

УДК 541.64:534.321.9:620.17

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ
СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ
УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ ПОВЕРХНОСТИ

П. К. Царев, Ю. С. Липатов

Известно [1—3], что механические свойства поверхностных слоев полимеров отличаются от механических свойств полимеров в объеме вследствие различия их структуры и характера межмолекулярных взаимодействий. Определение свойств поверхностного слоя является важной задачей, решение которой поможет пониманию механизма работы полимерных материалов.

Ранее нами было показано [4], что ультразвуковой метод определения механических свойств поверхностных слоев с помощью поверхностных волн является наиболее эффективным. Поверхностные акустические волны, прошедшие через поверхностный слой, несут информацию о его свойствах. Они проникают в глубину материала практически на 0,5—1 длину волны и дают возможность, изменяя частоту возбуждаемых колебаний, исследовать любую заданную толщину слоя.

К сожалению, до настоящего времени связь между механическими свойствами и волновыми характеристиками в упруговязких средах с поверхностным слоем еще недостаточно изучена.

В данной работе сделана попытка определить механические свойства поверхностных слоев полимеров с помощью переходных процессов ультразвуковых колебаний поверхности. Переходный процесс механических колебаний системы характеризуется его реакцией на возмущающие действия. Характер реакции в свою очередь однозначно определяется механическими свойствами и при единичном воздействии при нулевых начальных условиях описывается переходной функцией $F_1(t)$, т. е. их временной характеристикой.

Экспериментальная часть

Для исследования свойств поверхностных слоев нами была использована сложная система, состоящая из электрических и механических элементов (рис. 1). Возмущающее действие обеспечивали электрическими колебаниями, и реакцию на него получали в виде электрических сигналов. Вследствие этого исследование переходного процесса производили на электрических схемах. Для последующего перехода к механическим моделям были использованы электромеханические аналогии.

Поскольку переходная функция $F_1(t)$ системы I излучатель — поверхность — приемник зависит от свойств элементов всего тракта, а для нас представляет интерес только переходная функция $F(t)$, зависящая от свойств исследуемой поверхности, то необходимо было исключить влияние второстепенных элементов, образующих систему II, т. е. практически исключить влияние пьезоизлучателя и пьезоприемника, имеющих переходную функцию $F_2(t)$.

В работе [5] были выведены условия взаимной симметричной связи пьезоэлектрических систем на основании взаимности и обратимости, вытекающих из второй формы уравнения Лагранжа. Для рассматриваемой нами системы при учете взаимной симметричной связи с помощью матричной алгебры нами было доказано, что если пьезоизлучатели и пьезоприемники идентичны, произведение их характеристических матриц дает диагональную матрицу, а при условии линейности испытывае-

мого поверхностного слоя его характеристическая матрица будет выражаться как частное дроби, в числителе которой находится характеристическая матрица системы I, а в знаменателе — системы II. Следовательно, переходная функция:

$$F(t) = F_1(t) / F_2(t) \quad (1)$$

Таким образом, чтобы исключить влияние на переходный процесс неисследуемых элементов тракта прохождения колебаний, необходимо найти переходную функцию $F_1(t)$ системы I (излучатель — поверхность — приемник) и переходную функцию $F_2(t)$ системы II (излучатель — приемник).

Полученная из этих функций переходная функция поверхностного слоя $F(t)$ зависит от его структуры и физических свойств. Нахождение механической системы, отвечающей полученной переходной функции, производится с помощью синтеза системы, который достаточно полно разработан для электрических цепей [6, 7]. Для решения этой задачи необходимо найти аналитическое выражение переходной функции методом приближения линейной комбинации показательных функций типа:

$$F(t) = A_0 + A_1 e^{P_1 t} + A_2 e^{P_2 t} + A_3 e^{P_3 t} \quad (2)$$

Эти приближения описаны в курсах вычислительной математики [8]. Далее находится операционное изображение по Карсону $F(p)$ временной функции $F(t)$, где

$$F(p) = p \int_0^{\infty} F(t) e^{-pt} dt \quad (3)$$

В результате получается сумма дробей, после приведения которых к общему знаменателю имеем

$$F(p) = \beta \frac{P_1(p)}{P_2(p)} \quad (4)$$

Изображение $F(p)$ получено из физически существующей функции $F(t)$, поэтому полиномы $P_1(p)$ и $P_2(p)$ будут удовлетворять требованиям полинома Гурвица, а следовательно, $F(p)$ может быть реализована или методом разложения на простейшие дроби, или методом деления на лестничные дроби.

