

УДК 541.64:543.422.4

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТР¹

© 2011 г. А. В. Семаков, М. В. Миронова, В. Г. Куличихин

*Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29*

Поступила в редакцию 06.10.2010 г.
Принята в печать 25.10.2010 г.

Описан многофункциональный прибор для измерения вязкоупругих свойств полимерных материалов. Принцип действия прибора основан на методе механической фурье-спектрометрии. Входной сигнал представляет собой “белый шум”, который так же, как и выходной сигнал, разлагается в ряды Фурье по частоте. Использование высокочувствительного датчика перемещения и прецизионного электромагнитного привода позволяет получать спектральные функции в широком диапазоне частот с достаточной степенью надежности. При испытаниях текучих сред деформация осуществляется в режиме сжатия образца между плоскопараллельными пластинами. При испытаниях высокоэластичных и твердых образцов нагружение осуществляется по схеме трехточечного изгиба или деформации мембраны. Особенностью прибора является возможность проведения испытаний на образцах малого объема (до 0.25 мкл) и на твердых пленках толщиной 10–300 мкм. Диапазон измерения комплексного модуля упругости от 10 Па до 50 МПа в режиме реометра и от 10 кПа до 100 ГПа в режиме твердотельного спектрометра. Интервал частот 0–1 Гц, температур –100...+300°C в изотермическом режиме или при сканировании со скоростью подъема температуры от 0.1 до 10 град/мин. Приведены примеры полученных экспериментальных результатов.

ВВЕДЕНИЕ

Методы, основанные на разложении сложных колебаний на спектральные составляющие с помощью разложения сигнала в ряды Фурье, активно используются в различных аналитических приборах с целью расширения их возможностей и ускорения получения результатов измерений на ряде гармоник. Наиболее широко этот подход применяется в ИК-спектроскопии.

Такая возможность модификации аналитических методов стала доступной в связи с появлением персональных компьютеров и надежных интерфейсов для передачи аналоговых сигналов между приборами и вычислительными устройствами.

При изучении вязкоупругих свойств полимерных материалов также возникает необходимость исследования отклика указанных материалов на механическое воздействие в широком частотном диапазоне. Как общее правило, экспериментаторы стремились осуществлять строго гармоническое нагружение, поскольку при этом сравни-

тельно просто можно извлечь информацию относительно отклика материала — силового (или деформационного) и сдвига фаз колебаний.

Однако время от времени появлялась информация о попытках применения иных форм сигналов. Так, в ранней работе [1] уже говорилось о возможности использования несинусоидальных сигналов. В работе [2] была обоснована оптимальная форма сигнала, которая должна была бы обеспечить одинаковую интенсивность сигнала на разных частотах и тем самым достичь достаточной чувствительности метода в широком частотном диапазоне. Однако этот подход оставался нереализованным из-за сложности формирования оптимального сигнала механическими методами.

Ранние попытки создания механических фурье-спектрометров оставались безуспешными прежде всего вследствие несовершенства техники обработки сигналов. Положение радикально изменилось с появлением достаточно мощной вычислительной техники, позволяющей анализировать сигналы различной формы в широком частотном диапазоне.

В этом смысле развиваемый метод динамической спектроскопии и описанный ниже прибор представляют собой подход, родственный по смыслу другим методам спектроскопии (ИК, ЯМР и т.д.), но осуществляемый в ином частотном диапазоне по сравнению с упомянутыми вы-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы (госконтракт П683).

E-mail: avsemafov@gmail.com (Семаков Александр Васильевич).

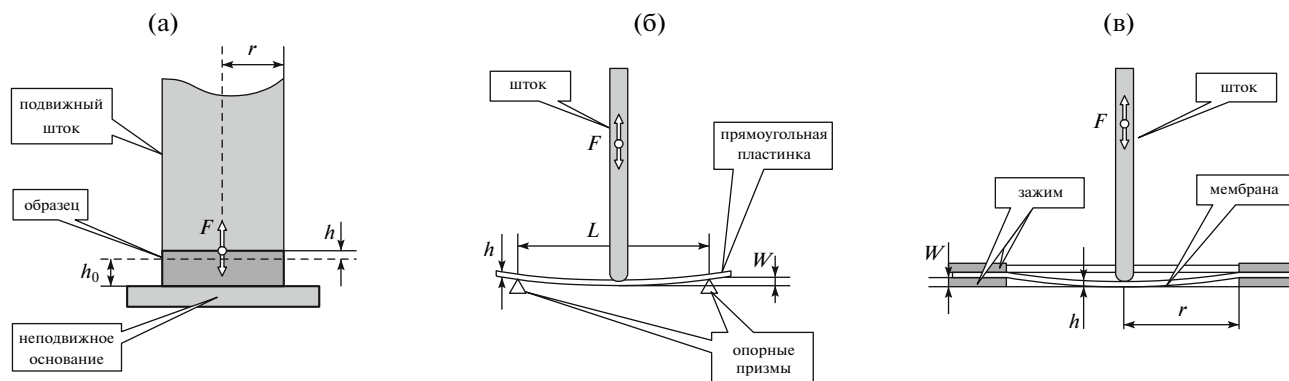


Рис. 1. Схемы деформирования образцов методами плоскопараллельного сжатия (а), прогиба пластинки (б) и мембраны (в).

ше — при существенно более низких частотах. Принцип создания негармонического сигнала, который затем разлагался на гармоники в широком частотном диапазоне, реализован в механическом фурье-спектрометре, описанном в настоящей работе. Опасения относительно потери четкости сигнала на высших гармониках оказались преодоленными с помощью современной вычислительной техники. Однако имеется и существенное отличие от ИК-спектроскопии, приводящее к принципиальным трудностям при создании механического фурье-спектрометра. Дело в том, что в случае ИК-спектроскопии эксперимент осуществляется в высокочастотной области, так что за короткое время (порядка 1 с) удается накопить большое число гармоник, что и обеспечивает достаточную точность измерений. Поэтому применение такого подхода позволяет не только резко (на порядки!) повысить скорость измерений, но и обеспечивает их высокое разрешение и точность.

