

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 (ξ_∞); весовые коэффициенты, представляющие вклад β -переходов в сдвиговую податливость и электромагнитную восприимчивость (β и β'); среднее время α -релаксации (τ , с); ширина распределения времен α -релаксации (Δ). 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 топологическая структура 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]: $D_f = \frac{\ln(N)}{\ln(1/r)}$, где N – число статистических сегментов в сфере радиуса r , 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 (D_f). В качестве верхней границы (D_f) 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 сферы ограничен $r_{min} = 0.25 \cdot D_f$, или $r_{min} = 0.25 \cdot D_f$ (– размер статистического сегмента), а максимальный – $r_{max} = 0.5 \cdot D_f$. 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 гелии 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 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 до с шагом ; 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 .

Таблица 1 Теоретические (рассчитанные на основании df) и эмпирические значения T_g и экспериментальных объектов x [2] [2] df T_g , °C ϵ^* ,% 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] [2] ϵ ,% ϵ ,% 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: $\epsilon = |(\text{эксп. знач-е} - \text{теор. знач-е}) / \text{эксп. знач-е}| \cdot 100, \%$ Найденные средние значения 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 используемых экспериментальных объектов возрастают с удлинением (– среднечисловая степень полимеризации межузловой цепи [2]) что вполне логично – длина цепи возрастает, количество сегментов, попавших в сферу неизменного радиуса , тоже возрастает, тогда, согласно уравнению (1), также должна увеличиваться.

2. Теоретическая оценка параметров модели Температура стеклования Температуру стеклования (T_g) сетчатых полимеров, исходя из , рассчитывали по уравнению [6]: , K, (2) где $C = 270$ K – константа, – средний размер статистического сегмента, нм (для всех экспериментальных объектов его значение оказалось примерно одинаковым и составило 0,396 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 и известного значения T_g рассчитывали по следующему уравнению [6]: , град-1 (3) В уравнение (3) значения T_g подставлялись в K. Коэффициент теплового расширения в высокоэластическом состоянии (α_e) получали на основе известных значений α_g и T_g из уточненного для густосшитых сетчатых полимеров уравнения Симхи-Бойера [7]: , град-1. Значения и , рассчитанные таким образом, для всех экспериментальных объектов оказались примерно одинаковыми и в среднем

составили $3,2 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ и $6,1 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ соответственно. Эти значения находятся в согласии с экспериментальными: $4,3 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$ и $7,0 \cdot 10^{-4}$ 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 и с использованием . Эти параметры могут быть оценены только с привлечением метода инкрементов и известных статистических параметров топологической структуры густосшитых сетчатых полимеров (– параметр, характеризующий количество эластически эффективных узлов, и , 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: где – сдвиговая податливость стеклообразного состояния, МПа $^{-1}$, – электромагнитная восприимчивость стеклообразного состояния, МПа $^{-1}$. Эксперимент для нахождения весовых коэффициентов проводился при $T=250^{\circ}\text{C}$. Уравнение для расчета при 250°C [6]: . Электромагнитную восприимчивость экспериментальных объектов при 25°C можно определить по следующему уравнению: где – показатель преломления недеформированного полимерного диэлектрика, находящегося в стеклообразном состоянии; – поляризационный коэффициент в уравнении тензора диэлектрической проницаемости [1]. и 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 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 нагревания 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 $0,9^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, нагрузка $7,1 \text{ кН}$) 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.