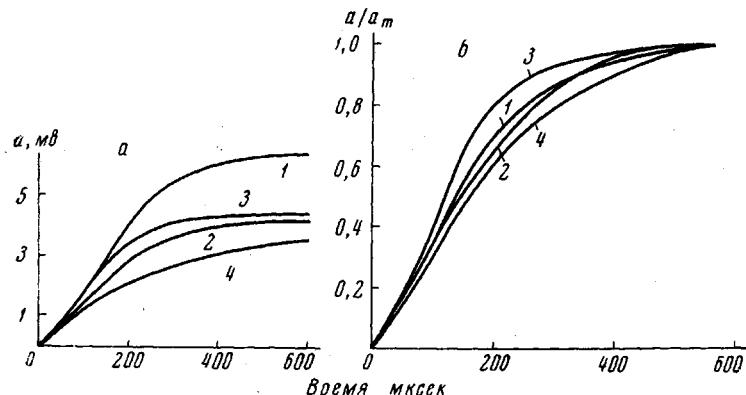


Рис. 1. Скелетная схема ультразвуковой установки для испытания поверхностных слоев полимеров:

1 — генератор; 2 — модулятор; 3 — пьезоизлучатель; 4 — объект испытания; 5 — пьезоприемник; 6 — усилитель; 7 — осциллограф G1-5; 8 — фотоаппарат

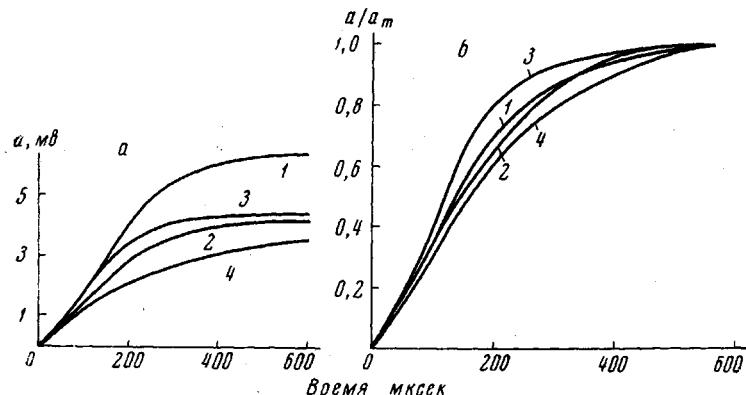


Рис. 2. Кривые переходного процесса: верхняя половина кривой (а) и нормализованные (б) кривые переходного процесса

Система I: 1 — излучатель — резина — приемник; 2 — излучатель — полиметилметакрилат — приемник; 3 — излучатель — полиуретан — приемник; система II

Руководствуясь принципами, разработанными в работах [6, 7], можно построить электрическую схему и эквивалентную ей механическую модель исследуемого поверхностного слоя.

Экспериментальное исследование переходных процессов ультразвуковых колебаний поверхностного слоя проводили на установке, собранной по схеме, изображенной на рис. 1. Генератор Г3-7А вырабатывал непрерывное колебание; электронный

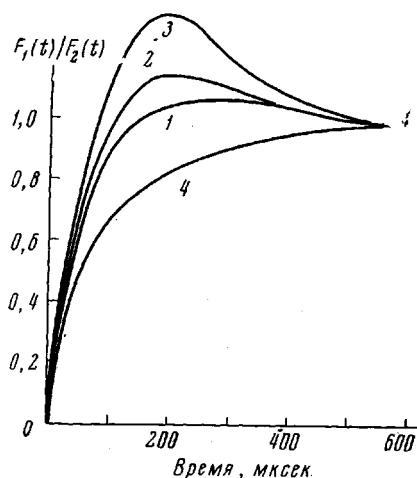


Рис. 3. Кривые переходного процесса поверхности слоя:

1 — резина; 2 — полиметилметакрилат; 3 — полиуретан на 320 кг/м³; 4 — полиметилметакрилат на 126 кг/м³