Тем не менее ранняя идея механической фурье-спектроскопии может быть реализована на новой современной методической, инструментальной и вычислительной основе.

Суть метода состоит в том, что при использовании негармонического сигнала в нем “содержится” большое число (формально неограниченно большое) высших гармоник, так что отклик материала на внешнее воздействие связан с реакцией на различных частотах — как основной, так и высшей гармониках. Такой подход имеет ряд несомненных преимуществ, поскольку позволяет одновременно изучать несколько релаксационных мод колебаний материала. Это особенно важно и целесообразно, когда исследуемый материал меняет свои свойства в процессе эксперимента, например вследствие полимеризации, структурирования, переходов или деструкции, изменения температуры, состава и т.д. Хотя принципы метода в целом понятны, необходимо проанализировать возможности их реализации в конкретном

приборе и продемонстрировать преимущества метода для конкретных приложений.

ПРИНЦИПЫ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИБОРА

В основу работы фурье-реометра, предназначенного для исследования растворов и расплавов полимеров, а также наполненных (композиционных) систем, положен принцип квазипериодического деформирования среды между двумя плоскопараллельными плоскостями, образованными подвижным штоком и нижним неподвижным основанием прибора (рис. 1а).

При измерении вязкоупругих свойств жидких сред (растворов и расплавов полимеров) прибор работает как механический фурье-реометр, в котором осуществляется квазипериодическое деформирование среды между двумя плоскопараллельными плоскостями. При исследовании материалов в нетекучем состоянии (высокоэластическом, стеклообразном, кристаллическом) применяется метод прогиба тонких пленок. Он реализован в двух вариантах. Для образцов прямоугольной формы (пластинок) используется метод трехточечного изгиба со свободно закрепленными концами, а для пленок круглой формы — метод прогиба фиксированной мембраны (по ее периферии). На рис. 1 приведена схема деформирования материалов в жидком (рис. 1а) и твердом состояниях (рис. 1б, 1в).

Комбинация в одном приборе различных методов позволяет расширить диапазон измерения вязкоупругих свойств материалов (комплексных модулей) до одиннадцати десятичных порядков. При этом, как следует из используемых схем деформирования, прибор дает возможность определять комплексные модули упругости как на сдвиг, так и на растяжение. Для полимерных материалов области различных состояний материала могут перекрываться.

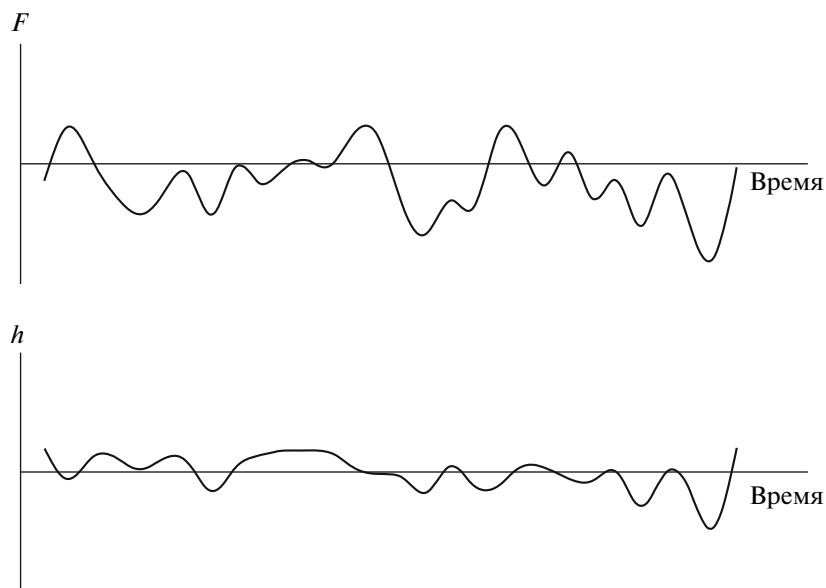


Рис. 2. Сигналы воздействия F и отклика среды h при работе фурье-реометра.

К штоку прикладывается квазипериодическая сила F , изменяющаяся по закону “белого” шума, с равномерным ограниченным сверху спектральным распределением. При этом регистрируется отклик среды в виде перемещения штока h (рис. 2).

Такой способ воздействия на среду и регистрации отклика отличает данный прибор от известного аналога – прибора MFR 2100 (разработка фирмы GBC), в котором в качестве воздействия используется деформация, а регистрируется силовая реакция среды.

С позиций теории линейной теории вязкоупругости эти два подхода эквивалентны, но применяемый в данном приборе способ воздействия и регистрации отклика в техническом отношении более выгоден, поскольку позволяет существенно расширить возможности прибора. Однако при такой постановке эксперимента важно поддерживать постоянной величину зазора h между плоскостями измерительной ячейки.

Для ньютоновской жидкости сила и вызванное ею перемещение связаны уравнением Стефана

$$F(t) = \frac{3\pi a^4 \eta \left(-\frac{dh(t)}{dt} \right)}{2h^3},$$

где a – радиус верхней подвижной плоскости, h – зазор между плоскостями, η – вязкость среды.

