



УДК 539.32

© В. И. Римлянд, В. Н. Старикова, 2011

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КРУТИЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЯЗКОУПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТВЕРЖДАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ

Римлянд В. И. – д-р техн. наук, проф., завкафедрой «Физика», тел. 22-43-47, e-mail: riml@khstu.ru; *Старикова В. Н.* – канд. физ.-мат. наук, ст. преп. кафедры «Физика» (ТОГУ)

Разработана методика расчета компонент комплексного модуля сдвига на основе результатов испытания образца методом свободных крутильных колебаний с учетом релаксационных процессов в области высокоэластичности. Получены зависимости модуля упругости, модуля потерь и динамической вязкости от времени отверждения для полимерных составов на основе эпоксидного олигомера с различным содержанием отвердителя.

The calculation technique of components for the complex shear modulus has been developed with studying a sample by free torsional vibrations with consideration for relaxation processes occurring in high elastic region. For polymeric compositions on the basis of epoxy oligomer with various contents of curing agents elasticity modulus, loss modulus, and dynamic viscosity as functions of curing time have been obtained.

Ключевые слова: метод крутильных колебаний, отверждение, эпоксидный олигомер, вязкоупругость, модель Зинера, высокоэластичное состояние, комплексный модуль сдвига, вязкость.

В настоящее время термореактивные полимеры нашли широкое применение в промышленности в качестве связующих при производстве разнообразных композиционных материалов. При получении полимерного материала на основе термореактивных связующих в результате химической реакции исходного жидкого олигомера с отверждающим агентом происходит переход жидкого состава с относительно небольшой молекулярной массой в сшитый материал с густой пространственной сеткой. В процессе этого перехода полимерный состав последовательно проходит ряд физических (релаксационных) состояний: вязкотекучее, высокоэластичное и твердое стеклообразное состояние [1]. При этом свойства конечного продукта зависят не только от химического состава смеси, но и от режима и степени отверждения [2–4].

Для исследования механических свойств полимерных материалов в твердом состоянии и температурных переходов (вплоть до температуры размягчения) широкое применение получил метод крутильных или торсионных маятников [1]. Данный метод позволяет достаточно просто определить компоненты комплексного модуля упругости $G^* = G' + iG''$ (G' – модуль сдвига, G'' – модуль потерь) и коэффициент вязкости η материала по параметрам затухающих колебаний для угла поворота маятника $\varphi(t)$ ($\varphi(t) = Ae^{-\alpha t} \cos(\omega t)$). В рамках модели Кельвина-Фойгта [1], представляющей собой параллельное соединение упругого и вязкого элементов [5]:

$$G' = \frac{I(\omega^2 - \omega_n^2 + \alpha^2 - \alpha_n^2)}{F} \quad (1); \quad G'' = \frac{2I(\omega\alpha - \omega_n\alpha_n)}{F} \quad (2); \quad \eta = \frac{2I(\alpha - \alpha_n)}{F} \quad (3);$$

где: I – момент инерции маятника; ω_n , α_n – частота и коэффициент затухания колебательной системы без образца; ω , α – частота и коэффициент затухания колебательной системы с образцом; F – форм-фактор образца, зависящий от его геометрии.

Особенностью конструкции подобных измерительных систем является использование в качестве упругого элемента образца в виде тонкой проволоки или цилиндра, что не позволяет проводить испытания материала в жидком и гелеобразном состояниях и исследовать переходы «жидкость – твердое тело». С другой стороны изменения модуля сдвига материала в процессе отверждения составляют несколько порядков и являются наиболее чувствительным параметром при изучении перехода из жидкого состояния в твердое. Ранее нами был предложен метод, позволяющий определять вязкоупругие характеристики полимерного состава на протяжении всего процесса отверждения из жидкого в твердое состояние [6, 7]. В основе метода лежит крутильный маятник, имеющий специальную кювету в виде тонкостенной цилиндрической полимерной трубки для размещения образца. Образец в жидком состоянии заливается в кювету, и на протяжении всего процесса отверждения в колебательной системе периодически возбуждаются свободные крутильные колебания. Для исследования механических свойств материала в жидком, высоковязком и гелеобразном состояниях в состав измерительной системы входит специальный упругий элемент, позволяющий наблюдать затухающие колебания. В твердом состоянии упругим элементом является сама кювета (образец). При использовании предложенной методики применение выражений (1-3) является некорректным, т. к. по мере отверждения образец переходит в высокоэластичное состояние, характеризуемое значительными временами релаксации, и колебания маятника значительно отклоняются от закона классических затухающих колебаний. На осциллограмме крутильных колебаний появляется релаксационная составляющая (рис. 1), которую можно учесть путем добавления к основной зависимости дополнительной экспоненциальной функции. С учетом этого закон движения маятника имеет вид:

