

УДК 627.34

А.Микитишин

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОСТОРОВО-ЗШИТИХ ПОЛІМЕРІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ В'ЯЗКОПРУЖНИХ ТІЛ

Для визначення механічних характеристик аморфних полімерних матеріалів за допомогою аналізу спектру три- і чотириелементних моделей обґрунтовано вибір математичної моделі в'язкопружних тіл. Дана модель дозволяє визначити рівноважний модуль пружності просторово-зшитих полімерів на всіх етапах їх формування у виробі, що у свою чергу дозволить спрямовано регулювати їх експлуатаційні властивості.

Умовні позначення

δ	- переміщення пружини або поршня;
ε	- відносна деформація;
σ	- напруження;
ω	- кутова частота;
η	- коефіцієнт в'язкості;
δ	- кут зсуву фаз;
E	- модуль пружності;
χ	- тривалий модуль пружності;
M_c	- молекулярна маса ділянки ланцюга між ефективними вузлами сітки;
N	- число відрізків ланцюгів;
A, B, C	- коефіцієнти.

У процесі формування полімерних матеріалів у виробі під дією напружень виникають три типи деформації: миттєва пружна деформація, запізнююча (конфігураційна) деформація і течія [1, 2].

Модель Максвелла (рис.1) може враховувати дві з них: миттєву пружну деформацію і течію, але вона не враховує запізнюючої пружності. Виникнення останньої пов'язане із зміною конформаційного набору макромолекул (зміна

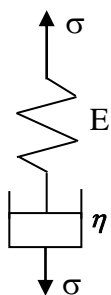


Рис. 1. Модель Максвелла.

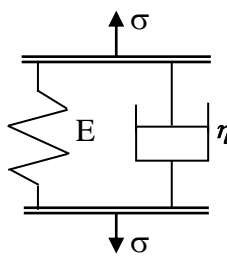


Рис. 2. Модель Фойгта.

положення макромолекул у просторі). Основною особливістю цього виду пружності є її розвиток протягом певного часу, подібно до того, коли пружина деформується у в'язкому середовищі. Таку запізнюючу пружну реакцію можна подати моделлю Фойгта (рис.2). Послідовно з'єднавши ці дві моделі, отримаємо так звану “об'єднану модель” [1].

У “об'єднаній моделі” три типи деформації зображені відповідно елементами G_1 , G_2 і η_2 , η_3 ($G_1 \equiv E_1$, $G_2 \equiv E_2$). Аналітичний вираз кривої залежності деформації від часу при постійному напруженні зсуву для “об'єднаної моделі” загалом виглядає так [2]:

$$\varepsilon = \sigma \frac{1}{G_1} + \sigma \frac{1}{G_2} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right) + \sigma \frac{1}{\eta_3} t \quad (1)$$

У випадках, коли можна знехтувати якимось членом цього виразу, залежність відповідно спрощується. Так, наприклад, при дуже низьких температурах постійні η_2 і η_3 стають настільки великими, що реагувати на дію зовнішніх сил може тільки елемент 1. Полімер поводить себе подібно до ідеального пружного матеріалу з модулем G_1 . Якщо