Данное уравнение может быть распространено на случай осциллирующих нагрузок и деформаций. Используя для этого интегральное преобразование Фурье и учитывая связь между динамиче-

ским модулем сдвига G^* и комплексной вязкостью η^* , получаем

$$\begin{aligned} \frac{dh(t)}{dt} &= \\ &= -\frac{2h^3}{3\pi a^4 \eta^*} F(t) \xrightarrow[G^* = i\omega\eta^*]{\text{Transform Fourier}} \tilde{h}(\omega) = \\ &= K^*(\omega) \tilde{F}(\omega) \end{aligned}$$

Фурье-компоненты перемещения и усилия линейно связаны друг с другом посредством комплексного коэффициента передачи $K^*(\omega)$, который в свою очередь определяется комплексным модулем упругости среды

$$K^*(\omega) = -\frac{2h^3}{3\pi a^4 G^*(\omega)}$$

Таким образом, измеряя комплексный коэффициент передачи и используя фурье-преобразование сигналов усилия и перемещения, рассчитываем комплексный модуль упругости

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = -\frac{3\pi a^4}{2h^3} K^*(\omega)^{-1}$$

Из приведенного соотношения следует, что комплексный модуль определяется геометрией и комплексным коэффициентом передачи среды.

Аналогичный результат получается при расчете комплексного модуля Юнга пленок, измеряемого методом трехточечного изгиба пластинок и мембран. Так, при трехточечном прогибе пластинок между величиной прогиба w и сосредоточенной силой в области малых деформаций (в об-

ласти линейной вязкоупругости) имеет место выражение

$$w = \frac{L^3}{4bh^3 E} F$$

Поэтому расчетная формула для комплексного модуля Юнга выглядит следующим образом:

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \frac{4bh^3}{L^3} K(\omega)^{-1}$$

При прогибе мембраны с жестко закрепленными концами связь между прогибом w и усилием F в общем случае нелинейная и описывается кубическим уравнением

$$\frac{w}{h} + A \left(\frac{w}{h} \right)^3 = B \frac{r^2}{Eh^4} F,$$

где w – прогиб, r – радиус мембраны, h – толщина мембраны, A и B – числовые константы, значения которых известны из теории деформации тонких мембран. Когда $w \ll h$, уравнение линейризуется, и комплексный модуль Юнга материала рассчитывается как

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \frac{h^3}{Br^2} K(\omega)^{-1}$$

В разработанном приборе коэффициент передачи среды определяется с поправкой на аппаратную функцию измерительной системы из соотношения, связывающего коэффициенты передачи комбинированной системы $K_{к.с.}$, среды и коэффициент передачи измерителя:

$$K_{к.с.}^*(\omega) = K_{ср.д.}^*(\omega) K_{изм.сист.}(\omega)$$

Коэффициент передачи измеряется непосредственно перед проведением эксперимента при возбуждении измерительной системы без образца.

Для расчета фурье-компонент силы и перемещения применяется техника быстрого преобразования Фурье, что позволяет проводить измерения в режиме реального времени.

В приборе в качестве сигнала воздействия на среду, кроме “белого” шума, предусмотрена генерация спектрально обогащенных периодических сигналов прямоугольной и пилообразной формы. Такие периодические режимы работы генератора усилия дают возможность более эффективно (за меньшее время) накапливать массив фурье-составляющих коэффициента передачи среды и соответственно с меньшей погрешностью рассчитывать компоненты комплексного модуля упругости.

При обработке конечных выборок сигналов усилия и перемещения, необходимых для осуществления быстрого преобразования Фурье, применяется техника наложения временных окон (с различным профилем), позволяющая устранять артефакты, возникающие при спектральной обработке сигналов.

Диапазон генерируемых прибором усилий составляет от 10 мкН до 1 Н, измеряемых перемещений – до 2 мм с разрешением 0.05 мкм.

Фурье-спектрометр дает возможность за одно измерение определять модуль упругости в широком интервале частот. Нижняя граница частотного диапазона f_n задается временем накопления сигнала t , так что $f_n \sim 1/t$. Как показал опыт работы, реально проводить измерения в области частот до 10^{-3} Гц. Верхняя граница частотного диапазона ограничена частотой оцифровки сигналов и аппаратными особенностями прибора. Для разработанного прибора верхняя граница рабочего интервала частот составляла 1 Гц.

Область измерения компонент модуля сдвига зависит от геометрии измерительной ячейки, характеристик электромагнитного привода, параметров электронной схемы измерения перемещения.

Испытания показали, что рабочий диапазон по действительной и мнимой компонентам модуля сдвига составил 10 Па – 50 МПа при погрешности измерения не более 5%.

Прибор был прокалиброван по ряду полимерных жидкостей со стабильными реологическими характеристиками в интервале значений модуля сдвига от 10^2 – 10^5 Па. Результаты находятся в хорошем соответствии с данными, полученными на приборах “RheoStress 600” (фирма “Haake”, Германия) и “ПИРС-3” (специальное конструкторское бюро ИНХС РАН, Россия).

При испытании полимерных материалов, находящихся в нетекучем (твердообразном) состоянии, диапазон измерения компонент комплексного модуля Юнга составляет 10 кПа – 100 ГПа в зависимости от способа деформирования образцов. Для измерения модуля Юнга высокоэластических материалов наиболее удобен метод прогиба мембраны, поскольку при сопоставимых прогибе и толщине силовая реакция мембраны в этом случае значительно выше, чем в методе трехточечного изгиба пластинки. Для высокомодульных материалов оптимален метод трехточечного изгиба, который был апробирован на тонких пластинках меди и стали.

Зазор между штоком и основанием в реологических экспериментах устанавливается в $1/10$ диаметра штока, что равно ~ 200 мкм. Для обеспечения линейности отклика амплитуда (точнее, дисперсия) перемещений не превышает 2 мкм, что составляет не более $1/10$ от величины зазора. Аналогичные условия соблюдаются при тестировании твердых материалов. В приборе применена система слежения за постоянством рабочего зазора или статического начального прогиба пластинки или мембраны. В течение всего времени измерения средняя величина зазора (прогиба) не изменяется вне зависимости от про-

цессов, происходящих в материале. Вклад в силовое воздействие, вносимый системой слежения, учитывается на аппаратном уровне прибора.