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



где: A, B, C, α, β и ω – параметры колебательного движения.

Первое слагаемое в уравнении соответствует затухающим колебаниям на начальном этапе (упругая деформация), второе слагаемое описывает процесс релаксации после завершения колебаний (развивающаяся во времени упругая, или высокоэластическая, деформация), третье учитывает необратимую деформацию (вязкое течение).

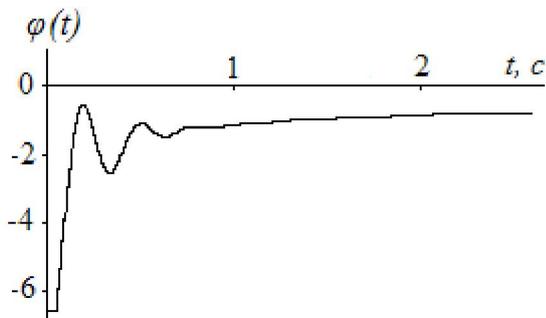


Рис. 1. Пример осциллограммы колебаний $\varphi(t)$ в высокоэластическом состоянии образца

Внесение этой поправки изменяет исходное дифференциальное уравнение, решением которого является данная функция, что приводит к новому виду выражений для расчета компонент комплексного модуля сдвига и вязкости. Уточненные выражения для расчета вязкоупругих характеристик материала можно получить из дифференциального уравнения, для которого выражение (4) является частным решением.

Запишем основное уравнение динамики для крутильных колебаний маятника:

$$I \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \mu \frac{d\varphi}{dt} + D\varphi = -M, \quad (5)$$

где: I – момент инерции маятника; μ – коэффициент сопротивления; D – коэффициент, учитывающий модуль кручения кюветы и жесткость упругого элемента; M – момент сил, действующих со стороны образца.

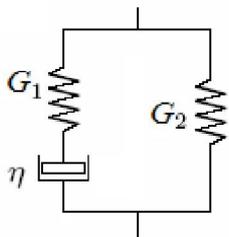


Рис. 2. Реологическая модель Зинера

Крутящий момент M для образца в виде цилиндрического стержня вычисляется по формуле:

$$M = \int_0^R 2\pi r^2 \sigma(r) dr, \quad \text{где: } \sigma(r) \text{ – напряжение в слое материала, находящемся на расстоянии } r \text{ от оси образца, } R \text{ – радиус образца.}$$

Для определения механического напряжения в образце воспользуемся методом реологических моделей. Простейшей моделью, позволяющей учесть высокоэластичную компоненту, является реологическая модель Зинера линейного вязкоупругого тела [1], состоящая из двух упругих элементов G_1 и G_2 и вязкого элемента η (рис. 2.). Обобщенный закон Гука для этой модели имеет вид [1]:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_1}{\eta} \sigma = (G_1 + G_2) \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{G_1 G_2}{\eta} \varepsilon, \quad (6)$$

где: σ и $\frac{d\sigma}{dt}$ – напряжение и скорость изменения напряжения соответственно, $\varepsilon = \frac{r\varphi}{L}$ и $\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{r}{L} \frac{d\varphi}{dt}$ – деформация и скорость деформации в цилиндрическом слое радиуса r , L – длина образца.

Тогда с учетом закона Гука (6) уравнение (5) принимает вид:

$$\frac{d^3\varphi}{dt^3} + \left(\frac{G_1}{\eta} + \frac{\mu}{I} \right) \frac{d^2\varphi}{dt^2} + \left(\frac{F(G_1 + G_2) + D}{I} + \frac{G_1}{I\eta} \mu \right) \frac{d\varphi}{dt} + \left(\frac{DG_1 + FG_1G_2}{I\eta} \right) \varphi = 0, \quad (7)$$

где: $F = \pi R^4 / (2L)$ – форм-фактор для образца цилиндрической формы.

