкости и модуля сдвига и создать математическую модель исследуемого явления.

Библиографические ссылки

1. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М., 1978.
2. Перепечко М. И. Акустические методы исследования полимеров. М., 1973.



3. *Баханцов А. В., Старикова В. Н., Римлянд В. И.* Способ измерения механических свойств полимеров в процессе отверждения и устройство для его осуществления. Заявка на патент РФ № 2005122389, приоритет от 14.07.2005.

4. *Программный комплекс для управления автоматизированной системой измерения физических свойств полимеризующихся составов: свидетельство об офиц. регистрации программы для ЭВМ / Баханцов А. В., Римлянд В. И., Старикова В. Н.* №2006612650, опубли. 27.07.2006.

5. *Кондратьев А. И., Римлянд В. И., Иванов В. А., Казарбин А. В.* Контроль механических параметров материалов на основе эпоксидных смол акустическими методами // Дефектоскопия. 1994. № 9.

6. *Кондратьев А. И., Римлянд В. И., Казарбин А. В., Иванов В. А.* Исследование процесса полимеризации эпоксидных смол акустическими методами // Акустический журнал. 1995. Т. 41. № 3.

7. *Луцкейкин Г. А.* Методы исследования электрических свойств полимеров. М., 1988.