Фурье-спектрометр оснащен термокриокамерой и контроллером температуры. Это позволяет проводить наряду с частотным температурное сканирование образцов в диапазоне $-150...+300^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагревания $0.1-10$ град/мин.

Важная особенность разработанного прибора состоит в том, что он дает возможность измерять вязкоупругие свойства с использованием малых количеств вещества. Для сравнения, если для проведения испытаний на коммерческом приборе MFR 2100 минимальная величина загрузки составляет порядка 100 мкл, то в разработанном приборе — всего 0.25 мкл (при диаметре плоскости 1.8 мм и толщине зазора 100 мкм). Это позволяет проводить анализ вязкоупругих свойств веществ, получаемых в микроколичествах, например, чистых проб веществ, получаемых хроматографическим способом.

Толщина пленок материалов, тестируемых методами твердотельной спектрометрии, может составлять 10 мкм, а размер пластинки 2×10 мм. Поэтому называть разработанный прибор можно с полным основанием микро-фурье-спектрометром.

Малые количества вещества, используемые для реометрии, и низкие частоты (до 1 Гц), применяемые в данном приборе, позволяют пренебречь инерционным эффектом при динамических испытаниях, который для больших измерительных ячеек на высоких частотах необходимо учитывать в явном виде.

Таким образом, основные особенности и отличия описываемого ниже прибора, реализованные при его разработке, состоят в следующем:

- прибор предназначен для измерения реологических свойств в широком температурном диапазоне, что предполагает возможности его применения для исследования полимерных материалов, находящихся в различных состояниях — от жидкого до твердого;

- деформирование осуществляется при одноосном сжатии образца с малыми амплитудами деформации; поэтому можно не только существенно упростить механическую часть установки, но и совместить механические измерения с оптическими наблюдениями за поведением образца;

- конструкция прибора позволяет проводить измерения с минимальными количествами материала, что существенно важно при испытаниях новых материалов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Описываемый прибор дает возможность задавать не только усилие, но и деформацию. Для это-

го предусмотрен режим обратной связи по величине деформации, в котором прибор представляет собой прецизионный измеритель силы (с разрешением 0.1 мкН). В режиме заданного положения штока сила измеряется по величине тока, текущего в обмотках электромагнитного привода.

Это обстоятельство позволяет решать ряд дополнительных задач. Например, задавая различное положение штока, можно измерять поверхностное натяжение жидкости, находящейся между плоскостями измерительной ячейки (при оптическом контроле угла смачивания). В частности, применительно к фурье-реометру, используя данный метод измерений, можно поддерживать заданный средний по времени рабочий зазор и автоматически учитывать (компенсировать) силу поверхностного натяжения, возникающую на периферии измерительной ячейки. Иными словами, исключается вклад поверхностного натяжения при определении модуля упругости сдвига в режиме осциллирующих колебаний.

С помощью описываемого прибора, используя режимы задаваемого усилия или деформации, можно реализовать различные методы квазистатических испытаний полимерных материалов — режимы релаксации напряжения и ползучести.

Еще одна уникальная возможность разработанного прибора состоит в измерении вязкоупругих свойств полимерных пленок в условиях односторонней диффузии паров растворителя. Анализ кинетики изменения модуля упругости позволяет определять коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в стеклообразных полимерных матрицах, т.е. измерять коэффициенты диффузии механическим методом.

Прибор был также апробирован в качестве установки для изучения пьезоэлектрических свойств полимерных пленок. Суть проводимых испытаний состоит в следующем. На полимерную пленку в вакууме напыляются металлические электроды. Мембрана этой пленки деформируется импульсом воздушного давления. При деформации пленки в результате пьезоэффекта на поверхности пленки образуются заряды. Одновременно регистрируются импульс давления (распределенной силы, действующей на мембрану), прогиб мембраны и временной профиль поверхностного электрического потенциала. По первым двум параметрам рассчитываются механические напряжения (а также его фурье-компоненты), возникающие в мембране при ее деформации. По третьему параметру — фурье-компоненты плотности поверхностного заряда. Это позволяет определить комплексный коэффициент передачи пьезоэлектрического преобразователя.

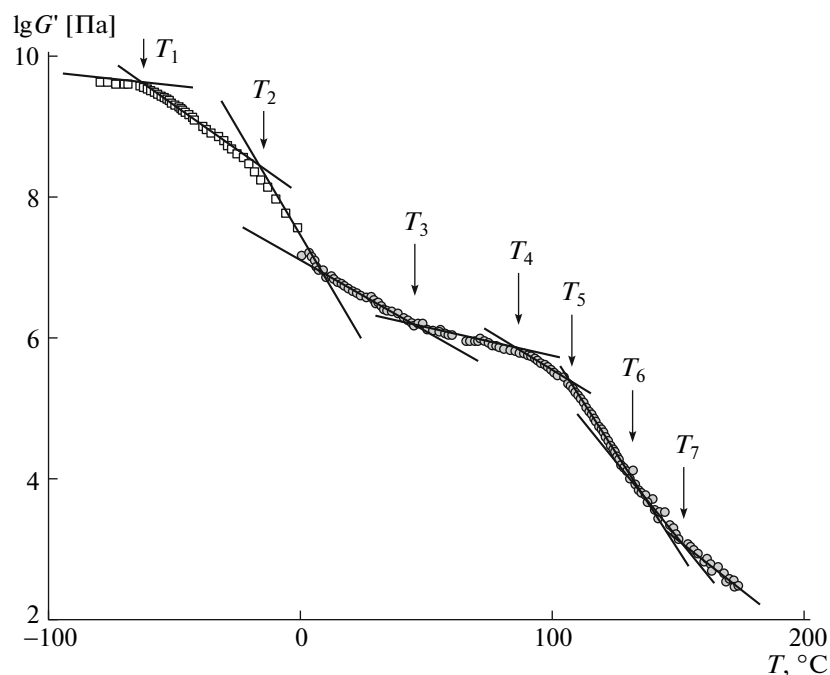


Рис. 3. Температурная зависимость модуля упругости композиции ГПЦ–ПЭГ400.

