

УДК 541.64:539.3:546.212

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ПОЛЗУЧЕСТИ
ФЕНИЛОНА В ВОДЕ**

Рудакова Т. Е., Аскадский А. А., Брин Э. Ф., Моисеев Ю. В.,
Порчидзе А. Д., Казанцева В. В.

Изучена ползучесть фенилона в воде и предложена математическая модель процесса. Для интервала температур 20–60° показана лимитирующая роль сорбции воды в этом процессе. Найдена зависимость коэффициента диффузии воды от нагрузки.

Изделия из полимеров часто эксплуатируются во влажной атмосфере при механических нагрузках. В работах [1, 2] была изучена ползучесть некоторых полимеров в жидких средах и высказано предположение, что ползучесть полимера увеличивается пропорционально количеству «истинно» растворенной воды в полимере. Зависимость предельной деформации ползучести при заданном напряжении от содержания воды в полимере была объяснена в рамках теории свободного объема.

В условиях, когда диффузия воды в полимере протекает гораздо быстрее, чем развитие деформации ползучести, кривые ползучести можно описать на начальном участке при различных напряжениях и температурах экспоненциальной функцией с одним временем запаздывания. В случае, когда скорость диффузии жидкой среды соизмерима со скоростью деформации, ползучесть на начальной стадии лимитируется процессом диффузии и развитие деформации во времени описывается более сложным законом.

Данная работа посвящена исследованию ползучести фенилона в воде и построению математической модели этого процесса.

В работе использовались пленки фенилона толщиной 43 ± 3 мкм. Испытания на ползучесть проводили на приборе, обеспечивающем поддержание постоянного напряжения во времени. Образец в виде пленки шириной 2 мм и рабочей длиной 22 мм укрепляли в рамку с зажимами и терmostатировали в стеклянной ячейке с точностью $\pm 0.2^\circ$. Деформацию образца регистрировали при помощи датчиков на потенциометре. Диффузию воды в пленки фенилона изучали на весах Мак-Бена со спиралью, с чувствительностью 0,5 мг/мм.

На рис. 1 представлены типичные кривые сорбции воды в пленки фенилона при разных температурах. Сорбция воды может быть описана обычным уравнением, являющимся решением уравнения Фика

$$\varphi(t) = \varphi^\infty \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left[-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right] \right\}, \quad (1)$$

где $\varphi(t)$ – количество сорбированной воды за время t , φ^∞ – количество сорбированной воды пленкой в состоянии сорбционного равновесия ($t \rightarrow \infty$), l – толщина пленки, D – коэффициент диффузии.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT), \quad (2)$$

где D_0 – предэкспонента, E_D – энергия активации. Предельная сорбция воды практически не зависит от температуры, что согласуется с данными работы [3].

Отсутствие изменений ММ в процессе ползучести пленок в воде (100 ч в интервале температур 20–60°) свидетельствует о том, что в условиях

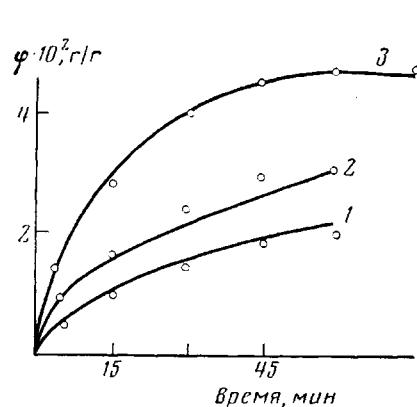


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость концентрации воды, сорбированной пленкой фенилона, от времени при 20 (1), 29 (2) и 50° (3). Точки – экспериментальные значения, кривые – результаты расчета по уравнению (1) с пятью членами суммы при значениях параметров, приведенных в тексте

Рис. 2. Зависимость деформации ползучести пленок фенилона в воде от времени при 20 (1), 29 (2), 50 (3) и 60° (4). Точки – экспериментальные значения, сплошные кривые – расчет по уравнению (12), штриховые линии – расчет по уравнению (14) при значениях параметров, приведенных в таблице

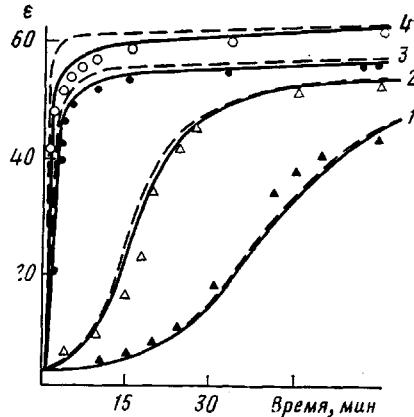


Рис. 2

эксперимента вода практически не вызывает распада химически нестойких связей в полимере.

