

Н. В. Улитин, Р. Р. Набиев, И. И. Насыров,
Ю. В. Перухин, Н. К. Нуриев

ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАК СПОСОБ ОЦЕНКИ ВЯЗКОУПРУГИХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГУСТОСШИТЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: вязкоупругие свойства, деформационные электромагнитные свойства, густосшитые сетчатые полимеры.

Предложен фрактально-инкрементальный подход к теоретической оценке параметров наследственной математической модели связанных вязкоупругих и электромагнитных свойств густосшитых сетчатых полимеров. На примере густосшитых эпоксиаминных полимеров за счет сопоставления рассчитанного и экспериментального хода термооптических кривых показана адекватность данной модели, использующей восстановленные таким образом параметры.

Keywords: visco-elastic properties, deformational electromagnetic properties, dense cross-linked polymers.

Summary – A fractal-incremental approach was proposed to the theoretical estimate of mathematical model performance of deformed double refraction of dense cross-linked polymers, adequacy of methodology is shown in terms of epoxyamine dense cross-linked polymers.

Введение

Густосшитые сетчатые полимеры широко применяются в качестве матриц для высокопрочных радиопрозрачных стеклопластиковых изделий. Известно, что в процессе эксплуатации радиопрозрачных изделий, находящихся под действием статических (в частности, собственной массы) или динамических нагрузок, сетчатая матрица проявляет эффект двойного лучепреломления. Актуальная проблема, возникающая при применении радиопрозрачных стеклопластиков, – это снижение деформационного двойного лучепреломления матрицы. Поэтому важной задачей является создание математического формализма, позволяющего прогнозировать деформационное двойное лучепреломление матрицы, зная температурные и силовые условия эксплуатации изделия. В связи с этим нами в работах [1-4] была предложена и экспериментально подтверждена на густосшитых эпоксиаминных полимерах математическая модель, описывающая связанные вязкоупругие и электромагнитные свойства густосшитых сетчатых полимеров во всех их физических состояниях (стеклообразном, высокоэластическом и переходной зоне между ними). Параметрами модели стали: температура стеклования (T_g , К); коэффициенты теплового расширения в стеклообразном (α_g , град⁻¹) и высокоэластическом состоянии (α_∞ , град⁻¹); константа высокоэластического состояния (A_∞ , К/МПа); равновесный упругий коэффициент электромагнитной восприимчивости (ζ_∞); весовые коэффициенты, представляющие вклад β -переходов в сдвиговую податливость и электромагнитную восприимчивость ($w_{J,\beta}$ и $w_{C,\beta}$); среднее время α -релаксации ($\Theta_{J,\alpha}$, с); ширина распределения времен α -релаксации ($0 \leq \Xi_{J,\alpha} \leq 1$). Достоинством модели является то, что ее параметры, а, следовательно, и деформационное двойное лучепреломление матрицы могут быть достаточно точно оценены теоретически, исходя из параметров топологической

структуры матрицы. Это было нами продемонстрировано в работе [5] – параметры топологической структуры густосшитых эпоксиаминных полимеров, используемых в качестве экспериментальных объектов, вводились в рамках теорий графов и статистики, а параметры модели рассчитывались с привлечением метода инкрементов. Несмотря на то, что нам удалось «подвести» метод инкрементов под определение параметров модели, следует отметить, что в настоящее время из-за простоты используемых уравнений в качестве альтернативы методу инкрементов стал популярен фрактальный прогностический подход [6]. Поэтому в настоящей работе рассмотрено применение этого подхода к нахождению параметров модели деформационного двойного лучепреломления густосшитых сетчатых полимеров.

1. Экспериментальная часть

Использовались те же экспериментальные объекты, методы и методики их исследования, что и в работе [2].

Моделирование топологической структуры экспериментальных объектов

Известно, что топологическая структура густосшитых сетчатых полимеров в интервале длин 0,25-2 нм является фракталом [6]. Зная фрактальную размерность топологической структуры густосшитых сетчатых полимеров в этом масштабе длин, можно прогнозировать различные их свойства.