При подаче импульса напряжения на электроды мембрана работает как актуатор – деформируется в результате электрострикционного эффекта, следовательно, с помощью прибора можно изучать кинетику электрострикции в электроактивных полимерных материалах.

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО МЕХАНИЧЕСКОГО ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРА

Исследование релаксационного и фазового состояния полимерных систем

Методом динамического механического анализа было исследовано релаксационное (рис. 3) и фазовое поведение растворов гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) в ПЭГ различной ММ. Как видно, использование прибора позволяет получать в одном эксперименте значения модуля упругости, изменяющиеся в диапазоне до восьми (!) десятичных порядков. Полученные данные были сопоставлены с результатами микроинтерферометрии и поляризационной микроскопии. Совокупность оптических и механических характеристик дала возможность построить обобщенные “фазово-релаксационные” диаграммы изученных бинарных систем. Подробное обсуждение фазовой диаграммы и отнесение точек, отмеченных на рис. 3, см. в работе [3].

Исследование релаксационных свойств и долговечности адгезивов, чувствительных к давлению

Квазистатические испытания в режиме ползучести образцов под нагрузкой были проведены при исследовании адгезивов биомедицинского назначения, чувствительных к давлению. Эти материалы зачастую обладают хладотекучестью, что ограничивает их срок хранения. Необходимо было установить параметр, определяющий хладотекучесть таких материалов. Исследование ползучести композиций поливинилпирролидон (ПВП)–ПЭГ в сочетании с температурными динамическими испытаниями показало, что мерой хладотекучести может служить доля необратимой деформации, измеренная в области высокоэластического состояния (рис. 4).

Кроме того, было установлено, что в спектре ползучести присутствуют две составляющие $h = h_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2)$ с существенно различающимися временами $\tau_1 = 8$ с, $\tau_2 = 327$ с. Наибольшее время было соотнесено с характерным временем жизни надмолекулярной структуры комплекса, образованного водородными связями.

Другим принципиальным моментом исследования является нахождение адекватного критерия для адгезивов, по которому их следует классифицировать как материалы, чувствительные к давлению. Такой критерий может быть сформу-

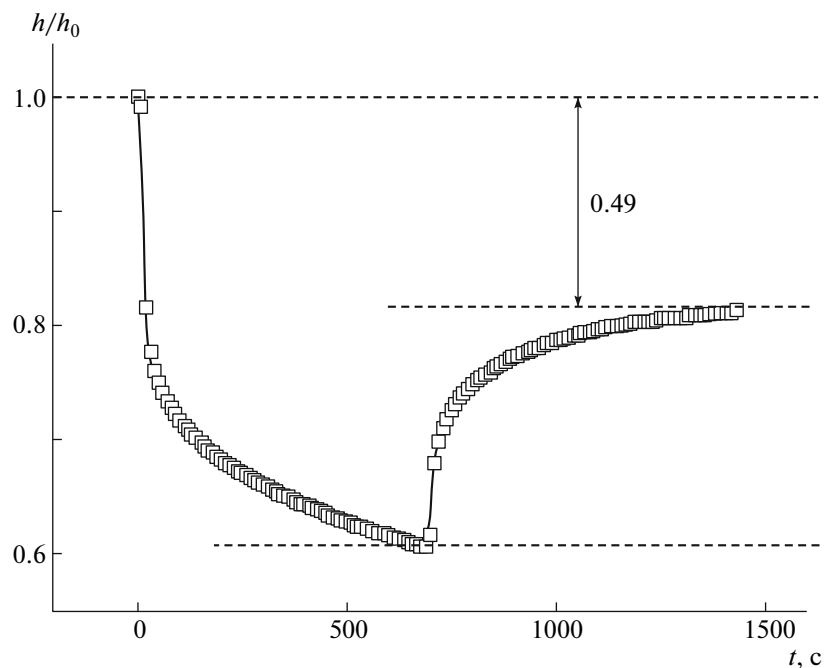


Рис. 4. Кривые ползучести и восстановления композиции ПВП–ПЭГ. Стрелками показана доля необратимой деформации при 25°C.

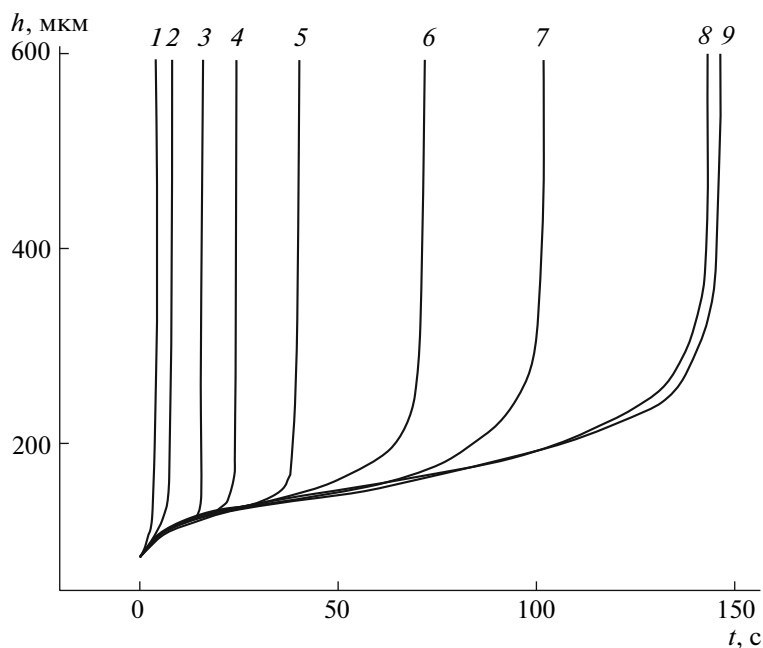


Рис. 5. Деформационные кривые адгезива ПВП–ПЭГ как функция времени контакта. Напряжение сжатия 4 кПа, растяжения 48 кПа. Время контакта 5 (1), 10 (2), 20 (3), 50 (4), 100 (5), 300 (6), 600 (7), 1200 (8) и 3600 с (9).

