

УДК 539.373

© *О. Ю. Сметанников, Н. А. Труфанов***ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СТЕКЛУЮЩИХСЯ
ПОЛИМЕРОВ¹**

Рассматривается феноменологическая модель термомеханического поведения полимерных материалов в диапазоне температур, включающем релаксационный переход в стеклообразное состояние (стеклование) и обратный переход (размягчение). Дана наглядная интерпретация закономерностей формирования напряженно-деформированного состояния стеклующегося материала с привлечением возможностей предложенной механической модели. Сформулирована система экспериментов для идентификации материальных функций и констант. Проведены натурные испытания для двух типов стеклующихся полимеров — эпоксидной смолы и полиметилметакрилата.

Ключевые слова: эксперимент, стеклование, полимеры.

Введение

При исследовании механического поведения полимерных материалов следует иметь в виду сильную зависимость их свойств от температуры. С точки зрения структуры большинство полимеров (за исключением некоторых материалов, способных частично кристаллизоваться) при любых температурах представляют собой аморфные среды, характерный отклик которых на механическое воздействие во многом определяется тем, в каком физическом (релаксационном) состоянии находится материал при данной температуре. Различают три присущих полимерам релаксационных состояния [1]: вязкотекучее, высокоэластическое и стеклообразное. В вязкотекучем состоянии материал представляет собой вязкую жидкость, в высокоэластическом — резиноподобное твердое тело (эластомер), в стеклообразном — пластмассу. Переходы из одного состояния в другое в связи с изменением температуры называются релаксационными переходами, происходят плавно в некотором температурном диапазоне без изменения фазового состояния, структура которого остается аморфной, и без поглощения или выделения тепла.

В результате релаксационного перехода, например, могут возникать явления «замораживания» или, наоборот, «размораживания» механических деформаций. Так, если к образцу из полимерного материала при температуре, соответствующей высокоэластическому состоянию материала, приложить силу, то возникнут быстро развивающиеся деформации ползучести. Если, не снимая нагрузки, охладить образец до температуры, соответствующей стеклообразному состоянию, то темп роста деформаций ползучести уменьшится на порядки. Теперь при снятии нагрузки должно проявиться явление обратной ползучести, однако скорость этого процесса в застеклованном состоянии очень низка, так что можно говорить о фактическом «замораживании» деформаций ползучести. Нагрев ненагруженного образца до температуры, соответствующей высокоэластическому состоянию, приведет к «размораживанию» этих деформаций и быстрому восстановлению исходного размера ненагруженного образца.

Формирование в теле неоднородного поля «замороженных» деформаций ведет к появлению полей внутренних напряжений. Следовательно, если в теле из полимерного материала реализуются нестационарные неоднородные температурные поля с изменениями в диапазоне, содержащем релаксационный переход, то возможно формирование и фиксация внутреннего напряженного состояния даже при отсутствии на всем протяжении процесса внешних силовых воздействий на рассматриваемое тело и однородность конечного поля температур. Поскольку

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 07-01-96009-р урал а, 08-08-12084-офи).

большинство процессов изготовления и переработки полимерных материалов в изделия связано с разогревом (переходом в вязкотекучее релаксационное состояние) и последующим охлаждением (переходом в высокоэластическое и/или застеклованное состояние), важное значение приобретает возможность количественной оценки технологических напряжений, возникающих в процессе изготовления, и остаточных напряжений, зафиксированных в готовой конструкции. Характер распределения и уровень технологических и остаточных напряжений определяются в значительной степени режимом прохождения релаксационного перехода.

В данной статье проводится экспериментальная верификация предложенной ранее феноменологической модели термомеханического поведения стеклующихся полимерных материалов [2]. Модель предназначена для описания процессов формирования полей технологических и остаточных напряжений в средах с релаксационными переходами и позволяет, в частности, реализовать упомянутые выше эффекты «замораживания» и «размораживания» деформаций без детального изучения спектра релаксации материала.

Рассмотрим предложенную в [2] модель в «упругом» приближении при одноосном нагружении

$$\sigma(t) = E_1 \bar{\varepsilon}(t) + E_2 \int_0^t [\bar{\varepsilon}(t) - \bar{\varepsilon}^*(\tau)] dN(\tau) = E_1 \bar{\varepsilon}(t) + E_2 N(t) \bar{\varepsilon}(t) - E_2 \int_0^t \bar{\varepsilon}^*(\tau) dN(\tau), \quad (0.1)$$

где $E_2(T) = E_g(T) - E_1(T_{g1})$; $E_1(T)$, $E_g(T)$ — модули Юнга материала в высокоэластическом и стеклообразном состояниях соответственно; $\bar{\varepsilon}(t) = \varepsilon(t) - \varepsilon_T(t)$; $\varepsilon_T(t) = \int_{T_0}^{T(t)} \alpha(T) dT(\tau)$; α — коэффициент линейного температурного расширения материала (ЛКТР), $T_0 = T(0)$ — температура начала отсчета температурной деформации. Звездочкой отмечены текущая и свободная деформации $\bar{\varepsilon}^*$, ε_T^* , соответствующие степени стеклования при охлаждении материала. Их значения запоминаются или «замораживаются» на этапе стеклования и не меняют своей величины при последующем обратном переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Из этого следует, что при использовании физических соотношений (0.1) отсчет температурно-деформационной истории должен начинаться от температуры T_0 выше T_{g1} , при которой полимер находится в равновесном высокоэластическом состоянии. Величина N , характеризующая степень завершенности процесса уменьшения сегментальной подвижности полимера, меняется от $N = 0$ ($T > T_{g1}$) до $N = 1$ ($T < T_{g2}$), где $[T_{g2}, T_{g1}]$ — интервал стеклования. В модели упругого приближения предполагается, что характерные времена внешних воздействий намного меньше времен релаксации в стеклообразном состоянии ($T < T_{g2}$), а также характерные времена внешних воздействий значительно превышают пределы релаксационного спектра высокоэластического полимера ($T > T_{g1}$). Это позволяет считать материал за пределами интервала стеклования $[T_{g2}, T_{g1}]$ упругим.