том, полиуретаном и для системы II. Полученные кривые нормализовали и по ним строили функции нарастания амплитуды на выходе исследуемого объекта (рис. 3). По этим данным находили аналитическое приближение комбинации показательных функций, которое имеет следующий вид:

для резины

$$F_p(t) = (1 - e^{-0,78 \cdot 10^4 t}) + 0,65 \cdot e^{-0,46 \cdot 10^4 t} - 0,65 \cdot e^{-3,4 \cdot 10^4 t} \quad (5)$$

для полиметилметакрилата

$$F_0(t) = (1 - e^{-0,91 \cdot 10^4 t}) + 0,8 \cdot e^{-0,46 \cdot 10^4 t} - 0,8 \cdot e^{-2,4 \cdot 10^4 t} \quad (6)$$

для полиуретана

$$F_n(t) = (1 - e^{-1.25 \cdot 10^4 t}) + e^{-0.46 \cdot 10^4 t} - e^{-1.6 \cdot 10^4 t} \quad (7)$$

По найденным временными функциям (5)–(7) находили их операционные изображения по Карсону. Числители полученных операционных функций умножали на коэффициенты усиления, полученные при измерениях (для резины 0,001; полиметилметакрилата — 0,0185; полиуретана — 0,0375). В результате были получены формулы, соответствующие уравнению (4)

$$F_p(p) = \frac{26,9p^2 + 45 \cdot 10^4 p + 12,2 \cdot 10^8}{p^3 + 4,46 \cdot 10^4 p + 4,57 \cdot 10^8 p + 1,12 \cdot 10^{12}} \quad (8)$$

$$F_0(p)_{(320 \times 21)} = \frac{293,6p^9 + 47,5 \cdot 10^4 p + 119,06 \cdot 10^8}{p^9 + 3,77 \cdot 10^4 p^2 + 3,70 \cdot 10^8 p + 1,01 \cdot 10^{12}} \quad (9)$$

$$F_0(p)_{126\text{ } \kappa 2u} = \frac{12p^2 + 3.27 \cdot 10^4 p + 2.22 \cdot 10^8}{p^3 + 6.56p^2 + 8.9 \cdot 10^8 p + 3.67 \cdot 10^{12}} \quad (10)$$

$$F_n(p) = \frac{783,75p^2 + 1500 \cdot 10^4 p + 345 \cdot 10^8}{p^3 + 3,31 \cdot 10^4 p^2 + 3,31 \cdot 10^8 p + 0,92 \cdot 10^{12}} \quad (11)$$

Определение схем, удовлетворяющих уравнениям (8)–(11), производили делением полиномов.

В результате были получены лестничные дроби для резины

ключ, управляемый от сети, образовывал импульсы, заполненные высокочастотными колебаниями. Эти импульсы длительностью 10 м.сек подавались на излучатель через каждые 10 м.сек. За время действий импульса работа переходила в установленный режим для всех исследуемых материалов и частот. Прошедшие по поверхности колебания принимали, усиливали и подавали на осциллограф С1-5, работающий в режиме измерения временной развертки. С экрана осциллографа производили фотографирование. Объектами исследования служили техническая резина, полиуретановый эластомер на основе диизиленгликоль-адипината и толуилидендиизоцианата, спицтый ди- и триэтаноламином и содержащий дигидрофталат и полиметилметакрилат в виде листового органического стекла. Поскольку в нашу задачу входило только принципиальное решение вопроса о применимости предлагаемого нами метода, мы не характеризовали объектов более подробно.

На рис. 2 приведена верхняя часть кривых нарастания амплитуды для различных полимеров при использовании системы I с резиной, полиметилметакрила-

Так же были определены элементы электрических схем.
Для полиметилметакрилата на частоте 320 кгц

$$\begin{aligned} z &= 0,0034p + \frac{1}{\dots} \\ y &= \dots \cdot 119 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{\dots} \\ z &= \dots \cdot \frac{1,204}{p} \cdot 10^6 + \frac{1}{\dots} \\ y &= \dots \cdot 1,305 \cdot 10^4 + \frac{1}{\dots} \\ z &= \dots \cdot 0,0288p + \frac{1}{\dots} \\ y &= \dots \cdot 28,95 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \quad (13)$$