Для нахождения фрактальной размерности топологической структуры наших экспериментальных объектов строилась в программной среде физического моделирования Bullet Physics Library на основании известных масс и ван-дер-ваальсовых объемов атомов, а также длин связей между ними [7] с определением фрактальной размерности из следующего выражения [6]:

$$N_{st} \propto R_w^{d_f}, \quad (1)$$

где N_{st} – число статистических сегментов в сфере радиуса R_w , d_f – фрактальная размерность топологической структуры.

Минимальная длина статистического сегмента (удвоенная средняя длина связи) равна 0,25 нм – это нижняя граница проявления фрактальных свойств топологической структуры густосшитых сетчатых полимеров (L_{min}). В качестве верхней границы (L_{max}) проявления фрактальных свойств топологической структуры густосшитых сетчатых полимеров принимают среднюю длину (средняя сумма длин связей, входящих в межузловые цепи) между эластически эффективными узлами [6]. Поэтому минимальный радиус R_w сферы ограничен $L_{min} / 2$, или $l_{st} / 2$ (l_{st} – размер статистического сегмента), а максимальный – $L_{max} / 2$.

Выбор в качестве программной среды физического моделирования Bullet Physics Library, написанной на языке программирования C++, обусловлен тем, что данная среда доступна для свободного использования (<http://www.bulletphysics.org>) и обладает широким набором возможностей в плане визуализации вычислений. Суть моделирования заключалась в том, чтобы молекулы мономеров, случайным образом расположенные в пространстве, образовали трехмерную сетчатую структуру. Количество молекул мономеров задавались, исходя из используемых в эксперименте соотношений.

Для каждого экспериментального объекта компьютерная физическая модель топологической структуры строилась таким образом, чтобы топологическая структура была пространственно однородна и общее количество эластически эффективных узлов составляло около 10 000. Уровень межмолекулярного взаимодействия принимался таким, каким он заложен по умолчанию в Bullet Physics Library для каждого типа межмолекулярного взаимодействия в интервале температур 20-50°C.

На рис. 1 в качестве примера приведен фрагмент топологической структуры (количество эластически эффективных узлов около 1500) для экспериментального объекта состава $x = 2,0$ (x – введенный в работе [2] параметр, показывающий соотношение 1-аминогексана (АГ) и гексаметилендиамина (ГМДА)). Как видно из рис. 1, построенные модели топологических структур экспериментальных объектов соответствуют существующим представлениям о гель- и золь-фракции сетчатых полимеров. Кроме того, действительно оказалось, что доля золь-фракции в общем объеме полимера мала и не превышает 2 % (экспериментально установлено, что доля золь-фракции предельно отвержденных экспериментальных объектов в среднем составляет 2 % [2]).

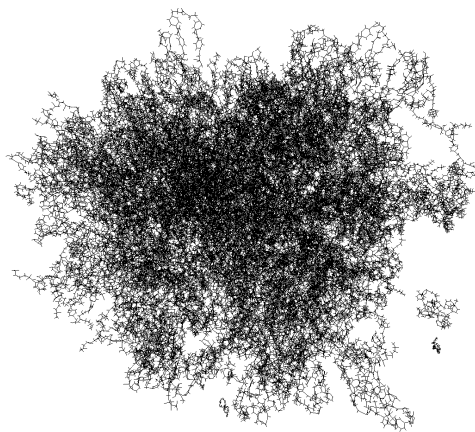


Рис. 1 - Фрагмент топологической структуры экспериментального объекта состава $x = 2,0$ [2]

Фрактальную размерность d_f топологической структуры экспериментальных объектов программно определяли по следующему алгоритму: 1) в различных областях материального пространства осуществлялось построение максимально возможного количества непересекающихся сфер, радиус каждой из которых варьировался в пределах от $0,5l_{st}$ до $1,5l_{st}$ с шагом $0,25l_{st}$; 2) формировался массив данных по принципу зависимости числа попавших внутрь каждой из сфер статистических сегментов от радиуса сфер; 3) для каждой области пространства проводилась аппроксимация полученных данных логарифмическим видом зависимости (1); 4) проводилось усреднение полученных для каждой области пространств значений d_f .

