



УДК 621.3.089.2 53.083.91

© В. И. Римлянд, В. Н. Старикова, В. А. Залялутдинов, В. А. Авдеев, 2012

ИЗМЕРЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ МЕХАНИЧЕСКОГО НАПРЯЖЕНИЯ И РАСЧЕТ СПЕКТРОВ РЕЛАКСАЦИИ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ПРОНИ

Римлянд В. И. – д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Физика», тел. 22-43-47, e-mail: riml@khstu.ru; *Старикова В. Н.* – ст. преп. кафедры «Физика»; *Залялутдинов В. А.* – инженер кафедры «Физика»; *Авдеев В. А.* – доцент кафедры «Машины и оборудования лесного комплекса» (ТОГУ)

Приведены результаты измерения релаксации механического напряжения в отверждающихся термореактивных полимерных составах с добавлением мелкодисперсных наполнителей. На основе метода Прони определен спектр времен релаксации модуля сдвига в процессе отверждения.

The measurement results of mechanical stress relaxation in cured thermoset polymeric compositions with a fine-disperse filler are given. The spectrum of shear modulus relaxation times in cure is found with the use of Prony's technique.

Ключевые слова: измерения, релаксация, модуль сдвига, спектр, алгоритм, метод Прони.

Ранее авторами была разработана методика и устройство для исследования процессов релаксации сдвигового механического напряжения и динамического модуля сдвига в полимерных составах при переходе из жидкого состояния в твердое [1, 2]. Особенностью данной методики является возможность проведения измерений в непрерывном режиме на протяжении полного цикла отверждения, не нарушая процесс образования структуры за счет малых деформаций образца. Целью данной работы было измерение релаксации механического напряжения в полимерных составах при переходе из жидкого в твердое состояние и расчет на основе этих данных спектра времен релаксации модуля сдвига. На основе метода Прони был разработан специальный алгоритм и создана соответствующая программа вычислений спектра.

Исследования проводились для трех различных образцов композитных составов. В качестве связующего использовались эпоксидный олигомер смола ЭД-20 с добавлением 10 % полиэтиленполиамин. Образцы: 1 – без наполнителя, 2 – с наполнителем в виде мелкодисперсного порошка графита, 5 % и 3 – с наполнителем в виде фторопласта 20 %.

Измерения проводились с помощью разработанного метода и созданной на его основе установки [1]. При исследовании процесса релаксации сдвигового напряжения полимерный состав заливался в специальную кювету в виде тонкостенной трубки, изготовленную из полимерной пленки. Во время измерений образец подвергался постоянной деформации кручения, соответствующей деформации сдвига $\varepsilon_0 = 6,3 \cdot 10^{-3}$, измерялась зависимость от времени величины механического напряжения $\sigma(t)$, необходимого для поддержания этой деформации (релаксационные кривые). Измерения в автоматическом режиме многократно повторялись в течение всего времени отверждения образца в кювете. Для примера на рис. 1 приведен ряд релаксационных кривых для образца 3, полученных для различного времени отверждения (T_{ome}).

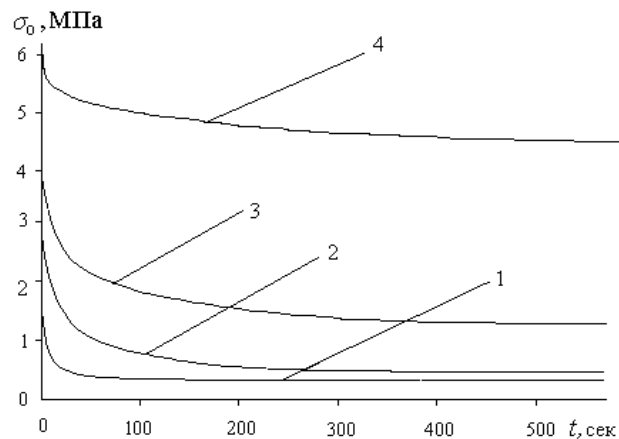


Рис. 1. Кривые релаксации механического напряжения для образца 3 при различных временах отверждения (1 – 300 мин., 2 – 360 мин., 3 – 500 мин., 4 – 1420 мин.)

Экспериментально полученные кривые $\sigma(t)$ не удается удовлетворительно описать экспоненциальной функцией с одним временем релаксации, что в соответствии с обобщенной многокомпонентной моделью Максвелла [3, 4], свидетельствует о наличии спектра времен релаксации τ_i с вкладами σ_i :

По условию опыта деформация сдвига ε_0 есть величина постоянная, и модуль сдвига можно представить в виде:

$$G(t) = \sigma(t) / \varepsilon_0 = G_\infty + G_\tau = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i e^{-\left(\frac{t}{\tau_i}\right)} \quad (1)$$

Зная зависимости $\sigma(t)$, можно определить $G(t)$ и рассчитать распределение вкладов модуля сдвига G_i в зависимости от времени релаксации τ_i , то есть спектр времен релаксации, что является важной информацией при исследовании релаксационных процессов.