Таким образом, получено искомое линейное однородное дифференциальное уравнение третьего порядка, одним из решений которого является функция (4). Его характеристическое уравнение:

$$(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2)(\lambda - \lambda_3) = 0 \quad (8)$$

имеет следующие корни:

$$\lambda_1 = -\alpha + i\omega, \lambda_2 = -\alpha - i\omega, \lambda_3 = -\beta. \quad (9)$$

Подставив в уравнение (8) корни (9), преобразовав и сравнив коэффициенты при одинаковых степенях λ в полученном уравнении и производной угла поворота φ в уравнении (7), получим систему уравнений, связывающую параметры колебаний α , β , и ω с характеристиками G_1 , G_2 , и η вязкоупругого материала, входящими в модель Зинера:

$$\begin{aligned} 2\alpha + \beta &= \frac{G_1}{\eta} + \frac{\mu}{I}, \\ \alpha^2 + \omega^2 + 2\alpha\beta &= \frac{F(G_1 + G_2) + D}{I} + \frac{G_1}{I\eta} \mu, \\ \beta(\alpha^2 + \omega^2) &= \frac{DG_1 + FG_1G_2}{I\eta}. \end{aligned} \quad (10)$$

Решение этой системы относительно параметров G_1 , G_2 , и η имеет вид:

$$G_1 = \frac{IX_3X_1 - \mu X_1^2 - I\beta X_2}{FX_1}, \quad (11)$$

$$G_2 = \frac{I\beta X_2 - DX_1}{FX_1}, \quad (12)$$

$$\eta = \frac{IX_3X_1 - \mu X_1^2 - I\beta X_2}{FX_1^2}, \quad (13)$$

где для удобства записи введены обозначения: $X_1 = 2\alpha + \beta - \mu/I$, $X_2 = \alpha^2 + \omega^2$, $X_3 = \alpha^2 + \omega^2 + 2\alpha\beta$.



Параметры α , β и ω определяются из экспериментальных графиков колебаний системы с образцом. Коэффициенты μ и D определяются из параметров затухающих колебаний для системы без образца: $D = I(\omega_n^2 + \alpha_n^2)$, $\mu = 2I\alpha_n$, где: ω_n – частота затухающих колебаний маятника без образца, α_n – коэффициент затухания маятника без образца.

Комплексный модуль сдвига материала для модели Зинера определяется выражением [1]:

$$G^* = \frac{(G_1 + G_2)i\omega\tau + G_2}{1 + i\omega\tau} = \frac{G_2 + (G_1 + G_2)\omega^2\tau^2 + iG_1\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (14)$$

где: $\tau = \eta/G_1$ – время релаксации.

Компоненты G' и G'' комплексного модуля сдвига определяются выражениями:

$$G' = \frac{G_2 + \omega^2(G_1 + G_2)\eta^2/G_1^2}{1 + \omega^2\eta^2/G_1^2}, \quad (15)$$

$$G'' = \frac{\omega\eta}{1 + \omega^2\eta^2/G_1^2}. \quad (16)$$

Подставляя в данные соотношения выражения (11)–(13) для G_1 , G_2 , и η , получим:

$$G' = \frac{X_1(I\beta X_2 - DX_1 - \mu\omega^2) + \omega^2(IX_3 - D)}{F(X_1^2 + \omega^2)}, \quad (17)$$

$$G'' = \frac{\omega X_1(IX_3 - \mu X_1) - I\omega\beta X_2}{F(X_1^2 + \omega^2)}. \quad (18)$$

Соотношения (13), (17) и (18) представляют собой искомые уточненные выражения для определения вязкоупругих характеристик полимерных материалов на основе экспериментальных значений параметров α , β и ω свободных крутильных колебаний в области высокоэластичности с учетом релаксации механического напряжения.