Для полного определения соотношений (0.1) необходимо знать зависимость от времени степени стеклования $N(t)$. Экспериментально показано [3], что процесс структурного стеклования не сопровождается выделением либо поглощением тепла. Это означает, что определенному значению температуры (при постоянной скорости ее изменения) соответствует единственное значение степени стеклования $N(T)$. Подобные зависимости хорошо описываются функциями распределения плотности вероятности, нашедшими применение в математической статистике [4]. Это коррелирует с тем фактом, что в соответствии с молекулярно-кинетической теорией [5] процесс снижения сегментальной подвижности в полимерах при стекловании носит вероятностный характер.

В частности, при симметричном распределении функции $N(T)$ относительно температуры стеклования правомерно использование выражения для плотности распределения вероятности Лапласа [4]

$$N(T, \dot{T}) = \begin{cases} 1 - 0,5e^{\frac{T - T_g(\dot{T})}{\gamma}}, & T < T_g; \\ 0,5e^{\frac{-(T - T_g(\dot{T}))}{\gamma}}, & T \geq T_g, \end{cases} \quad (0.2)$$

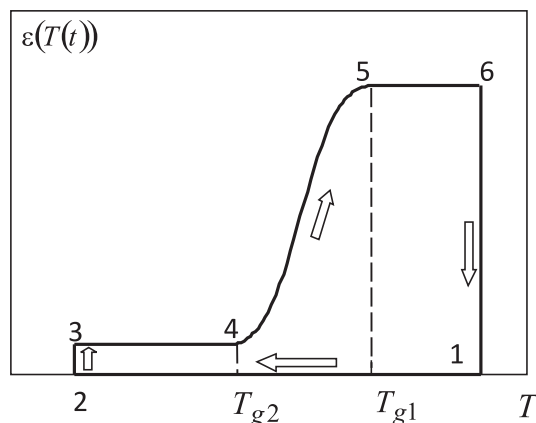


Рис. 1.

где γ — параметр, определяющий ширину интервала стеклования. Для применения соотношений (0.1), (0.2) к конкретным материалам требуется определение температурной зависимости модулей упругости E_1 и E_2 , коэффициента температурного расширения α и констант кинетики стеклования, состав которых определяется выбором вида «кинетического» уравнения (0.2).

§ 1. Аналитическое описание простейших режимов одноосного термосилового нагружения

На примере одноосного напряженного состояния, не учитывая для простоты температурные деформации и зависимость модулей упругости от температуры, покажем, что соотношение (0.1) позволяет качественно верно описать закономерности деформирования полимерного материала в различных режимах термосилового нагружения при релаксационном переходе. Будем также для упрощения предполагать, что в рамках одного процесса охлаждение и нагрев производятся с одинаковыми постоянными скоростями.

Рассмотрим сначала процесс со следующими характерными состояниями (см. рис. 1).

1) Пусть образец находится при температуре $T_1 > T_{g1}$ в ненапряженном состоянии $\sigma_1 = 0$. Тогда соотношение (0.1) примет вид ($N_1 = 0$): $\sigma_1 = E_1 \varepsilon_1 = 0$.

Следовательно, $\varepsilon_1 = 0$.

2) Пусть далее произведено охлаждение образца из состояния 1 в состояние 2, причем нагрузка по-прежнему отсутствует ($\sigma_2 = 0$), а температура T_2 стала меньше T_{g2} , то есть $N_2 = 1$. Поскольку температурные деформации не учитываются, а напряжения в любой момент времени при переходе из состояния 1 в состояние 2 отсутствуют, очевидно, что решением уравнения (0.1) в этих условиях будет только функция $\varepsilon(t) = 0$ ($t_1 \leq t \leq t_2$), то есть $\varepsilon_2 = 0$. Отметим, что это означает, что «замороженная» в процессе охлаждения деформация, входящая в подынтегральное выражение в уравнении (0.1), в данных условиях равна нулю $\varepsilon^*(t) = 0$, ($t_1 \leq t \leq t_2$).

3) При постоянной температуре $T = T_2$ происходит нагружение образца напряжением σ_0 , которое до момента времени t_6 будет поддерживаться постоянным. Тогда состоянию 3 соответствует $\sigma_3 = \sigma_0$, $N_3 = 0$ и из соотношения (0.1) следует:

$$\sigma_3 = \sigma_0 = (E_1 + E_2)\varepsilon_3, \quad \varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1 + E_2}.$$

4) Происходит нагрев образца до температуры $T_6 = T_1 > T_{g1}$ при постоянном напряжении σ_0 , что соответствует процессу 3–4–5–6 (рис. 1). На участке 3–4 степень стеклования $N = 1$ и $\varepsilon_4 = \varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1 + E_2}$. На участке 4–5 степень стеклования N уменьшается от 1 (при $T_4 = T_{g2}$)

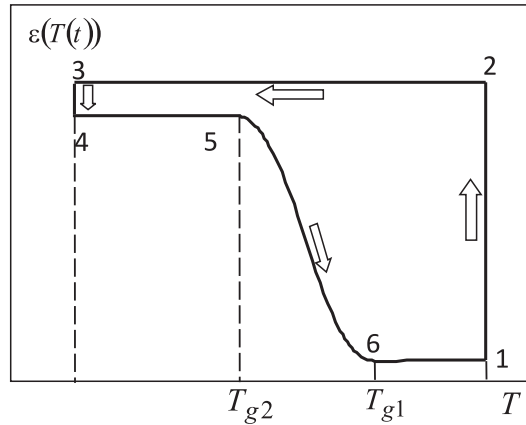


Рис. 2.