лирован, исходя из принципа наименьшего действия, при котором разрушается адгезионный контакт. Этот критерий применительно к процессу разрушения адгезионного контакта определяется как произведение работы сил адгезии на время жизни адгезионного контакта (долговечность). Использо-

вание механического фурье-спектрометра позволяет измерить работу разрушения адгезионного контакта, а также временные характеристики процесса деформирования адгезивов.

На рис. 5 приведены деформационные кривые адгезива ПВП–ПЭГ в зависимости от времени

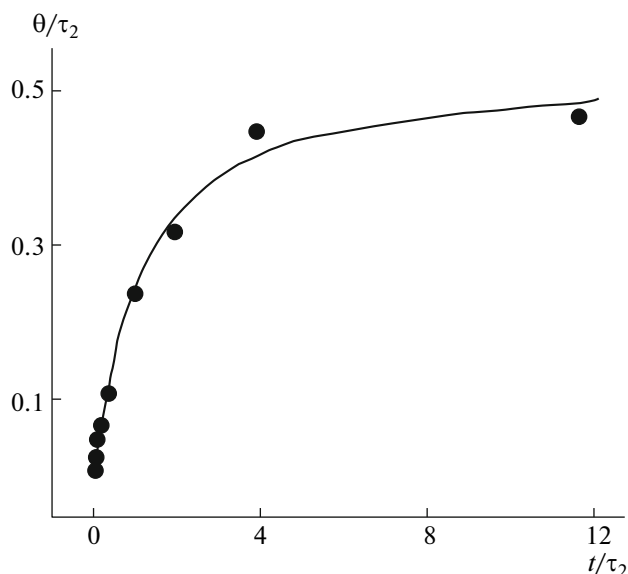


Рис. 6. Долговечность адгезионного контакта как функция времени контакта. Обе величины нормированы на наибольшее время релаксации τ_2 .

формирования контакта при фиксированном напряжении сжатия. Видно, что на малых временах адгезив ведет себя как упругое тело, а на больших, сопоставимых с наибольшим временем ползучести, как жидкость. Кроме того, на деформационных кривых отчетливо проявляется момент разрушения контакта, что позволяет установить долговечность адгезионного контакта.

Зависимость долговечности адгезионного контакта ПВП–ПЭГ от времени контакта, где обе величины нормированы на наибольшее время релаксации τ_2 , представлена на рис. 6. Из рисунка следует, что долговечность адгезионного контакта определяется релаксационными свойствами надмолекулярной структуры комплекса: при отношении времени формирования контакта к времени ползучести >4 долговечность контакта ограничена. Ограниченной сверху является также работа сил адгезии.

Реология дендримеров

В настоящее время весьма актуально изучение реологического поведения наноразмерных полимерных и коллоидных систем, к которым относятся, в частности, дендримеры. При этом приходится решать сложную экспериментальную задачу, поскольку, как правило, имеются лишь микроколичества исследуемых веществ, получаемых хроматографическим методом. Стандартные реологические приборы для таких целей не подходят, поскольку минимальная загрузка рабочего узла приборов обычно составляет величину порядка

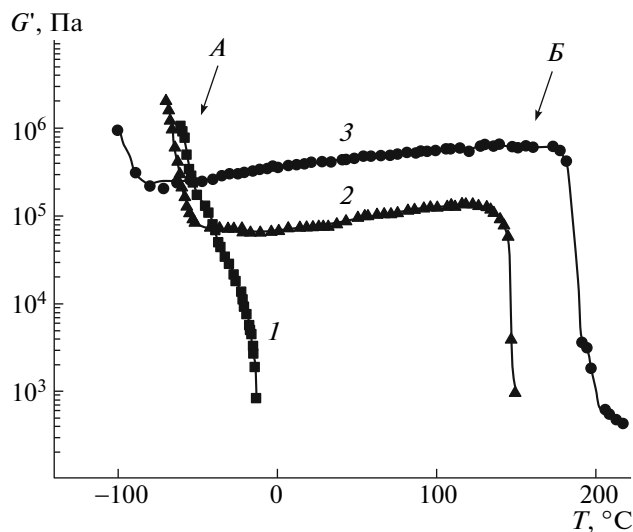


Рис. 7. Температурные зависимости динамического модуля упругости дендримеров 1, 2 и 3 на частоте 0.63 Гц. А – стеклование, Б – высокотемпературный переход.

100 мг, а исследуемая проба – доли миллиграмма. Разработанный фурье-реометр позволяет осуществить испытания таких малых проб вещества, так как его рабочая ячейка имеет объем доли микролитра. Ниже приведены примеры получаемых экспериментальных результатов, а подробному обсуждению их физического смысла и соотношению со структурой материалов посвящена публикация [4].

Проиллюстрируем экспериментальные возможности микро-фурье-реометра на примере карбосилановых дендримеров пятой генерации с различным типом концевых групп: с ундецильными концевыми группами (дендример 1), с ундецильными концевыми группами и силоксановой развязкой (дендример 2) и с олигосилоксановыми концевыми группами (дендример 3). Пример результатов измерений динамического модуля сдвига в широком интервале температур (релаксационных состояний) от области стеклования до расплава показан на рис. 7. Полученные данные позволили разделить дендримеры на две группы в зависимости от наличия плато, характерного для идеальных эластомеров.