Таблица 1 - Теоретические (рассчитанные на основании d_f) и эмпирические значения T_g , $w_{J,\beta}$

и $w_{C,\beta}$ экспериментальных объектов

Таблица 1							
x [2]	$\langle L \rangle$ [2]	d_f	$T_g, \text{ }^\circ\text{C}$		$\varepsilon^*, \%$		
			теор.	эксп. [2]			
0,0	1,00	2,63	107	109	2		
0,5	1,25	2,65	100	99	1		
1,0	1,50	2,69	87	88	1		
1,5	1,75	2,72	77	77	0		
2,0	2,00	2,74	71	71	0		
x [2]	$\langle L \rangle$ [2]	$w_{J,\beta}$		$\varepsilon, \%$	$w_{C,\beta}$		$\varepsilon, \%$
		теор.	эксп. [3]		теор.	эксп. [3]	
0,0	1,00	0,0231	0,0180	28	0,0407	0,0280	45
0,5	1,25	0,0164	0,0150	9	0,0298	0,0260	15
1,0	1,50	0,0125	0,0140	11	0,0232	0,0230	1
1,5	1,75	0,0100	0,0120	17	0,0188	0,0200	6
2,0	2,00	0,0083	0,0080	4	0,0160	0,0180	11

* Относительное расхождение теоретического значения по сравнению с экспериментальным рассчитывалось по формуле:
 $\varepsilon = |(\text{эксп. знач.} - \text{теор. знач.}) / \text{эксп. знач.}| \cdot 100, \%$

Найденные средние значения d_f экспериментальных объектов приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что все значения меньше $d = 3$ – размерности евклидова пространства. Это говорит о безусловной фрактальности топологической структуры выбранных экспериментальных объектов. Значения d_f используемых экспериментальных объектов возрастают с удлинением $\langle l \rangle$ ($\langle l \rangle$ – среднечисловая степень полимеризации межузловой цепи [2]) что вполне логично – длина цепи возрастает, количество сегментов, попавших в сферу неизменного радиуса R_w , тоже возрастает, тогда, согласно уравнению (1), d_f также должна увеличиваться.

2. Теоретическая оценка параметров модели

Температура стеклования

Температуру стеклования (T_g) сетчатых полимеров, исходя из d_f , рассчитывали по уравнению [6]:

$$T_g = Cl_{st}^{d_f - d}, \text{ K}, \quad (2)$$

где $C = 270 \text{ K}$ – константа, l_{st} – средний размер статистического сегмента, нм (для всех экспериментальных объектов его значение оказалось примерно одинаковым и составило $0,396 \text{ нм}$).

Рассчитанные по уравнению (2) и эмпирические значения T_g экспериментальных объектов приведены в таблице 1.

Коэффициенты теплового расширения в стеклообразном и высокоэластическом состояниях

Коэффициент теплового расширения в стеклообразном состоянии α_g на основании d_f и известного значения T_g рассчитывали по следующему уравнению [6]:

$$\alpha_g = -3(T_g \cdot 10^{-4} - 2d_f + 5) + \frac{\sqrt{9(T_g \cdot 10^{-4} - 2d_f + 5)^2 - 12T_g^2 \cdot 10^{-8}}}{2T_g^2 \cdot 10^{-4}}, \text{ град}^{-1} \quad (3)$$

В уравнение (3) значения T_g подставлялись в К.

Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии (α_∞) получали на основе известных значений α_g и T_g из уточненного для густосшитых сетчатых полимеров уравнения Симхи-Бойера [7]:

$$\alpha_\infty = \frac{0,106 + \alpha_g T_g}{T_g} = \frac{0,106}{T_g} + \alpha_g, \text{ град}^{-1}.$$

Значения α_g и α_∞ , рассчитанные таким образом, для всех экспериментальных объектов оказались примерно одинаковыми и в среднем составили $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ и $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ соответственно. Эти значения находятся в согласии

с экспериментальными: $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ и $7,0 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [2]. Относительное расхождение теоретического значения по сравнению с экспериментальным значением в первом случае составляет 26 %, во втором – 13 % [2].