до 0 (при $T_5 = T_{g1}$) по характерному закону вида (0.2), и в соответствии с (0.1) имеем:

$$\sigma(t) = (E_1 + E_2 N(t))\varepsilon(t), \quad \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1 + E_2 N(t)}, \quad (t_4 \leq t \leq t_5),$$

деформация увеличивается от величины ε_4 до величины $\varepsilon_5 = \sigma_0/E_1$. На участке 5–6 степень стеклования $N = 0$ и деформация не изменяется $\varepsilon_5 = \varepsilon_6 = \sigma_0/E_1$.

5) Снятие нагрузки приводит к переводу образца из состояния 6 в состояние 1 ($\sigma_1 = 0$, $\varepsilon_1 = 0$), так как $N_6 = N_1 = 0$ и $\varepsilon^*(t) = 0$.

Рассмотренный пример иллюстрирует значительное увеличение деформаций в материале при нагреве при постоянной нагрузке вследствие его размягчения. Данный эффект вызван релаксационным переходом от состояния с очень большими характерными временами релаксации (значительно больше характерных времен протекания процесса 1–2–3–4) к состоянию с относительно малыми характерными временами релаксации (существенно меньше характерных времен процессов 1–2 и 5–6–1).

Опишем поведение образца в другом процессе (рис. 2).

1) Образец находится в точке 1 при температуре $T_1 > T_{g1}$ в ненапряженном и недеформированном состоянии $\sigma_1 = 0$, $\varepsilon_1 = 0$, $N_1 = 0$.

2) Пусть произведено нагружение образца постоянным напряжением $\sigma_2 = \sigma_0$. Тогда, в соответствии с уравнением (0.1), в состоянии 2

$$\varepsilon_2 = \sigma_0/E_1.$$

3) Осуществляется процесс охлаждения образца под приложенной нагрузкой до температуры $T_3 < T_{g2}$, так что в процессе 2–3

$$\sigma(t) = \sigma_0, \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_2 = \varepsilon_3, \quad (t_2 \leq t \leq t_3).$$

Для доказательства последнего утверждения запишем соотношение (0.1) в виде

$$\sigma(T) = \varepsilon(T)E_1 + E_2 \int_{T_1}^T [\varepsilon(T(t)) - \varepsilon(T(\tau))] dN(T(\tau))$$

и возьмем производную по температуре

$$\sigma'_T = \varepsilon'_T E_1 + E_2 (\varepsilon'_T N + N'_T \varepsilon - N'_T \varepsilon) = \varepsilon'_T (E_1 + E_2 N),$$

откуда

$$\varepsilon'_T = \frac{\sigma'_T}{(E_1 + E_2 N)}.$$

Напряжение на данном этапе не меняется, поэтому постоянной остается и деформация $\varepsilon'_T = 0$, $\varepsilon(T) = \text{const} = \varepsilon_2 = \varepsilon_3$.

4) Переведем образец в состояние 4 при постоянной температуре $T_3 = T_4 < T_{g2}$ (отметим, что $N_3 = N_4 = 1$), снимая приложенное напряжение σ_0 . Тогда уравнение (0.1) для условий состояния 4 примет вид

$$\sigma_4 = 0 = E_1\varepsilon_4 + E_2\varepsilon_4 - E_2 \int_0^1 \varepsilon^* dN.$$

Но в процессе 2–3 «замороженная» при охлаждении деформация $\varepsilon^*(t) = \varepsilon_2 = \sigma_0/E_1$, так как во все время, когда происходило стеклование (N изменялось от 0 до 1), деформация поддерживалась постоянной. Тогда имеем:

$$0 = (E_1 + E_2)\varepsilon_4 - E_2\varepsilon_2 = (E_1 + E_2)\varepsilon_4 - \frac{E_2}{E_1}\sigma_0, \quad \varepsilon_4 = \frac{E_2}{E_1(E_1 + E_2)}\sigma_0 = \frac{E_2}{E_1 + E_2}\varepsilon_3.$$

Видно, что так как $\frac{E_2}{E_1(E_1 + E_2)} < 1$ ($E_1 + E_2) < 1$, полученная деформация ε_4 меньше, чем деформация $\varepsilon_3 = \frac{\sigma_0}{E_1}$, на величину

$$\varepsilon_3 - \varepsilon_4 = \frac{\sigma_0}{E_1} - \frac{E_2}{E_1(E_1 + E_2)}\sigma_0 = \frac{\sigma_0}{E_1 + E_2}$$

упругой деформации застеклованного материала с модулем $E_1 + E_2$ при действии напряжения σ_0 .

Деформацию ε_4 можно называть «замороженной» при охлаждении из состояния 2 в состояние 3. Она сохраняется в образце при отсутствии внешних сил.

5) Производится нагрев ненагруженного образца из состояния 4 через состояния 5 и 6 в конечное состояние 1, в котором $\sigma_1 = 0$, $T_1 > T_{g1}$, $N_1 = 0$. Учитывая постоянство деформации, замороженной в процессе 2–3, будем иметь в данном процессе

$$\sigma(t) = 0 = (E_1 + E_2N(t))\varepsilon(t) - \varepsilon_2 E_2 \int_{T_1}^{T(t)} dN(T(\tau)),$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\varepsilon_2 E_2 N(T(t))}{E_1 + E_2 N(T(t))} = \frac{\sigma_0 \frac{E_2}{E_1} N(T(t))}{E_1 + E_2 N(T(t))}.$$

Принимая во внимание характер зависимости $N(T)$, можно записать величины деформаций в различных состояниях по процессу 4–5–6–1:

$$\varepsilon_5 = \varepsilon_4, \quad \varepsilon_6 = \varepsilon_1 = 0.$$

Изложенные выше выкладки можно обобщить на следующую программу модельного термомеханического эксперимента.

Этап 1. При температуре $T_1 > T_{g1}$ образец нагружается напряжением $\sigma = \sigma_1$.