для полиметилметакрилата на частоте 126 кгц

$$\begin{aligned} z &= 0,00832p + \frac{1}{\dots} \\ y &= \dots \cdot 3,2 \cdot 10^{-3} + \frac{1}{\dots} \\ z &= \dots \cdot 0,288 \cdot 10^{-2} p + \frac{1}{\dots} \\ y &= \dots \cdot 0,288 \cdot 10^{-2} + \frac{1}{\dots} \\ z &= \dots \cdot \frac{3,6}{p} \cdot 10^6 + \frac{1}{\dots} \\ y &= \dots \cdot 1 \end{aligned} \quad (14)$$

для полиуретана на частоте 320 кгц

$$\begin{aligned} z &= 0,00128p + \frac{1}{\dots} \\ y &= \dots \cdot 0,0375 + \frac{1}{\dots} \\ z &= \dots \cdot \frac{21,7}{p} \cdot 10^4 + \frac{1}{\dots} \\ y &= \dots \cdot 188,55 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{\dots} \\ z &= \dots \cdot \frac{8,27}{p} \cdot 10^7 + \frac{1}{\dots} \\ y &= \dots \cdot 3,137 \cdot 10^{-4} \end{aligned} \quad (15)$$

В лестничной дроби z — последовательное включение элемента в исходную схему; если этот элемент pL , то сопротивление индуктивное; цифра при p дает значение индуктивности в генри; если этот элемент $1/pc$, то сопротивление емкостное и цифра при p дает значение емкости в фарадах; цифра без p обозначает сопротивле-

Таблица 1
Значение параметров рассчитанных электрических схем

Элементы	Резина, 320 кгц	Полиуретаны, 320 кгц	Полиметилметакрилат	
			320 кгц	126 кгц
$\frac{1}{c_1}$, фарада $^{-1}$	$2,78 \cdot 10^{-7}$	$2,17 \cdot 10^5$	$1,204 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^6$
$\frac{1}{c_1}$, фарада $^{-1}$	—	$8,27 \cdot 10^7$	—	—
L_1 , генри	0,0372	0,00128	0,0034	0,00832
L_2 , генри	0,3852	—	0,0258	0,0375
R_1 , ом	1105	29,5	84	312
R_2 , ом	10800	53,2	7650	346
R_3 , ом	8450	3300	346	1

ние R в омах; y — параллельное включение элемента в схему; для $1/pL$ L — индуктивность; для pc c — емкость; цифра без p означает $1/R$ — проводимость. В табл. 1 приведены результаты расчета элементов, образующих электрические схемы. Соединение элементов в схеме показано на рис. 4, а.

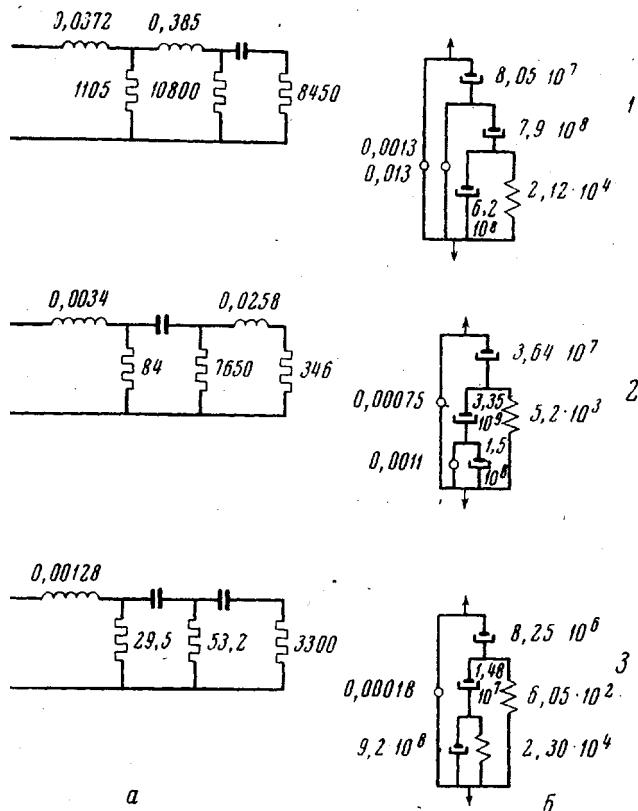


Рис. 4. Электрические (а) и механические (б) схемы механических моделей поверхностного слоя:
1 — резина; 2 — полиметилметакрилат; 3 — полиуретан

Симметричная взаимная связь между силами, действующими в электромеханической системе с пьезоэлементами, приводит к уравнению

$$\frac{U}{x} = \frac{P}{q} = k,$$

где U — электрическое напряжение; x — смещение; P — механическая сила; q — заряд; k — электромеханический коэффициент.