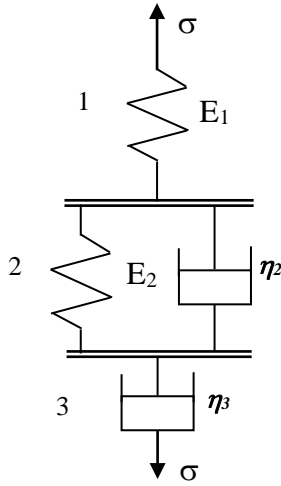


Рис. 3. Об'єднана модель

напруження діє протягом тривалого часу, спостерігається так звана «холодна течія». У полімерному матеріалі вона є здебільшого загальмованою пружною деформацією, поданою елементом 2, оскільки очікується, що η_3 набагато більша від η_2 . При дуже високій температурі матеріал поводить себе подібно до простої рідини з в'язкістю η_3 . При цьому елементи 1 і 2 працюють далі, але їх дія анулюється значною величиною течії, що зумовлена малим значенням η_3 . При трохи нижчих температурах течія (елемент 3) не зможе повністю заступити запізнюючу пружність (елемент 2). Протягом певного інтервалу таких температур η_2 буде, як і досі, досить малою, тобто пружна деформація (елемент 2) помітно не зміниться. Зрозуміло, що течія повністю перебиває миттєву пружну деформацію (елемент 1). Таким чином, полімер поводить себе подібно до рідини, з пружними властивостями. При навантаженні полімер поступово тече. Аномалії відбуваються в момент зміни напруження, коли

знову з'являється невелика пружна деформація і течія припиняється. Якщо температура продовжує знижуватись, то пружна деформація починає відігравати все більшу роль, і на границі з «рідина з пружними властивостями» полімер перетворюється на «пружний матеріал з течією».

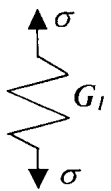

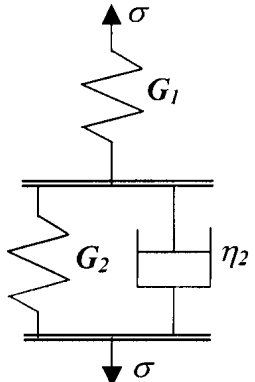
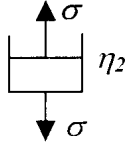
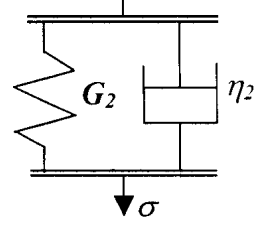
При ще нижчих температурах вступає в дію елемент 2, що передає запізнюючі пружні властивості. Якщо час запізнення досить великий порівняно з часом спостереження, цей елемент в основному заморожений і майже не реагує на діюче навантаження. При однаковому порядку цих часів проявляється звичайна запізнююча пружність. Якщо час запізнення дуже малий порівняно з часом спостереження, то елемент проявляє ідеальну, що не залежить від часу, пружну деформацію.

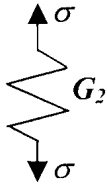
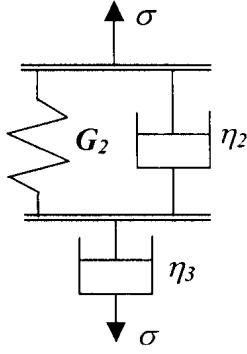
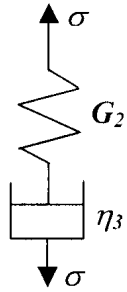
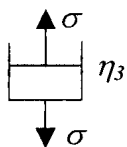
Позначимо час експерименту символом t^* . Тоді можна зробити такі узагальнення: якщо $\tau \ll t^*$, то елемент запізнюючої пружності (G_2, η_2) поводить себе, як при деформації, так і при встановленні, подібно до елемента миттєвої пружності з модулем G_2 . Якщо $\tau \gg t^*$, то елемент запізнюючої пружності робить видимість течії з в'язкістю η_2 . Лише в тому випадку, коли τ має порядок величини t^* , елемент запізнюючої пружності проявляє свої реальні властивості.

Розвиток розглянутих вище припущень призводить до низки часових випадків поведінки «об'єднаної моделі», що зображують істинну миттєву пружність (G_1), запізнюючу пружність (G_2, η_2) і течію (η_3). Припустимо, що $G_2 \ll G_1, \eta_2 \ll \eta_3$. Якщо $(\eta_2/G_1) \gg t^*$, то «об'єднана модель» відображає лише пружну поведінку зразка, що визначається величиною модуля G_1 . Якщо $(\eta_3/G_2) \ll t^*$, переважає течія з в'язкістю η_3 . Нарешті, при умові, що $(\eta_2/G_2) \ll t^*$ і $(\eta_3/G_2) \gg t^*$, проявляються лише миттєвопружні властивості «об'єднаної моделі», що визначаються модулем, що дорівнює $1/(1/G_1 + 1/G_2)$, який без особливої помилки можна вважати рівним G_2 . Якщо η_3/G_2 або η_2/G_1 має такий же порядок, як і t^* , полімер поводить себе як максвелівський елемент. У випадку, коли η_2/G_2 має порядок величини t^* , проявляється запізнюючий характер конфігураційної пружності.