Этап 2. Производится охлаждение с постоянной скоростью и напряжением до $T_2 < T_{g2}$.

Этап 3. Разгрузка (догрузка) при $T = T_2$ до напряжения $\sigma = \sigma_2$.

Этап 4. Нагрев с постоянной скоростью и напряжением до $T = T_1$.

С учетом температурной деформации $\varepsilon_T(T) = \int_{T_1}^{T(t)} \alpha(T(\tau)) dT(\tau)$ поэтапное аналитическое решение будет иметь следующий вид:

Этап 1: $\varepsilon(T_1) = \varepsilon_1 = \frac{\sigma_1}{E_1}$;

Этап 2: $\varepsilon(T) = \frac{\sigma_1}{E_1} + \varepsilon_T(T)$;

Этап 3: $\varepsilon(T_2) = \frac{\sigma_2 + \sigma_1 \frac{E_2}{E_1}}{E_1 + E_2} + \varepsilon_T(T_2)$;

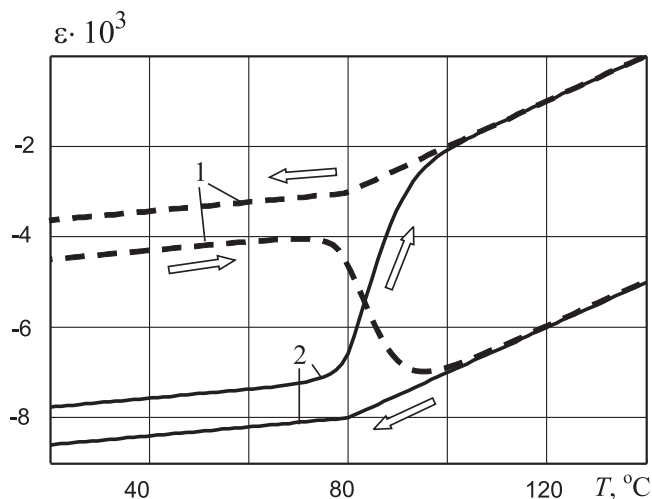


Рис. 3. Расчетная термомеханическая кривая установочного (1) и проверочного (2) экспериментов.

$$\text{Этап 4: } \varepsilon(T) = \frac{\sigma_2 + \sigma_1 \frac{E_2}{E_1} N(T)}{E_1 + E_2 N(T)} + \varepsilon_T(T).$$

На рис. 3 (кривые 1) показана деформация, рассчитанная по приведенным формулам со следующими параметрами, качественно соответствующими программе установочного эксперимента из следующего раздела: $\sigma_1 = 0$; $\sigma_2 = -0,5$ МПа; $T_g = 80^\circ \text{C}$; $\gamma = 4^\circ \text{C}$; $T_1 = 140^\circ \text{C}$; $T_2 = 20^\circ \text{C}$; $E_1 = 100$ МПа; $E_2 = 500$ МПа;

$$\alpha = \begin{cases} 10^{-6} \text{C}^{-1}, & T < T_g, \\ 5 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}, & T \geq T_g. \end{cases}$$

Рис. 3 (графики 2) иллюстрирует аналогичный результат для проверочного эксперимента: $\sigma_1 = -0,5$ МПа; $\sigma_2 = 0$.

Таким образом, данный пример показывает, что уравнение (0.1) качественно верно описывает явление «замораживания» деформаций вследствие стеклования при охлаждении и полное высвобождение «замороженных» деформаций в процессе последующего нагрева, сопровождающегося размягчением материала, с возвратом напряженно-деформированного состояния к начальным условиям.

§ 2. Экспериментальная идентификация определяющих соотношений

2.1. Материал и методика исследований

Для проведения одноосных термомеханических испытаний использовались образцы из двух материалов — эпоксидной смолы ЭДТ-10 и промышленно изготовленного листового стеклопластика — полиметилметакрилата. Исходными компонентами для приготовления материала эпоксидных образцов являются: эпоксидная смола ЭДТ-10 и отвердитель — триэтаноламинтитанат. Отвердитель нагревается до температуры 60°C и смешивается в весовых пропорциях 1:10 (отвердитель к смоле) в течение одного часа под вакуумом. При смешивании поддерживается температура 60°C . Полученный состав заливается в предварительно нагретую форму, которая помещается в вакуумный шкаф с комнатной температурой и вакуумом -1 атм, где находится в течение 3–4 часов. Эта процедура позволяет удалить из полимерной смеси воздушные пузыри. Затем форма помещается в термощкаф и при температуре 100°C происходит отверждение (полимеризация) материала в течение 3–4-х часов, после чего температура повышается до $160\text{--}170^\circ \text{C}$ и производится доотверждение материала в течение 4-х часов. Охлаждение формы осуществляется в термощкафу при его отключении. Форма для образцов представляет собой двухслойную разборную пластину с отверстиями диаметром 3,5 мм и высотой

8,5 мм. После окончания процесса отверждения форма разбирается и цилиндрические образцы подвергаются механической обработке с целью обеспечения плоско-параллельности торцов. Окончательная высота образцов $l = 7,6$ мм.

Образцы из оргстекла представляют собой параллелепипеды с размерами $6 \times 4 \times 4$ мм, вырезанные из листового полиметилметакрилата.

Эксперименты проходили на двух установках — УИП-70М и динамическом механическом анализаторе Netzsch DMA 242 С (ДМА).