На рис. 8 приведены частотные зависимости динамического модуля упругости дендримеров 1, 2 и 3 при $T = 25^\circ\text{C}$ и амплитуде относительной деформации образцов $\gamma = 0.1\%$. Видно, что частотные зависимости динамических модулей упругости существенно различны. Для дендримера 1 модуль упругости увеличивается почти на два порядка при возрастании частоты от 0.01 до 100 Гц, а у дендримеров 2 и 3 зависимость $G'(\omega)$ выражена крайне слабо.

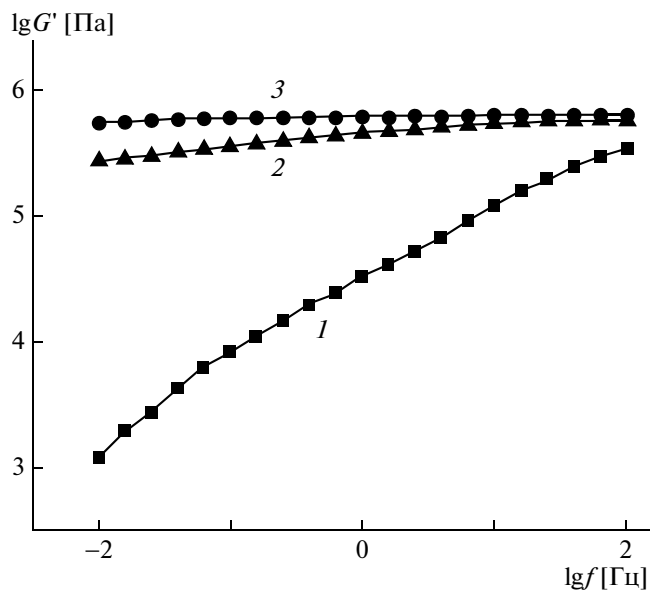


Рис. 8. Частотные зависимости динамического модуля упругости дендримеров 1, 2 и 3 при 25°C. Относительная деформация $\gamma = 0.1\%$.

Сильная частотная зависимость отражает резкое падение модуля упругости образца 1 на рис. 7, которое демонстрирует, что при комнатной температуре дендример 1 ведет себя подобно низкомолекулярной жидкости. Вязкоупругое поведение дендримеров 2 и 3 в линейной области деформирования аналогично поведению линейных полимеров, у кото-

рых существует плато высокоэластичности. Таким образом, на приведенном примере отчетливо прослеживается принцип температурно-временного соответствия релаксационных состояний дендримеров.

Режим испытаний, осуществляемый на механическом спектрометре, основан на деформации среды между двумя параллельными плоскостями. Это позволяет измерять пределы текучести структурированных систем. При сжатии среды по мере уменьшения зазора может достигаться состояние, при котором вязкопластическая среда перестает течь. По величине приложенной сжимающей нагрузки и величине достигнутого зазора можно оценить предел текучести. При таком виде испытаний физическая сетка контактов материала не разрушается (как это бывает при испытаниях на сдвиг или растяжение), а наоборот – формируется. Иными словами, можно изучать особенности кинетики формирования структурного каркаса исследуемого материала.

Пример результатов, полученных таким методом для описанной серии дендримеров, показан на рис. 9. Проведенные эксперименты позволили установить наличие пределов текучести для всех трех исследованных образцов.

Механическое поведение полимерных пленок при абсорбции растворителя

Использование для измерений вязкоупругих свойств по методу трехточечного изгиба тонких

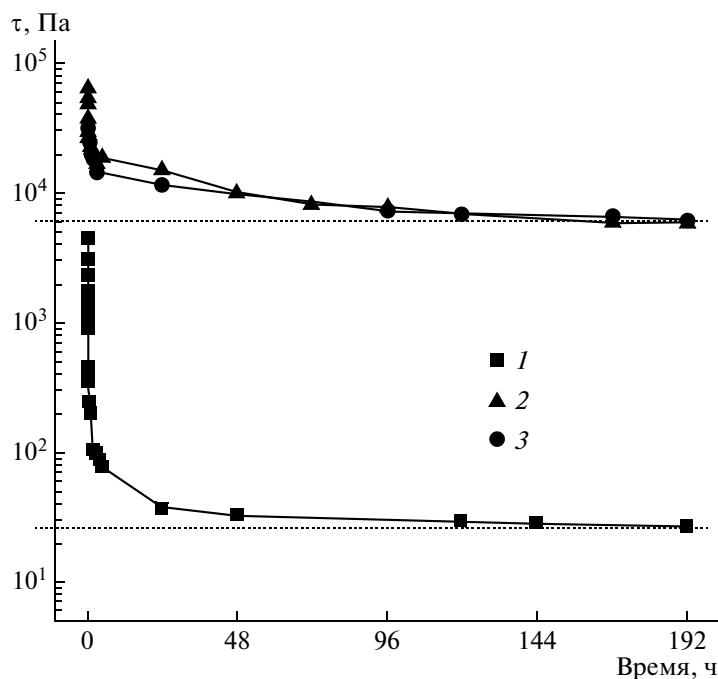


Рис. 9. Зависимость напряжения сдвига дендримеров 1, 2 и 3 от времени в условиях плоскопараллельного сжатия при 25°C. Пунктирные линии – предел текучести дендримеров.