Эти выражения получены с учетом одного времени релаксации, которое определяется параметром β , отвечающим за развивающуюся во времени высокоэластическую деформацию. Второе слагаемое в функции (4) обращается в нуль при условии, что $\beta \rightarrow \infty$. Тогда движение маятника происходит в соответствии с законом простых классических затухающих колебаний. Анализ выражений (11)–(13) при условии $\beta \rightarrow \infty$ приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned} G_1 &= \infty, \\ G_2 &= \frac{I(\alpha^2 + \omega^2) - D}{F} = \frac{I(\omega^2 - \omega_n^2 + \alpha^2 - \alpha_n^2)}{F}, \\ \eta &= \frac{2I\alpha - \mu}{F} = \frac{2I(\alpha - \alpha_n)}{F}. \end{aligned} \quad (19)$$

Т. к. $G_1 = \infty$, то в этом случае модель Зинера стандартного линейного тела переходит в модель Кельвина-Фойгта, которая представляет собой параллельное соединение упругого элемента с модулем упругости G_2 и вязкого элемента с коэффициентом вязкости η . Соответственно, выражения (17) и (18) для компонент комплексного модуля сдвига принимают характерный для такой модели вид:

$$G' = G_2 \text{ и } G'' = \omega\eta.$$

Таким образом, в вязкотекучем и упругом состоянии, когда проявление релаксации не отмечается, справедливы соотношения (1)–(3) на основе реологической модели Кельвина-Фойгта. В переходной области (высокоэластичности) необходимо учитывать релаксационную составляющую, и расчет вязкоупругих характеристик следует проводить с помощью уточненных выражений (13), (17), (18).

Авторами были проведены экспериментальные исследования динамики механических свойств трех полимерных составов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 с различным содержанием отвердителя полиэтиленполиамина (ПЭПА): № 1 – 90 % ЭД-20 и 10 % ПЭПА, № 2 – 88 % ЭД-20 и 12 % ПЭПА, № 3 – 85 % ЭД-20 и 15 % ПЭПА по массе. Компоненты смешивались в указанных пропорциях и в течение 5 минут подвергались центрифугированию с целью устранения газовых включений и заливались в кювету измерительной установки. Процесс отверждения протекал в изотермических условиях при температуре 25⁰ С.

Полученные временные зависимости модуля сдвига, модуля потерь и вязкости на основе традиционных выражений (1)–(3) с применением модели Кельвина-Фойгта и полученных нами с применением модели Зинера выражений (13), (17) и (18) приведены соответственно на рисунках 3 и 4.

Для сравнения результатов расчетов по модели Кельвина-Фойгта и модели Зинера в таблице приведены основные параметры, характеризующие динамику механических свойств отверждающихся образцов: $T(G'_H)$, $T(G''_H)$, $T(\eta_H)$ – время начала интенсивного роста модуля сдвига, модуля потерь и вязкости; $T(G'_M)$, $T(G''_M)$, $T(\eta_M)$ – время достижения максимальных значений модуля сдвига, модуля потерь и вязкости; $T(G''_C)$ – время, соответствующее «максимальному спаду» модуля потерь; G'_M , G''_M – максимальные значения модуля сдвига и модуля потерь.

Сравнение результатов расчетов показывает, что расчет по модели Кельвина-Фойгта дает заниженные значения модуля сдвига и модуля потерь. Учет релаксационного коэффициента β приводит к некоторому смещению положения максимума $T(G''_M)$ модуля потерь в сторону больших времен. Причем для образцов с высоким содержанием отвердителя (образцы 2 и 3) величина этого смещения во времени не велика и составляет 20 и 10 мин. соответственно. Для образца 1 наблюдается значительное отличие в поведении модуля потерь. Для этого образца максимум на кривой модуля потерь на рис. 4 (б) четко не выявляется, и положение его смещено на 180 минут.