Отсюда

$$P = kU; \quad q = kx \quad (16)$$

Для электрической цепи

$$L \frac{d^2q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{c} = U \sin \omega t; \quad (17)$$

для механической системы с одной степенью свободы

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \eta \frac{dx}{dt} + Gx = \rho \sin \omega t \quad (18)$$

Из уравнений (16)

$$U = \frac{P}{k}; \quad \frac{d^2q}{dt^2} = k \frac{d^2x}{dt^2}; \quad \frac{dq}{dt} = k \frac{dx}{dt}$$

подставляем в уравнение (17)

$$k^2 L \frac{d^2x}{dt^2} + k^2 R \frac{dx}{dt} + \frac{k^2}{c} x = \rho \sin \omega t \quad (19)$$

Исходя из уравнений (18) и (19), элементы электрической схемы пересчитывали в механические константы по формулам:

$$m = k^2 L,$$

Таблица 2

Значение параметров механических моделей, полученных из электрических схем

Характеристики	Обозначение	Резина, 320 кгц	Полиуретан, 320 кгц	Полиметилметакрилат	
				320 кгц	126 кгц
Модуль упругости, $\text{кН}/\text{мм}^2$	E_1	$2,12 \cdot 10^4$	$605 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^3$	$3,99 \cdot 10^3$
То же	E_2	—	$2,30 \cdot 10^4$	—	—
Колеблющаяся масса, г	m_1	0,00129	0,00018	0,00075	0,00368
То же	m_2	0,0134	—	0,0011	0,0185
Вязкость, μ азы	η_1	$8,05 \cdot 10^7$	$8,25 \cdot 10^6$	$3,64 \cdot 10^7$	$3,46 \cdot 10^8$
То же	η_2	$7,9 \cdot 10^8$	$1,48 \cdot 10^7$	$3,35 \cdot 10^9$	$3,89 \cdot 10^8$
» »	η_3	$6,2 \cdot 10^8$	$9,20 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^8$	$1,11 \cdot 10^6$
Электромеханический эквивалент	k_{m^2}	$3,48 \cdot 10^{-2}$	0,142	0,22	0,44
	k_{E,η^2}	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$

где m — масса; L — индуктивность, генри; $\eta = \frac{k^2 R}{a}$, где η — коэффициент внутренне-го трения; R — сопротивление, ом; a — амплитуда, $G = \frac{k^2}{ac}$, где G — модуль сдвига, с — емкость, фарады; k^2 — электромеханический эквивалент, характеризующий силовое воздействие при распространении волны, т. е.

$$k^2 = G\lambda$$

(λ — площадь фронта волны)

$$v = \frac{0,87 + 1,12\sigma}{1 + \sigma} \sqrt{\frac{G}{\rho}} \cong 0,93 \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

(ρ — плотность, v — скорость распространения поверхностной волны), откуда

$$k^2 = 39,2 \cdot \frac{v^2}{f} \rho \quad (20)$$

В табл. 2 сведены подсчитанные механические константы для моделей поверхностных слоев, представленных на рис. 4, 6.

Обсуждение результатов

Исследование механических свойств резины и полиуретана проводили на частоте 320 кгц, а полиметилметакрилата — на частотах 320 и 126 кгц. Таким образом, исследовали поверхностные слои толщиной от 1000 до 200 мкм в зависимости от материала и частоты.

В результате расчетов для разных материалов получены механические модели, отличающиеся друг от друга как по расположению элементов, так и по величине механических констант. При этом было установлено, что для разных частот механические модели полиметилметакрилата имеют одно и то же строение, но отличаются по величине упругости, вязкости и колеблющейся массе.

В моделях резины и полиметилметакрилата имеются два вида колеблющихся масс, которые отвечают, по-видимому, двум видам осциляторов, образованных структурой полимеров.