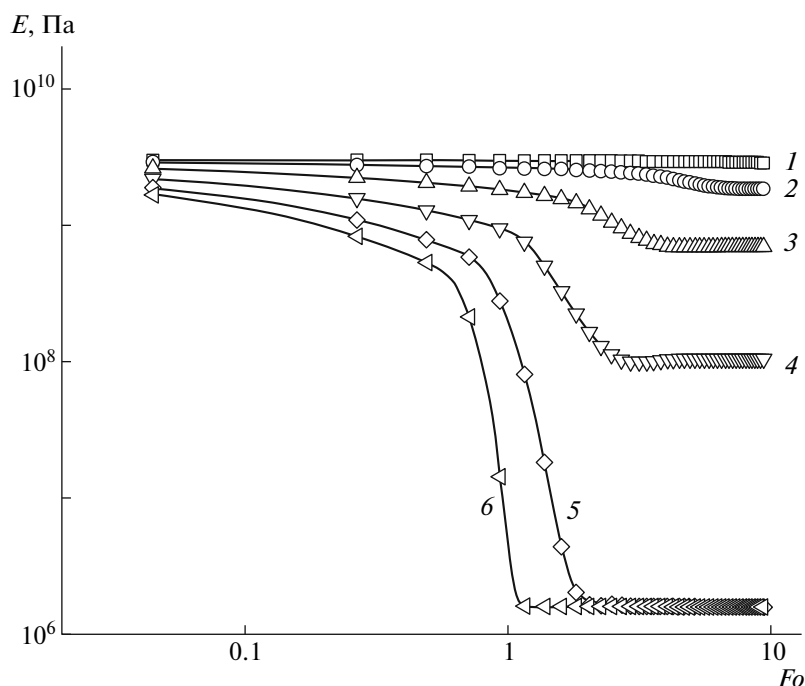


Рис. 10. Зависимости эффективного модуля упругости пленки от числа Фурье при концентрации паров растворителя 0.35 (1), 0.45 (2), 0.55 (3), 0.65 (4), 0.75 (5) и 0.85 моль/м³ (6). $c_{cr} = 0.5$ моль/м³.

пластинок и закрепленных по ободу мембран дает возможность исследовать изменение механических свойств материала в условиях абсорбции паров растворителя и изучать процессы диффузии низкомолекулярных веществ механическим методом.

В обоснование предлагаемого метода было положено решение сопряженной упруго-диффузи-

онной задачи расстекловывания полимерной матрицы в процессе диффузии паров растворителя через тонкую пленку:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla(-D\nabla c) = 0$$

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \nabla C \nabla u = F$$

При этом полагали, что модуль упругости E в процессе стеклования и коэффициент диффузии D описываются ступенчатой функцией Хевисайда $H(c - c_{cr}, s)$

$$E(c) = E_g [(1 - H(c - c_{cr}, s)) + 0.001]$$

$$D(c) = D_{el} [(1 - H(c_{cr} - c, s)) + 0.1],$$

где c_{cr} — критическая концентрация паров растворителя; s — параметр, который характеризует плавность перехода; E_g — модуль упругости материала в стеклообразном состоянии; D_{el} — коэффициент диффузии пленки после расстекловывания (в высокоэластическом состоянии).

Равновесная зависимость эффективного модуля пленки как функция безразмерного времени — числа Фурье $t \xrightarrow{1/\tau} Fo = \frac{tD}{L^2}$ при различных концентрациях паров растворителя в окружающей среде приведена на рис. 10. Анализ полученных кривых показывает, что процесс расстеклования (резкое уменьшение модуля упругости) зависит от концентрации паров и при высоких ее значе-

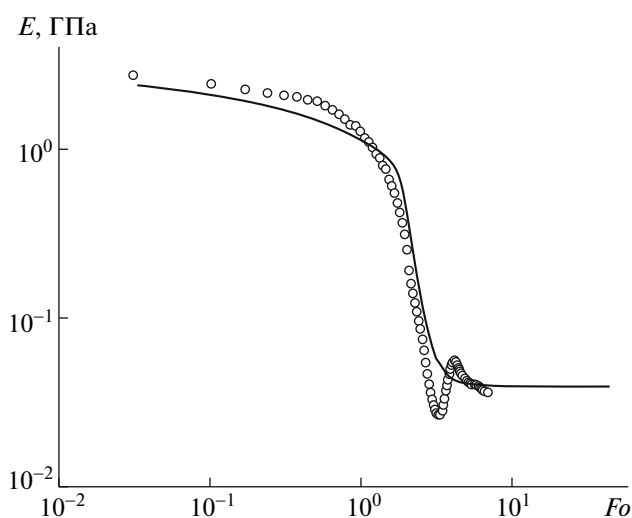


Рис. 11. Сопоставление расчетных (кривая) и экспериментальных (точки) зависимостей модуля упругости от числа Фурье.

ниях завершается при $Fo = 1$. Сдвиг кривых в сторону больших чисел Фурье при меньших концентрациях паров растворителя обусловлен зависимостью коэффициента диффузии от состояния полимерной матрицы. Таким образом, удается изучать процесс стеклования в парах растворителя и определять параметры массопереноса молекул растворителя в полимерной матрице.

В качестве модельного объекта для проверки соответствия теоретических представлений и экспериментальных данных были взяты пленки ПВХ марки Celvol 205 с $M = 3.5 \times 10^4$. На рис. 10 приведены расчетные (сплошные линии) и экспериментальные значения модуля упругости пленки в зависимости от числа Фурье. Наилучшее соответствие экспериментальных и расчет-

ных данных было получено, если принять значения $D_{el} = 8.5 \times 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$, $s = 0.125$ и $c_{cr} = 0.65$.

Авторы выражают благодарность А.Я. Малкину за участие в обсуждении материалов настоящей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малкин А.Я., Бегишев В.П., Мансуров В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 869.
2. Malkin A. Ya. // Rheol. Acta. 2004. V. 43. № 1. P. 1.
3. Толстых М.Ю., Макарова В.В., Семаков А.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2010. Т. 52. № 2. С. 228.
4. Миронова М.В., Семаков А.В., Музафаров А.М., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. 2010. Т. 52. № 11. С. 1960.