Константа высокоэластического состояния и равновесный упругий коэффициент электромагнитной восприимчивости

В настоящее время не существует уравнений для расчета равновесных параметров A_∞ и ξ_∞ с использованием d_f . Эти параметры могут быть оценены только с привлечением метода инкрементов и известных статистических параметров топологической структуры густосшитых сетчатых полимеров (n_{3f} – параметр, характеризующий количество эластически эффективных узлов, и $\langle l \rangle$, см. [2]). Поэтому развиваемый в работе подход и назван фрактально-инкрементальным, так как привлекает для расчета целевых свойств не только параметры, которые могут быть оценены на основе фрактальной размерности топологической структуры, но и параметры, которые могут быть оценены с использованием метода инкрементов.

Весовые коэффициенты, представляющие вклад β -переходов в сдвиговую податливость и электромагнитную восприимчивость

Весовые коэффициенты оценивались по следующим уравнениям:

$$w_{J,\beta} = \frac{J_{\beta,\infty}}{A_\infty} T, \quad w_{C,\beta} = \frac{C_{\beta,\infty}}{0,5 \xi_\infty A_\infty} T,$$

где $J_{\beta,\infty}$ – сдвиговая податливость стеклообразного состояния, МПа^{-1} , $C_{\beta,\infty}$ – электромагнитная восприимчивость стеклообразного состояния, МПа^{-1} .

Эксперимент для нахождения весовых коэффициентов проводился при $T = 25^\circ\text{C}$. Уравнение для расчета $J_{\beta,\infty}$ при 25°C [6]:

$$J_{\beta,\infty} = \frac{6d_f}{3d - 2d_f - 3} \cdot 10^{-4}.$$

Электромагнитную восприимчивость экспериментальных объектов при 25°C можно определить по следующему уравнению:

$$C_{\beta,\infty} = \frac{J_{\beta,\infty} a_1}{4n_0}$$

где n_0 – показатель преломления недеформированного полимерного диэлектрика, находящегося в стеклообразном состоянии; a_1 – поляризационный коэффициент в уравнении тензора диэлектрической проницаемости [1]. n_0 и a_1 определялись так же, как и в работе [5].

Найденные таким образом значения весовых коэффициентов приведены в таблице 1.

В целом, расхождения с экспериментальными данными не превышают 30 %, т.е. расчетная схема адекватна, однако в случае $w_{C,\beta}$ для экспериментального объекта состава $x = 0$ наблюдается расхождение теории и эксперимента на 45 %. Это можно объяснить тем, что для этого объекта не хватило накопленной статистики экспериментальных данных. Строго говоря, для подобного рода, чувствительных к накопленной статистике эксперимента параметров должно проводиться не менее 30 независимых опытов.

Параметры релаксационного спектра

Методика теоретического определения параметров релаксационного спектра и температурная зависимость средних времен α -релаксации были рассмотрены в работе [4].

3. Адекватность модели

Итак, рассмотренная в данной статье методология восстанавливает параметры модели связанных вязкоупругих и электромагнитных свойств густосшитых сетчатых полимеров из параметров топологической структуры последних как по фрактальному прогностическому подходу (из фрактальной размерности), так и по методу инкрементов (из статистических параметров). Поэтому предложенную методологию уместно называть фрактально-инкрементальным подходом к априорной оценке параметров модели деформационного двойного лучепреломления густосшитых сетчатых полимеров. Адекватность модели в рамках данного подхода была экспериментально продемонстрирована за счет сопоставления прогнозируемого и реального хода термооптических кривых. Расчет воспроизводил эксперимент, который на практике осуществлялся в режимах нагрева и охлаждения при воздействии постоянной нагрузки на образец. На рис. 2 в качестве примера приведено сопоставление теории и эксперимента для объекта состава $x = 1,5$. Из