Для определения спектра времен релаксации авторами применялся математический метод Прони – аппроксимации экспериментальных графиков экспоненциальными полиномами [5, 6]. Введя обозначения $b_i = \exp(-1/\tau_i)$, на



основании имеющихся экспериментальных данных можно составить систему уравнений:

$$\begin{cases} G_0 = G_1 + G_2 + G_3 + \dots + G_m \\ G_1 = G_1 b_1 + G_2 b_2 + G_3 b_3 + \dots + G_m b_m \\ \dots \\ G_m = G_1 b_1^m + G_2 b_2^m + G_3 b_3^m + \dots + G_m b_m^m \end{cases} \quad (2)$$

Предполагая, что b_1, b_2, b_m являются корнями некоторого полинома вида $b^m + \lambda_{m-1} b^{m-1} + \lambda_{m-2} b^{m-2} + \dots + \lambda_1 b + \lambda_0 = 0$, можно получить систему:

$$\begin{cases} G_0 \lambda_0 + G_1 \lambda_1 + G_2 \lambda_2 + \dots + G_{m-1} \lambda_{m-1} + G_m = 0 \\ G_1 \lambda_0 + G_2 \lambda_1 + G_3 \lambda_2 + \dots + G_m \lambda_{m-1} + G_{m+1} = 0 \\ \dots \\ G_m \lambda_0 + G_{m+1} \lambda_1 + G_{m+2} \lambda_2 + \dots + G_n \lambda_{m-1} + G_n = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Из системы (3) можно найти λ_i и корни b_i , затем τ_i и далее значения G_i .

Вышеприведенный алгоритм был реализован в среде программирования Maple 13 и позволяет определить аппроксимирующую функцию экспериментальных зависимостей $G(t)$ и вычислить спектр времен релаксации модуля сдвига в виде численных значений коэффициентов аппроксимации G_i и τ_i . В результате расчетов по разработанному нами алгоритму и созданной на его основе программы для каждого семейства релаксационных кривых исследуемых образцов получен набор значений τ_i и G_i , подстановка которых в (1) позволяет аппроксимировать экспериментальные данные с погрешностью не более 2 %.

Расчитанные дискретные значения спектра, отражающие распределение релаксирующего модуля сдвига G_i исследуемых полимерных составов от времени релаксации τ_i на различных этапах отверждения приведены в таблице и на рис. 2.

Таблица 2

Характеристики спектра времен релаксации на различных этапах отверждения образцов

№	$T_{отв}$	220 мин.			360 мин.			460 мин.			1420 мин.		
1	τ_i, c	0,31	1,46	44,2	0,65	4,76	132	0,69	4,31	160,6	0,32	8,30	180
	$G_i, МПа$	2,6	47,6	2,4	14,4	202,3	273,7	69,5	256	385	73	120	221
2	τ_i, c	0,58	2,1	16,8	0,27	9,02	44,14	0,63	20,1	106,6	0,29	30,73	257
	$G_i, МПа$	58,1	0,41	0,3	126,4	150,3	105,9	71,9	200,5	140	22,6	48,1	140
3	τ_i, c	0,43	2,4	32,6	0,76	26,1	128,5	1,47	25,1	125,6	0,53	15,33	223
	$G_i, МПа$	24,1	11,3	2,78	53,7	265,4	181,8	40	227,9	207,9	58,2	63,5	151

Спектры представлены для трех характерных времен релаксации, так что на каждую декаду времени 10^i (i – номер релаксационного процесса) приходится одно среднее время релаксации. Соответственно, релаксирующий модуль сдвига можно представить суммой трех компонент:

$$G_t = G_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + G_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) + G_3 \exp\left(-\frac{t}{\tau_3}\right) \quad (4)$$

Анализ полученных значений спектров релаксационных зависимостей модуля сдвига позволяет выявить особенности протекания процесса отверждения на различных этапах формирования твердой структуры и влияние наполнителей на механические характеристики полимерного материала.

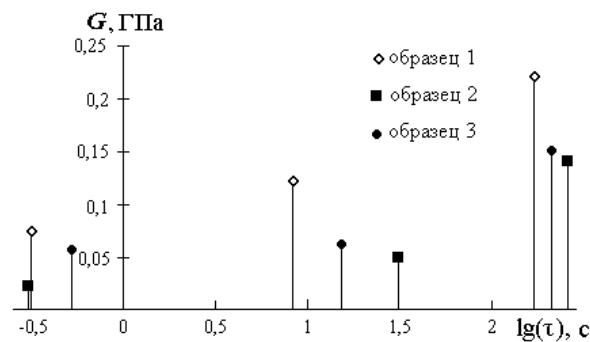


Рис. 2. Спектры времен релаксации при $T_{\text{отв}} = 1420$ мин.

Библиографические ссылки

1. Баханцов А. В., Римлянд В. И., Старикова В. Н. Информационно-измерительный комплекс для исследования физических свойств материалов / Информатика и системы управления. – 2007. – № 2 (14).
2. Rimlyand V. I., Starikova V. N., Bakhantsov A. V. Dynamics of mechanical, acoustical, and electrical properties of epoxy-amine compositions during cure / Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – V. 117. – Iss. 1.
3. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. – М.: Химия, 1979.
4. Daniel J. O., Patrick T. M., Scott R. W. Viscoelastic properties of an epoxy resin during cure / Journal of Composite Materials. – 2001. – Vol. 35. – № 10.
5. Лямец Л. Л. Аппроксимация нелинейных характеристик экспоненциальными полиномами / Вторая военно-научная конференция ВА ПВО СВ РФ. – Ч. 2. – Смоленск: СВА ПВО СВ РФ, 1995.
6. Сунт А., Wen-Shin Lee A new algorithm for sparse interpolation of multivariate polynomials / Theoretical Computer Science. – 2008. – Vol. 409. – Iss. 2.