Машина УИП-70М предназначена для изучения полимеров термомеханическим методом с целью определения температур структурного стеклования и вязко-текучего состояния в диапазоне температур от -150°C до 400°C , а также исследования процесса развития деформации одноосного сжатия полимеров во времени при различных температурах. Диапазон измеряемых перемещений $\Delta l = 0-3$ мм. Измерение перемещений в указанном диапазоне обеспечивается путем автоматической регистрации перемещений $\Delta l = f(T, P, t)$ на электронном самопишущем потенциометре (здесь T — температура, P — нагрузка, t — время). Погрешность измерений не превышает $0,5 \cdot 10^{-3}$ мм. Максимальная скорость перемещения, регистрируемая установкой, не менее $0,1$ мм/с. Максимальные размеры исследуемых образцов: диаметр 6 мм, высота 10 мм. Диапазон нагрузки на образец 0,5–500 г. Нагружение и разгрузка образцов производится вручную, путем наложения и снятия соответствующих гирь (разновесов). Система программного регулирования температуры обеспечивает программный нагрев/охлаждение исследуемого образца в диапазоне температур от -150°C до 400°C . В указанном температурном интервале программный задатчик температуры обеспечивает нагрев (охлаждение) со следующими скоростями: 0,625; 1,25; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Погрешность установки температуры термостатирования по шкале программного задатчика не более, нестабильность поддержания температуры на заданной площадке термостатирования в любой точке рабочего диапазона не превышает $\pm 2^\circ\text{C}$. Измерение температуры и перемещения производится путем регистрации термомеханической и температурной кривых самопишущим потенциометром или двухкоординатным самописцем.

Прибор ДМА имеет следующие технические характеристики: температурный диапазон от -170°C до $+600^\circ\text{C}$; скорость нагрева от 0,1 до 20 $^\circ\text{C}/\text{мин}$; диапазон нагрузок от 0,01 до 16 Н; диапазон частот от 0,01 до 100 Гц (20 фиксированных); диапазон амплитуд перемещения: 7,5/15/30/60/120/240 мкм; разрешение до 1 нм; режимы деформации: трехточечный изгиб, одно-/двухплечевой изгиб, сдвиг, сжатие, растяжение.

Принцип действия прибора ДМА заключается в следующем: к образцу прикладывается сила (входной сигнал). Результирующее перемещение или деформация (выходной сигнал) определяется положением толкателя, регистрируемым датчиком смещения. Узел, содержащий толкатель и датчик, может перемещаться относительно держателя пробы при помощи шагового мотора. Это позволяет прикладывать к образцу статическую нагрузку и настраивать устройство на различную высоту образца в режиме термомеханического анализа (ТМА).

При проведении экспериментов на установке УИП-70М образец в течение 25–30 минут термостатируется при температуре 25–30 $^\circ\text{C}$, нагревается без нагрузки с выбранной скоростью до температуры, превышающей температуру стеклования (140–150 $^\circ\text{C}$). Для снятия остаточных напряжений в образце он термостатируется в течение 5 минут.

Эксперимент проводился по двум различным программам. По результатам первой из них определялись термомеханические характеристики материала образца. Поэтому эта серия экспериментов условно названа установочной (рис. 4):

- 1) охлаждение образца без нагрузки до комнатной температуры (кривая 1–2, рис. 4) со скоростью $\dot{T} = 2,5^\circ\text{C}/\text{мин}$;
- 2) нагружение при комнатной температуре, при этом на шток накладывается груз $P = 300$ г (кривая 2–3, рис. 4);
- 3) нагрев под нагрузкой до температуры 150 $^\circ\text{C}$ с различными скоростями $\dot{T} = 1,25; 2,6; 5,3; 10,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (кривая 3–4, рис. 4).

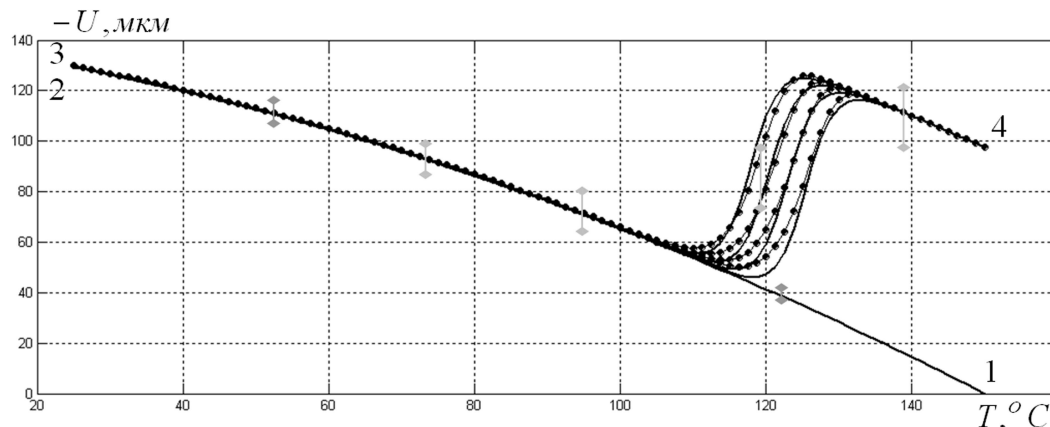


Рис. 4. Термомеханическая кривая ЭДТ-10, нагрузка 300 г (установочный эксперимент).
Здесь и далее линии — расчет по (0.1); маркированные графики — эксперимент.

Для проверки правильности определенных по результатам установочного эксперимента параметров ставится проверочный эксперимент по следующей программе:

- 1) нагружение при $T = 150^\circ \text{C}$ грузом $P = 300$ г (1–2, рис. 5);
- 2) охлаждение под грузом до $T = 28^\circ \text{C}$ (2–3, рис. 5), $\dot{T} = -2,5^\circ \text{C/мин}$;
- 3) разгрузка при комнатной температуре (3–4, рис. 5);
- 4) нагрев до $T = 150^\circ \text{C}$ (4–1, рис. 5), $\dot{T} = 5,2^\circ \text{C/мин}$.

Характерный горб на термомеханической кривой проверочного эксперимента (4–1, рис. 5) наглядно иллюстрирует высвобождение «замороженной» во время охлаждения под нагрузкой деформации.