Для проверки гипотезы об адекватности предлагаемой математической модели процесса сорбции воды проводили минимизацию функционала метода наименьших квадратов

$$Q_i = \sum_{i=1}^{N_t} \sum_{j=1}^{M_i(i)} [\varphi_i(t_j) - \varphi_i^{\circ}]^2, \quad (3)$$

где N_t – количество значений температуры, при которой проводили эксперименты; $M_i(i)$ – количество измерений при i -той температуре; $\varphi_i(t)$ и φ° – теоретически рассчитанные и экспериментально измеренные значения сорбированной полимером воды соответственно.

Минимизацию (3) проводили на ЭВМ БЭСМ-6 по методу, описанному в работе [4]. Результаты минимизации показали хорошее совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей (рис. 1). Значения диффузионных параметров равны: предэкспонента $D_0 = 28,5 \text{ см}^2/\text{с}$, энергия активации, отнесенная к газовой постоянной $E_a/R = 6,36 \cdot 10^3 \text{ град}$, равновесное значение $\varphi_0^{\circ} = 4,78 \cdot 10^{-2} \text{ г/г}$.

Величины среднеквадратичных ошибок S соответственно равны

$$S_{D_0} = 1,3; \quad S_{E_a/R} = 0,4; \quad S_{\varphi_0^{\circ}} = 0,02$$

На рис. 2 приведены типичные кривые ползучести пленок фенилона в воде при различных температурах. При низких температурах (20–29°) кривые ползучести имеют S-образный вид.

Сравнение сорбционных кривых с кривыми ползучести, полученными в аналогичных условиях, показывает, что выход кривых ползучести на участок установившейся ползучести совпадает со временем насыщения пленки водой.

Известно, что при постоянном одноосном напряжении и постоянной температуре полная деформация ползучести определяется выражением

$$\epsilon(t) = \epsilon_y + \epsilon_v(t) + \epsilon_{v0}(t), \quad (4)$$

где $\epsilon_y = \sigma/E$ – упругая составляющая, определяемая по закону Гука; $\epsilon_v(t)$ – деформация вязкого течения, определяемая по закону Ньютона; $\epsilon_{v0}(t)$ – вынужденно-эластическая обратимая деформация.

Анализ кривых ползучести пленок фенилона в воде при высоких температурах ($>50^\circ$) показал, что вынужденно-эластическая деформация может быть описана моделью с одним временем запаздывания

$$\frac{d\epsilon_{\text{вз}}}{dt} = -\frac{1}{\theta} (\epsilon_{\text{вз}} - \epsilon_\infty), \quad (5)$$

где ϵ_∞ — равновесная деформация, развивающаяся при $t \rightarrow \infty$; θ — время запаздывания.

В работах [1, 2] в рамках теории свободного объема было получено уравнение, описывающее изменение равновесной деформации в зависимости от концентрации воды в полимере

$$\epsilon_\infty = \epsilon_\infty^0 \exp \{B\beta[\varphi(t)(1+m\sigma) - \varphi_{\text{пор}}]\}, \quad (6)$$

где ϵ_∞^0 — предельная деформация полимера в данных условиях на воздухе; B — параметр, не зависящий от концентрации воды в полимере и от температуры; $\beta = f_c - f_w$ (f_c и f_w — доли свободных объемов воды и полимера соответственно), m — константа, $\varphi_{\text{пор}}$ — объемная доля микропор в полимере.

Сомножитель $1+m\sigma$ определяет рост сорбции воды полимером с увеличением нагрузки.

Подставляя уравнение (6) в выражение (5), получаем уравнение, описывающее изменение вынужденно-эластической деформации от времени

$$\frac{d\epsilon_{\text{вз}}}{dt} = -\frac{1}{\theta} (\epsilon_{\text{вз}} - \epsilon_\infty^0 \exp \{B\beta[\varphi(t)(1+m\sigma) - \varphi_{\text{пор}}]\}), \quad (7)$$

где $\varphi(t)$ определяется известным сорбционным уравнением.

Таким образом, математическую модель изменения вынужденно-эластической деформации можно представить системой двух дифференциальных уравнений

$$\frac{d\varphi}{dt} = f_1(\varphi - \varphi_\infty)$$

$$\frac{d\epsilon_{\text{вз}}}{dt} = f_2\{\epsilon_{\text{вз}} - \epsilon_\infty^0 \psi[\varphi(t)]\}, \quad (8)$$