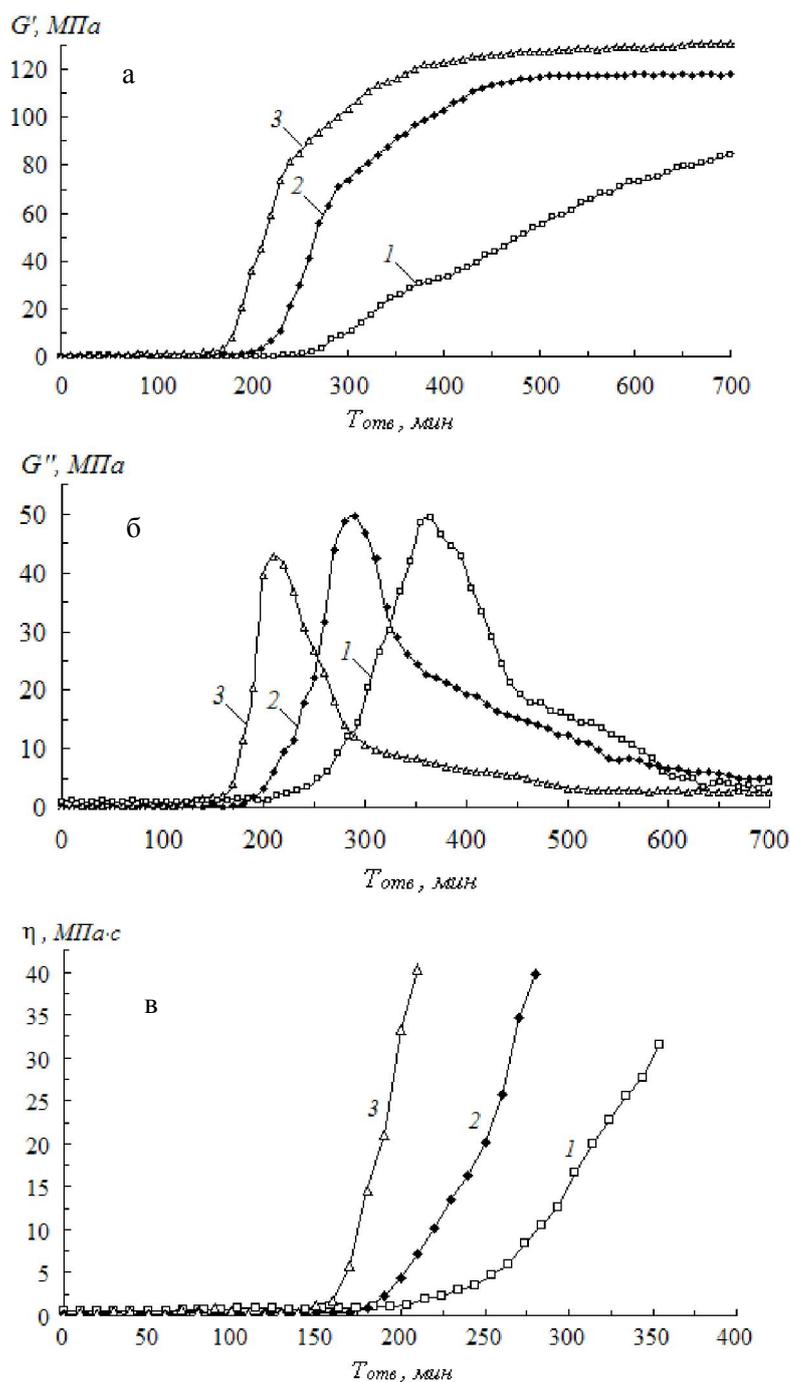


Рис. 3. Зависимость модуля сдвига G' (а), модуля потерь G'' (б) и динамической вязкости η (в) от времени отверждения $T_{отв}$, рассчитанная по модели Кельвина-Фойгта для образцов 1, 2, 3