При каждой скорости нагрева было испытано 7 образцов. С использованием критерия Ирвина [6] исключались результаты испытаний, резко отличающиеся от средних значений.

Аналогичная серия экспериментов была проведена для четырех скоростей нагрева под нагрузкой 500 г. Результаты представлены на рис. 6.

По той же схеме были исследованы свойства полиметилметакрилата. Первая серия опытов, включающая установочный эксперимент с различным уровнем нагрузки и постоянной скоростью нагрева, проводилась на установке ДМА. Результаты представлены на рис. 7.

Следующая серия, включающая установочный и проверочный эксперименты с одинаковым уровнем нагрузки и различной скоростью нагрева, проводилась на установке УИП-70М. Результаты представлены на рис. 8.

2.2. Идентификация параметров физических уравнений по результатам термомеханических испытаний

При вычислении материальных констант представленной модели в дополнение к определяющим соотношениям (0.1), (0.2) были введены следующие гипотезы:

1. коэффициент температурного расширения — линейная функция температуры:

$$\sigma(t) = E_1 \bar{\varepsilon}(t) + E_2 \int_0^t [\bar{\varepsilon}(t) - \bar{\varepsilon}^*(\tau)] dN(\tau) = E_1 \bar{\varepsilon}(t) + E_2 N(t) \bar{\varepsilon}(t) - E_2 \int_0^t \bar{\varepsilon}^*(\tau) dN(\tau); \quad (2.1)$$

2. высокоэластический модуль E_1 — линейная функция температуры:

$$E_1 = A_E + B_E T;$$

3. зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения задается логарифмической функцией вида

$$T_g(\dot{T}) = T_g(\dot{T}_m) + A_g \ln(\dot{T}/\dot{T}_m + B_g), \quad (2.2)$$

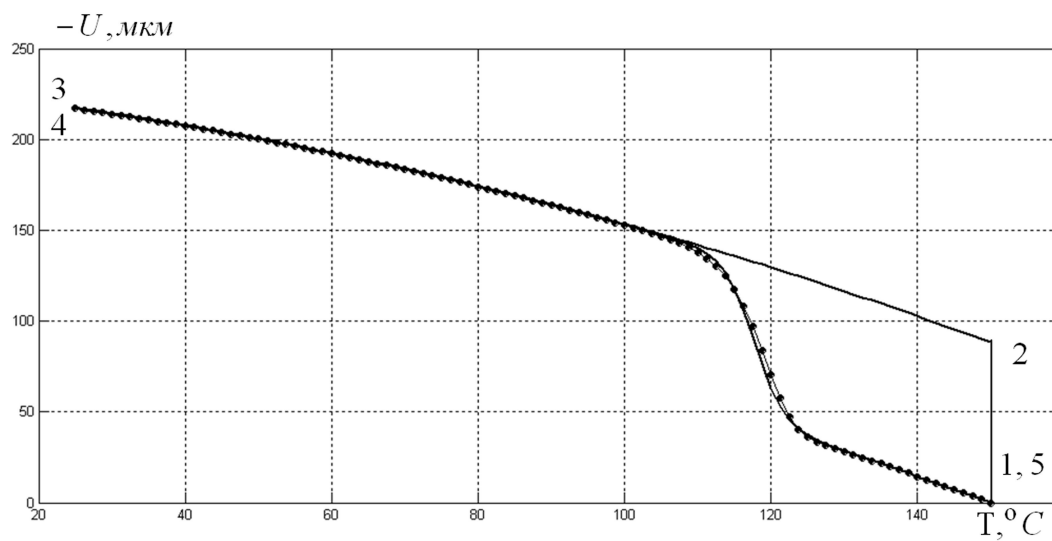


Рис. 5. Термомеханическая кривая ЭДТ-10, проверочный эксперимент.

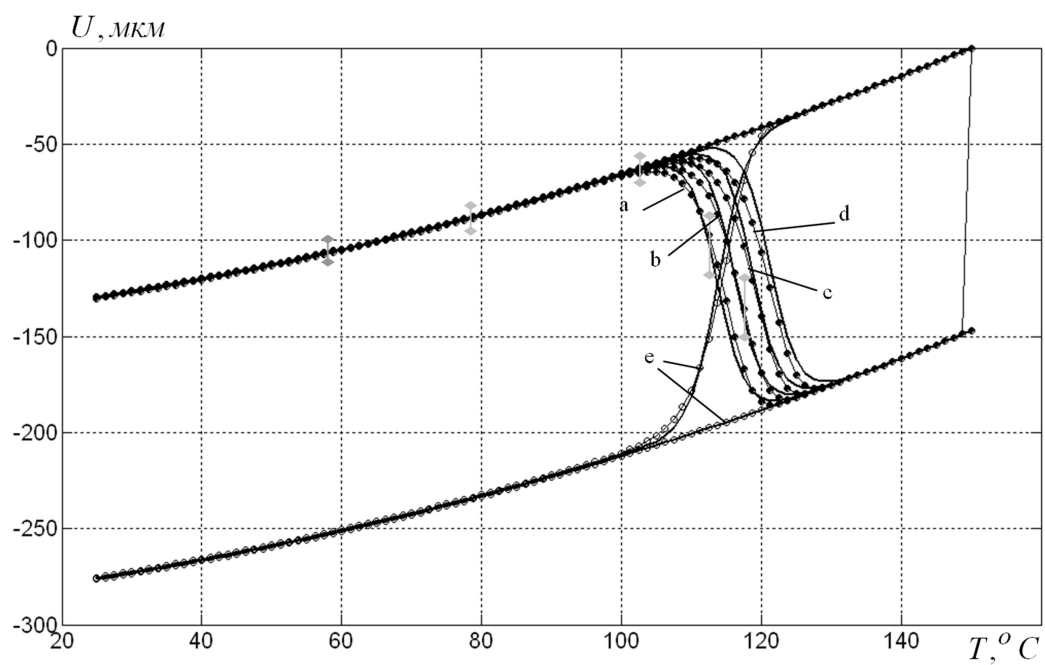


Рис. 6. Термомеханические кривые эпоксидной смолы ЭДТ-10, $P = 500$ г.
а-d — установочные испытания (а — $\dot{T} = 1,25^\circ \text{C}/\text{мин}$; б — 2,6; в — 5,3; д — 10,5);
е — проверочные испытания.