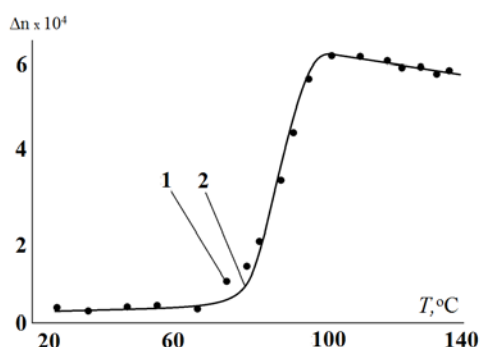


Рис. 2 - Термооптическая кривая в режиме охлаждения (скорость нагревания 0,9°C/мин, нагрузка 7,1 кН) для объекта состава $x = 1,5$. Точки – экспериментальные данные; кривая – расчет на основе предлагаемой теории с использованием параметров, определенных в рамках фрактально-инкрементального подхода

последнего рисунка видно, что расчеты, которые проводились с использованием параметров, определенных в рамках фрактально-инкрементального подхода адекватно описывают эксперимент.

Заключение

Таким образом, в работе, на примере густосшитых эпоксиаминных полимеров, рассмотрен фрактально-инкрементальный подход к теоретической оценке параметров математической модели связанных вязкоупругих и электромагнитных свойств густосшитых сетчатых полимеров, которая описана в работе [1]. Данный подход позволяет связывать параметры модели с фрактальной размерностью и статистическими параметрами топологической структуры густосшитых сетчатых полимеров. Можно полагать, что «простота» модели и легкость в определении ее параметров в рамках фрактально-инкрементального подхода позволит использовать модель в качестве фундамента экспресс-метода для подбора густосшитой сетчатой полимерной матрицы к высокопрочному радиопрозрачному стеклопластиковому материалу и изделию из него в аспекте обеспечения ими необходимых вязкоупругих и деформационных электромагнитных свойств.

Литература

1. Улитин Н.В. Равновесные и релаксационные оптико-механические свойства густосетчатых полимеров: I. Прикладные основы математической модели α -перехода/ Н.В. Улитин, Б.М. Зуев, Т.Р. Дебердеев, Р.Я. Дебердеев, Т.А. Вахонина, Н.В. Иванова // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №6. – С.94-99.
2. Улитин Н.В. Равновесные и релаксационные оптико-механические свойства густосетчатых полимеров: II. Связь топологической структуры с равновесными оптико-механическими свойствами эпоксиаминных полимеров / Н.В. Улитин, Б.М. Зуев, Т.Р. Дебердеев, Р.Я. Дебердеев, Т.А. Вахонина, Н.В. Иванова // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №6. – С.104-118.
3. Улитин Н.В. Равновесные и релаксационные оптико-механические свойства густосетчатых полимеров: III. Влияние топологической структуры на коэффициенты пропорциональности вклада локальных β -переходов в распределение времен α -релаксации для серии эпоксиаминных полимеров. / Н.В. Улитин, Б.М. Зуев, Т.Р. Дебердеев, Т.А. Вахонина, Р.Я. Дебердеев, Н.В. Иванова, В.М. Ланцов // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №6. – С.129-132.
4. Улитин Н.В. Равновесные и релаксационные оптико-механические свойства густосетчатых полимеров: IV. Связь средних времен α -перехода с долей свободного объема/ Н.В. Улитин, Б.М. Зуев, Т.Р. Дебердеев, Т.А. Вахонина, Н.В. Иванова, Р.Я. Дебердеев, // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – №6. – С.138-144.
5. Улитин Н.В. Управление вязкоупругими и деформационными электромагнитными свойствами густосшитых сетчатых полимеров. Численный эксперимент на базе теоретически рассчитанных параметров. / Н.В. Улитин, Р.Я. Дебердеев, Т.Р.

Дебердеев // Вопросы материаловедения. – 2012. – №3(71). – С.68-76.

6. Новиков, В.У. Структура и свойства полимеров в рамках фрактального подхода / В.У. Новиков, Г.В.

Козлов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 6. – С. 572-600.

7. Askadskii A.A. Computational Materials Science of Polymers. Cambridge International Science Publish, Cambridge, 2003, 650 p.

© **Н. В. Улитин** – д.х.н., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **Р. Р. Набиев** – асп. той же кафедры, nabievrafit@mail.ru; **И. И. Насыров** – студ. КНИТУ, **Ю. В. Перухин** – к.х.н., проф. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ; **Н. К. Нуриев** – д.п.н., зав. каф. информатики и прикладной математики КНИТУ.