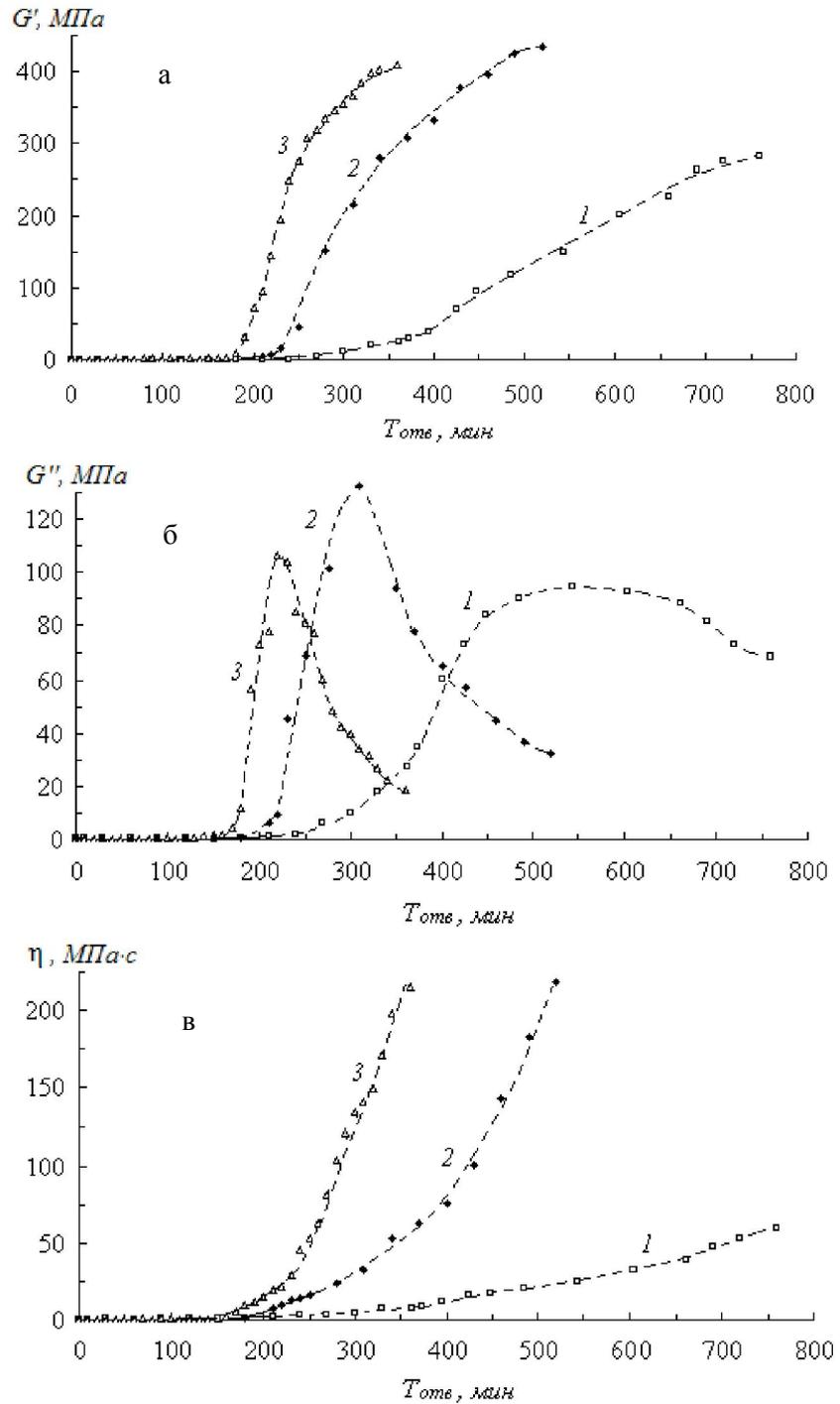


Рис. 4. Зависимость модуля сдвига G' (а), модуля потерь G'' (б) и динамической вязкости η (в) от времени отверждения $T_{отв}$, рассчитанная по модели Зинера для образцов 1, 2, 3



Таблица

Параметры, характеризующие динамику механических свойств образцов в процессе отверждения в соответствии с моделью Кельвина-Фойгта (верхняя строка) и моделью Зинера (нижняя строка)

| Номер образца | $T(G'_H)$, мин. | $T(G''_H)$, мин. | $T(\eta_H)$, мин. | $T(G'_M)$, мин. | $T(G''_M)$, мин. | $T(\eta_M)$, мин. | $T(G''_C)$, мин. | G'_M , МПа | G''_M , МПа |
|---------------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------|---------------|
| 1 | 240 | 190 | 190 | 760 | 365 | 365 | 404 | 91 | 49 |
| | 240 | 210 | 210 | 760 | 545 | 760 | 720 | 282 | 95 |
| 2 | 180 | 170 | 170 | 480 | 290 | 290 | 315 | 116 | 20 |
| | 180 | 150 | 180 | 520 | 310 | 520 | 330 | 434 | 132 |
| 3 | 140 | 140 | 140 | 400 | 210 | 210 | 235 | 124 | 43 |
| | 140 | 130 | 150 | 360 | 220 | 340 | 250 | 410 | 107 |