Полиуретан имеет два значения модуля упругости, отвечающих продольной и поперечной составляющим колебания частиц поверхности с различными амплитудами. При прохождении поверхностной волны в механических моделях исследуемых полимеров имеются по три значения коэффициентов внутреннего трения (вязкость). Величины этих коэффициентов оказывают влияние на значение резонансной частоты и диссибиции энергии. Данные о вязкости, модуле упругости, приведенные в табл. 2,

согласуются с данными ряда работ [9]. Наибольшим затуханием обладает резина, имеющая в моделях наибольший коэффициент внутреннего трения.

Величины модулей упругости и вязкости, рассчитанные по моделям, близки по значению к данным, полученным для объемных свойств [9].

Приведенные данные дают основание считать, что предложенные методы могут быть использованы для исследования поверхностных слоев полимеров и описания их свойств в параметрах механических моделей.

Предложенный метод описания механических свойств полимеров имеет, по нашему мнению, существенные преимущества перед методами, применявшимися до сих пор. Во-первых, механическая модель получается как результат эксперимента. Это позволяет выявить такие различия в механическом поведении тел, которые не могут быть получены, если использовать для их описания модели, основанные на феноменологии; во-вторых, получаемые нами модели могут иметь различный вид в зависимости от частоты воздействия, однако применение этих моделей ограничено: они могут быть использованы в тех областях частот, для которых эти модели получены, и не могут характеризовать поведение материала в широком диапазоне частот воздействия.

Но в этом же заключаются и преимущества метода, позволяющего при переходе от одной частоты к другой проследить изменения релаксационного поведения, т. е. включение в процесс релаксации на различных частотах различных релаксаторов. Существенно также отметить, что во всех случаях эти модели уже включают в себя все элементы моделей, которые применялись до сих пор для описания поведения полимеров. Это указывает на то, что даже в областях высоких частот проявляются те же элементарные процессы, которые наблюдаются и при низких частотах или в условиях статического нагружения.

Авторы благодарны Г. Л. Слонимскому за ряд ценных указаний, сделанных при обсуждении работы.

Выводы

1. В работе были проведены исследования механических свойств поверхностных слоев полиуретанового каучука, полиметилметакрилата и вулканизированной резины с помощью переходного процесса ультразвуковых колебаний поверхности.

2. Синтезом передаточной функции, полученной из кривой переходного процесса, рассчитаны механические модели поверхностных слоев испытуемых образцов.

Указанные модели отвечают механическим требованиям реально существующих систем.

3. Для полученных моделей подсчитаны модули упругости, вязкости и колеблющиеся массы. При этом величины по значению близки к литературным данным.

Следовательно, метод переходного процесса может быть применен для исследования поверхностных слоев полимеров.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Диссертация, 1968.
2. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 7, 1430, 1965.
3. Ю. С. Липатов, Plast. Inst. Trans. J., 4, 83, 1966.
4. П. К. Царев, Ю. С. Липатов, Механика полимеров, 1967, № 5, 339.
5. А. Н. Милах, А. К. Шидловский, Принципы взаимности и обратимости явлений в электротехнике, изд-во «Наукова Думка», 1967.

6. Н. С. Качанов, Основы синтеза линейных электрических цепей во временной области, изд-во «Связь», 1967.
 7. Б. П. Демидович, И. А. Марон, Основы вычислительной математики, изд-во «Наука», 1966.
 8. М. М. Айзинов, Анализ и синтез линейных радиотехнических цепей в переходном режиме, изд-во «Энергия», 1968.
 9. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, изд-во иностр. лит., 1963.
-

**STUDY OF MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYMER SURFACE LAYERS
BY MEANS OF TRANSITION PROCESSES IN ULTRASONIC
VIBRATIONS OF THE SURFACE**

P. K. Tsarev, Yu. S. Lipatov

S u m m a r y

Mechanical behavior of polymer surface layers are studied by means of transition process of ultrasonic vibration of the surface and are carried out by method of operational synthesis of reflexion of approximated function for amplitude increase at known character of influence. Coming from the results of the synthesis electrical schemes are built and then transformed into mechanical models, using electromechanical analogies. The elements of the electrical schemes are equivalent to the mechanical constants of the surface layer.