Перехід від одного часового випадку до іншого можна пройти або при зміні відношень η/G , або при зміні експериментального масштабу часу. Різні випадки подані в табл.1.

Таблиця 1

Умова			Загальні властивості	Спрощена модель
η_2/G_1	η_2/G_2	η_3/G_2		
$\gg t^*$	$\gg t^*$	$\gg t^*$	Твердий, ідеально-пружний матеріал, часові ефекти відсутні	
$\sim t^*$	$\gg t^*$	$\gg t^*$	Твердий матеріал з деякою "холодною течією", яка проходить з постійною швидкістю	
$\sim t^*$	$\sim t^*$	$\gg t^*$	Велике значення миттєвого модуля пружності разом із значною "холодною течією", швидкість якої залежить від часу	
$\ll t^*$	$\gg t^*$	$\gg t^*$	Псевдоньютонівська рідина із в'язкістю η_2	
$\ll t^*$	$\sim t^*$	$\gg t^*$	Запізнююча пружня реакція	

Умова			Загальні властивості	Спрощена модель
η_2/G_1	η_2/G_2	η_3/G_2		
$\ll t^*$	$\ll t^*$	$\gg t^*$	Ідеально-пружний матеріал	
$\ll t^*$	$\sim t^*$	$\sim t^*$	Запізнююча пружність плюс течія	
$\ll t^*$	$\ll t^*$	$\sim t^*$	Миттєва пружність для широкого діапазону часів плюс течія	
$\ll t^*$	$\ll t^*$	$\ll t^*$	Звичайна в'язка рідина	

Отже, “об’єднана модель” є прямим механічним аналогом молекулярних процесів, що відбуваються в полімері під час його формування і подальшої експлуатації при дії зовнішніх чинників.

Параметром, рівноважне значення якого безпосередньо зв’язане з якісними показниками полімерних матеріалів, є рівноважний модуль [3]. Значення рівноважного модуля зв’язане з числом відрізків ланцюгів N , що знаходяться в одиниці об’єму, а отже, і із значенням M_c – молекулярної маси цих відрізків між вузлами просторової сітки. Чим більше відрізків ланцюгів в одиниці об’єму поперечно зшитого полімера, тим більша степінь поперечного зшивання [3]. Різноманітні хімічні процеси, зокрема тверднення пластмас, можна вивчати, стежачи за зміною рівноважного модуля, а отже, і степені поперечного зшивання.

Експериментальне визначення рівноважного модуля в процесі тверднення просторового полімера ускладнене. Як посередник для визначення рівноважного модуля ліпше підходить об’єднана модель в’язкопружного тіла. При дослідженні процесу тверднення полімера переважно використовують динамічні методи вимірювання механічних величин. Тобто деформація зумовлена напруженнями, що змінюються з часом за певним законом. Найзручніше застосовувати синусоїдальний закон зміни напружень

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (2)$$

У встановленому стані для зразка характерна синусоїдальна деформація з такою ж частотою, що й частота напружень, але не збігається з ними за фазою. Амплітуда деформації залежить як від величини напружень, так і від їх частоти. У математичному відношенні задача, що розглядається, повністю збігається із задачею про встановлений режим в електричному колі з опором, ємністю і електрорушійною силою.

Деформація зразка з урахуванням формули (1) дорівнює

$$\varepsilon = \sigma_0 \left[\frac{1}{G_1} \cos(\omega t) + \frac{\sin(\omega t - \delta)}{\sqrt{\omega^2 \eta_2^2 + G_2^2}} + \frac{1}{\omega \eta_3} \sin(\omega t) \right], \quad (3)$$

де $\delta = \arctg\left(-\frac{G_2}{\omega \eta_2}\right)$.