Как видно из рис. 3 (в) и 4 (в), применение модели Зинера позволяет определить значения вязкости отверждающегося состава в более широком временном интервале. При использовании модели Кельвина-Фойгта определение вязкости возможно только до момента достижения максимума, после чего расчет этой величины теряет смысл. Из рис. 3 (в) значения этих времен составляют 350, 280 и 210 мин. для образцов 1, 2 и 3 соответственно. В соответствии с формулой (13), полученной на основе модели Зинера, вязкость на протяжении всего времени наблюдения процесса отверждения возрастает по степенному закону. При этом в диапазоне указанных времен значения вязкости, рассчитанные по формуле (13), несколько ниже, чем по формуле (3).

В качестве сравнительного критерия применения двух реологических моделей можно ввести параметр $\Delta t_{1/2}$ – так называемое время полуширины модуля потерь, то есть интервал времени, на котором модуль потерь превышает половину от своего максимального значения. Расчет по модели Кельвина-Фойгта дает значения $\Delta t_{1/2}$ 115, 85 и 70 мин. для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Расчет с использованием модели Зинера приводит к следующим значениям параметра $\Delta t_{1/2}$: 370, 165 и 80 мин. для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Для образца 3 существенных отличий, кроме количественных, в этих расчетах не наблюдается. Различия становятся существеннее с уменьшением содержания отвердителя (образцы 1 и 2). При содержании отвердителя 12 % ширина этого интервала увеличивается примерно в два раза, а для содержания 10 % – более чем в три раза по отношению к результатам, которые дает модель Кельвина-Фойгта. Такие особенности объясняются тем, что с уменьшением содержания отвердителя увеличивается время перехода образца в твердое состояние, и расширяется временной интервал области высокоэластичности, которая характеризуется конечным значением коэффициента β .

Представленные результаты показывают, что модифицированный метод крутильных колебаний может быть применен для исследования динамики модуля сдвига и вязкости при переходе из жидкого высоковязкого состояния в твердое. Полученные на основе модели Зинера выражения (13), (17) и (18)



для расчета вязкости, модуля сдвига и модуля потерь позволяют достаточно корректно проводить расчеты механических характеристик в области высокоэластичности, где значительно влияние релаксационных эффектов на реологические свойства образца. Данные результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными исследования динамики акустических и электрических свойств полимеризующихся составов [8].

Библиографические ссылки

1. *Физика полимеров* / Г. М. Бартнев, С. Я. Френкель. – Под ред. д-ра физ.-мат. наук А. М. Ельяшкевича. – Химия, 1990.
2. *Amdouni N., Sautereau H., Gérard J.-F., Pascault J.-P.* Epoxy networks based on dicyandiamide: effect of the cure cycle on viscoelastic and mechanical properties // *Polymer*, 1990. Vol. 31.
3. *Shiraishi T., Motobe H., Ochi M.* Effect of network structure on thermal and mechanical properties of cured epoxide resins // *Polymer*, 1992. Vol. 33.
4. *Joubert C., Michel A., Choplin L., Cassagnau P.* Influence of the crosslink network structure on stress-relaxation behavior: Viscoelastic modeling of the compression set experiment // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003. Vol. 41.
5. *Методы измерения механических свойств полимеров* / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига. – Химия, 1978.
6. *Способ измерения механических свойств полимеров в процессе отверждения и устройство для его осуществления*: Пат. 2307337 Российская Федерация, МПК G01N11/16 / А. В. Баханцов, В. Н. Старикова, В. И. Римлянд. № 2005122389/28. Оpubл. 27.09.07.
7. *Программно-аппаратный комплекс для исследования процесса отверждения полимерных составов в автоматическом режиме* / А. В. Баханцов, В. И. Римлянд, В. Н. Старикова, Е. А. Мясников // *Вестник Тихоокеанского государственного университета*. – 2007. – № 1 (4).
8. *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. – Vol. 117.