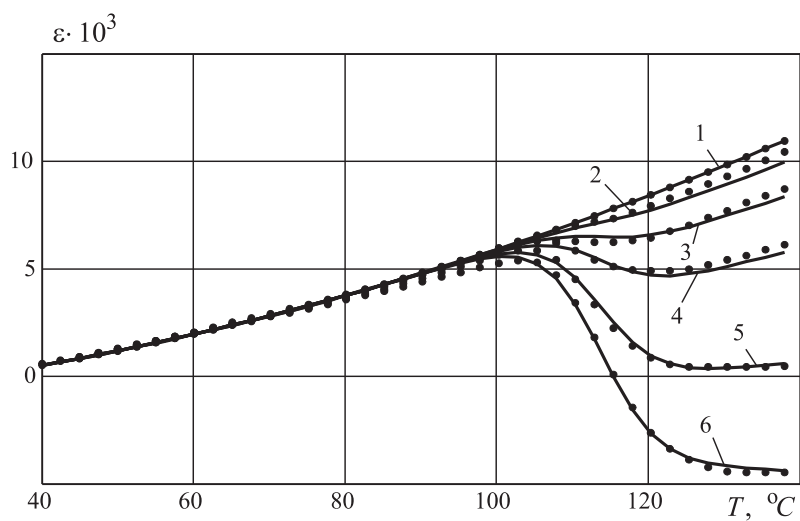


Рис. 7. Термомеханические кривые полиметилметакрилата, установочный эксперимент. $\dot{T} = 5^\circ \text{C}/\text{мин}$. 1 — 0 г; 2 — 5; 3 — 13; 4 — 26; 5 — 52; 6 — 77.

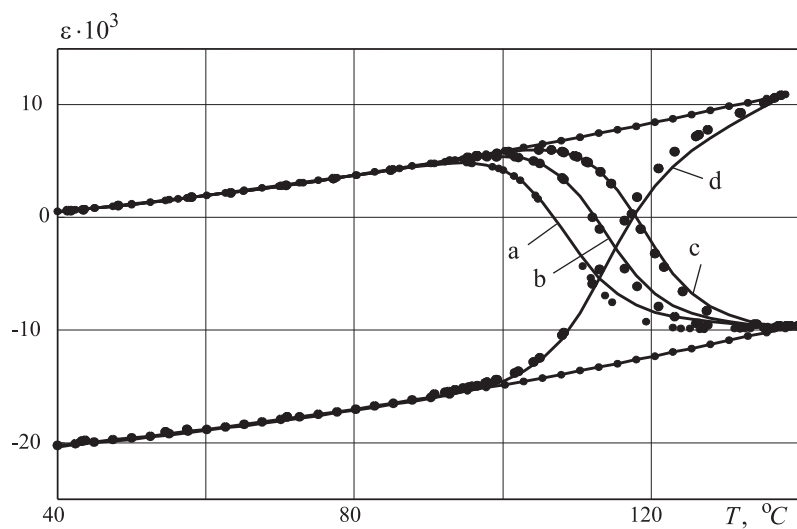


Рис. 8. Термомеханические кривые полиметилметакрилата, $P = 105$ г. а–с — установочные испытания (а — $\dot{T} = 2,5$ К/мин, б — 5, с — 10); d — проверочные испытания.

где \dot{T}_m — средняя из диапазона скоростей нагрева образца под нагрузкой. Коэффициент γ , определяющий ширину интервала стеклования, полагается постоянной величиной. Логарифмический характер зависимости (2.2) следует из экспериментально наблюдаемого смещения кривых установочного эксперимента по температурной шкале на примерно постоянную величину с удвоением скорости (рис. 4, 6, 8).

Модуль Юнга стеклообразного состояния E_g из приведенной серии экспериментов определить невозможно, так как перемещения штока в допустимом диапазоне нагрузок при $T < T_{g2}$ имеют тот же порядок, что и погрешность приборов. Поэтому значения E_g были взяты из литературных источников.

Таким образом, вектор неизвестных параметров модели включает восемь элементов: $\bar{x}^T = \{A_\alpha, B_\alpha, A_E, B_E, T_g(\dot{T}_m), A_g, B_g, \gamma\}$. Для их определения используется следующая методика.

В первую очередь, по кривым свободного охлаждения (см., например, кривую 1 на рис. 7) определялись коэффициенты зависимости (2.1). Температурная деформация вычисляется по формуле $\varepsilon_T(T) = A_\alpha(T - T_0) + \frac{B_\alpha(T^2 - T_0^2)}{2}$. Коэффициенты A_α и B_α находятся из системы двух уравнений

$$\varepsilon_T(T_i) = A_\alpha(T_i - T_0) + \frac{B_\alpha(T_i^2 - T_0^2)}{2}, \quad i = 1, 2, \quad (2.3)$$

по двум точкам на кривой свободного охлаждения.

На следующем этапе по результатам установочного эксперимента с фиксированной скоростью охлаждения \dot{T}_m производится расчет параметров $\bar{x}_1^T = \{A_E, B_E, T_g(\dot{T}_m), \gamma\}$. При этом методом Нелдера–Мида [7] решается следующая задача оптимизации

$$\Phi_1(\bar{x}_1) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} \sum_{j=1}^{N_{pi}} (\varepsilon_{ij}^e - \varepsilon_{ij}^s(\bar{x}_1))^2 \rightarrow \min, \quad (2.4)$$

где ε_{ij}^e , ε_{ij}^s — экспериментальные и расчетные значения деформаций в j -ой точке эксперимента с i -м уровнем нагрузки; N_σ — количество уровней нагрузки; N_{pi} — число экспериментальных точек на соответствующем уровне.