Перший член (2) характеризує миттєву пружну деформацію, яка повністю збігається за фазою з прикладеним напруженням. Третій член відповідає течії, що має різницю фаз $\pi/2$ з напруженням. Другий член відповідає запізнюючій пружній деформації, що має проміжне значення різниці фаз порівняно з першим і третім членами [4].

Періодична деформація, яку описує перший член, не пов'язана із затратою енергії елементами моделі. Оскільки сама деформація збігається за фазою з напруженням, то швидкість деформації і напруження мають різницю фаз, що дорівнює $\pi/2$, що аналогічно співвідношенню між струмом і напругою у ємнісному електричному колі. З іншого боку, деформація, що зумовлена течією, пов'язана з неперервною затратою енергії, яка перетворюється на тепло, подібно до того як опір поглинає електричну енергію. Величина енергії різко залежить від частоти, яка визначає фазовий кут δ і амплітуду періодичної деформації. У випадку дуже малої частоти ($\delta = -\pi/2$) другий член, подібно до першого, повністю збігається за фазою з напруженням. Отже, у цьому випадку деформація зовсім не пов'язана із затратою енергії. При досить великій частоті ($\delta = 0$) другий елемент буде перебувати у фазі з процесом течії, а не з миттєвою пружною деформацією. При проміжкових значеннях частот, коли $1/\omega$ має такий же порядок величини, як і G_2/η_2 , синусоїдальна деформація має проміжне значення фази порівняно з розглянутими граничними випадками.

Рівняння (2) можна подати так:

$$\varepsilon = \sigma_0 \left(A \cos(\omega t) + B \sin(\omega t) + \frac{C}{\omega} \sin(\omega t) \right) \quad (4)$$

Тут A можна назвати “дійсною”, а B – “уявною” частиною оберненого модуля пружності. C – “дійсною” оберненою в'язкістю.

$$A = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{\omega \eta_2 \sqrt{\frac{\omega^2 \eta_2^2}{G_2^2} + 1}}; \quad B = \frac{1}{\sqrt{\omega^2 \eta_2^2 + G_2^2}} + \frac{1}{\omega \eta_3} \quad (5)$$

Враховуючи, що $\eta' = G''/\omega$ і $\eta'' = G'/\omega$, величини, обернені до них, дорівнюють

$$C = \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 \eta_2^2 + G_2^2}} + \frac{1}{\eta_3}; \quad D = \frac{\omega}{G_1} + \frac{1}{\eta_2 \sqrt{\frac{\omega^2 \eta_2^2}{G_2^2} + 1}} \quad (6)$$

Розв'язавши систему рівнянь (4) при ω_1 і ω_2 відносно G_1 , G_2 , η_2 , η_3 , можна легко знайти рівноважний модуль за формулою

$$\chi = \frac{G_2}{\frac{\eta_2 + \eta_3}{\eta_3} + \frac{G_2}{G_1}} \quad (7)$$

Дане визначення рівноважного модуля ґрунтується на проведених авторами побудові і аналізі усього спектру три- і чотириелементних механічних моделей в'язкопружних тіл.

Таким чином, запропонований метод дозволяє за експериментально визначеними значеннями дійсного і уявного динамічних модулів пружності отримати значення рівноважного модуля, тобто оцінювати динаміку тверднення композитних полімерних матеріалів. Це дозволить спрямовано змінювати фізико-механічні характеристики, а отже, експлуатаційні показники виробу.

There was made the substantial selection of mathematical model of viscid-elastic bodies by the means of the analysis of a spectrum of three and four element models conducted by the authors in order to define the mechanical characteristics of amorphous polymer materials. On the basis of selected model the definition of the counterbalanced unit spacelyjoined polymers is offered.

Література

1. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. – М:ИЛ, 1963. – 456 с.
2. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. - М: Химия, 1975. – 350 с.
3. Гуль В.Н., Кулезнев В.Е. Структура и механические свойства полимеров. – М:Высшая школа, 1972.
4. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. – Москва: ИЛ, 1952. – 384 с.

Одержано 28.03.01 р.