Далее производится поиск неизвестных значений температуры стеклования для остальных значений \dot{T}_g :

$$\Phi_{2k}(T_g(\dot{T}_k)) = \sum_{j=1}^{N_{pk}} (\varepsilon_j^e - \varepsilon_j^s(T_g(\dot{T}_k)))^2 \rightarrow \min, \quad k = 1, \dots, N_g - 1, \quad (2.5)$$

где N_g — общее число экспериментов с различными скоростями нагрева. При этом найденные после решения задачи (2.4) значения A_E, B_E, γ фиксируются.

На последнем этапе идентификации по вычисленным в результате решения задач (2.4), (2.5) значениям $T_g^e(\dot{T}_k)$, $k = 1, \dots, N_g$, определяются коэффициенты аппроксимации температуры стеклования от скорости охлаждения $\bar{x}_3^T = \{A_g, B_g\}$:

$$\Phi_3(\bar{x}_3) = \sum_{k=1}^{N_g} (T_g^e(\dot{T}_k) - T_g^s(\dot{T}_k, \bar{x}_3))^2 \rightarrow \min, \quad (2.6)$$

где $T_g^s(\dot{T}_k, \bar{x}_3)$ — значение температуры стеклования, рассчитанное по (2.2) для соответствующей скорости нагрева.

В таблице приведены найденные по методике (2.3)–(2.6) значения материальных констант для эпоксидной смолы ЭДТ-10 и полиметилметакрилата.

Таблица. Параметры модели

Параметр	ЭДТ-10	ПММА	Параметр	ЭДТ-10	ПММА
$A_\alpha \cdot 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	76	63,4	$T_g(T_m), ^\circ\text{C}$	123,1	91,5
$B_\alpha \cdot 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	0,97	0,88	$A_g, ^\circ\text{C}$	7,03	7,21
$A_E, \text{МПа}$	17,9	8,99	$B_g, ^\circ\text{C}$	3,42	49,5
$B_E, \text{МПа}^\circ\text{C}^{-1}$	0,071	-0,036	$\gamma, ^\circ\text{C}$	4,73	0,26
$\dot{T}_m, ^\circ\text{C}/\text{c}$	0,083	0,083			

Температурная зависимость модуля упругости для стеклообразного состояния, в соответствии с [8]:

$$E_2(T) = (323 - 1,82T [^\circ\text{C}]) \cdot 10^7 \text{ Па.}$$

Модуль упругости ПММА для стеклообразного состояния определялся из серии экспериментов на трехточечный изгиб балки размером $200 \times 6 \times 6$ мм при комнатной температуре и составил $E_2 = 2700$ МПа.

2.3. Обсуждение результатов

Таким образом, экспериментально, на примере двух полимерных материалов, подтверждены возможности предложенных определяющих соотношений [2], для хорошего количественного описания термомеханического поведения в условиях релаксационного перехода. Результаты расчетов представлены на рис. 4–8 графиками без маркеров. Как видно из рисунков, теоретические кривые укладываются в доверительные интервалы. Существенное отличие полиметилметакрилата от эпоксидной смолы в том, что он относится к нешитым полимерам, что подразумевает отсутствие равновесной молекулярной сетки при температуре выше интервала стеклования. Это, в частности, сказывается на полученных значениях констант высокоэластического модуля. У ЭДТ-10 модуль примерно в два раза выше и растет с повышением температуры, в то время как у ПММА — снижается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г. М., Бартенева А. Г. Релаксационные свойства полимеров. — М.: Химия, 1992. — 384 с.
2. Матвеев В. П., Сметанников О. Ю., Труфанов Н. А., Шардаков И. Н. Термомеханика полимерных материалов в условиях релаксационного перехода // Физическая мезомеханика, Т. 2, № 4, 1999. — С. 23–29.
3. Бартенев Г. М., Зеленева Ю. В. Курс физики полимеров. — М.: Химия, 1976. — 288 с.
4. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. — М.: Наука, 1986. — 544 с.
5. Уржумцев Ю. С. Прогнозирование длительного сопротивления полимерных материалов. — М.: Наука, 1982. — 222 с.
6. Степнов М. М. Статистическая обработка результатов механических испытаний. — М.: Машиностроение, 1972. — 232 с.
7. Амосов А. А., Дубинский Ю. А., Копченова Н. В. Вычислительные методы для инженеров. — М.: Высш. шк., 1994. — 544 с.
8. Бабич В. Ф. Исследование влияния температуры на механические характеристики жестких сетчатых полимеров: дис. ... канд. техн. наук /ИМП УрО РАН. — М., 1966. —125 с.

Поступила в редакцию 20.11.09

*O. Yu. Smetannikov, N. A. Trufanov***Experimental identification of thermomechanical model for glass polymers**

The phenomenological model of thermomechanical behaviour of polymeric materials over the temperature range, including relaxation transition to a glassy state (glass transition) and inverse transferring (softening) is considered. Obvious interpretation of stress-strain state effects of a vitrifying material by the offered mechanical model tools is done. The system of experiments for identification of material functions and constants is formulated. Some tests for two types of vitrifying polymers — a calibration epoxy and PMMA are spent.

Keywords: experiment, vitrification, polymers.

Mathematical Subject Classifications: 74D05, 74D99

Сметанников Олег Юрьевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры вычислительной математики и механики, Пермский государственный технический университет, 614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29, т. (342)2391564, E-mail: sou@cpl.pstu.ac.ru;

Труфанов Николай Александрович, д. т. н., заведующий кафедры вычислительной математики и механики, Пермский государственный технический университет, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29, т. (342)2391564, E-mail: truf2@perm.ru