где f_1 — некоторая функция, выбранная таким образом, что решением первого уравнения в системе (8) является закон сорбции (1); $f_2(g) = -\frac{1}{\theta}g$;

$$\psi(g) = \exp \{B\beta[g(1+m\sigma) - \varphi_{\text{пор}}]\}.$$

Рассмотрение асимптотического поведения этой системы позволяет качественно объяснить наблюдаемую зависимость изменения вынужденно-эластической деформации во времени при разных температурах. При высоких температурах быстро достигается стационарное состояние по сорбированной воде и процесс описывается уравнением

$$\epsilon_{\text{вз}}(t) = \epsilon_\infty^0 \exp \{B\beta\varphi^\infty(1+m\sigma) - \varphi_{\text{пор}}\} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\theta} \right) \right], \quad (9)$$

при низких температурах — следующим уравнением:

$$\epsilon_{\text{вз}}(t) = \epsilon_\infty^0 \exp \{B\beta\varphi(t)(1+m\sigma) - \varphi_{\text{пор}}\} \quad (10)$$

Для проверки гипотезы об адекватности предлагаемой модели проводилась минимизация функционала метода наименьших квадратов

$$Q_2 = \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j=1}^{M_{2(i)}} [\epsilon_i(t_j) - \epsilon_{ij}^0]^2, \quad (11)$$

где N_2 и $M_{2(t)}$ определяют аналогично величинам в функционале (3); $\varepsilon_i(t)$ — теоретическое значение полной деформации ползучести, вычисляемое по уравнению (4), причем $\varepsilon_{\text{вз}}(t)$ вычислялось по уравнению (9) для высоких температур (50 и 60°) и по уравнению (10) для низких; $\varepsilon_{ij}^{\text{эксп}}$ — экспериментальные значения ε .

Минимизацию (11) по методу, описанному в работе [4], проводили в следующих предположениях: параметры уравнения (1) определяются по формулам (2) и (3). $\varphi_c \gg \Phi_{\text{поп}}$; $\varepsilon_\infty = K_1 \exp(-E_1/RT)$; $\frac{\sigma}{E} = K_2 \exp(-E_2/RT)$; $B\beta\varphi_c = K_3 \exp(-E_3/RT)$; $m = m_0 \exp(-E_m/RT)$.

Анализ результатов минимизации показал, что при выбранном асимптотическом разбиении системы (8) не достигается удовлетворительного описания экспериментальных данных. Этот факт вызвал необходимость проверки адекватности исходного уравнения (7).

Проводили минимизацию (11), где $\varepsilon_{\text{вз}}$ вычисляли по приближенному решению уравнения (7)

$$\varepsilon_{\text{вз}}(t) = \varepsilon_\infty \left[\frac{\exp B\beta(1+m\sigma) \cdot \varphi(t) - \exp(-t/\theta)}{1/\theta + B\beta(1+m\sigma) \cdot \varphi(t) \cdot \theta/t} \right] \quad (12)$$

Результаты минимизации показали удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей.

Оценки параметров представлены в таблице. Анализ результатов среднеквадратичных ошибок показал, что в рамках имеющейся точности эксперимента невозможно проверить гипотезу о росте сорбции воды полимером с увеличением нагрузки (в таблице приведены оценки при $m=0$). Основной вклад в изменение вынужденно-эластической деформации вносит сорбция, т. е. процесс в основном определяется уравнением (10). Только при 60° время релаксации сравнимо со временем установления стационарной концентрации по уравнению (1), при всех остальных температурах время релаксации значительно больше. Полученные оценки коэффициентов диффузии при повышенных температурах не согласуются с данными, полученными при обработке экспериментов по сорбции. Это заставляет предположить, что коэффициент диффузии растет пропорционально с увеличением нагрузки, причем коэффициент пропорциональности m зависит от температуры.

С учетом сделанных предположений была проведена совместная обработка данных по сорбции воды и по ползучести. Обработка проводилась

Значения рассчитанных параметров

Оценка	$\frac{1}{\theta}$ [с ⁻¹]	$\ln D_0$	$\frac{E_D}{R} \cdot 10^{-3}$ [К]	$\ln K_1$	$\frac{E_1}{R} \cdot 10^{-3}$ [К]	$\ln K_2$	$\frac{E_2}{R} \cdot 10^{-3}$ [К]	$\ln K_3$
2	6,19	15,1	9,15	17,0	7,35	11,2	2,87	-0,26
3	54,0	1,0	0,50	12,0	3,4	11,4	3,4	2,0
4	27,2	3,34	6,36	19,9	7,7	6,03	1,47	-0,63
5	47,0	11,0	3,60	14,8	4,3	6,7	2,0	-
6	27,2	3,49	6,34	19,5	7,7	6,4	1,46	-

Оценка	$\frac{E_2}{R} \cdot 10^{-3}$ [К]	$\ln \varphi_0^\infty$	$\ln K_4$	$\frac{E_4}{R} \cdot 10^{-3}$ [К]	$\ln n \cdot 10^{-1}$	$E_n/R \cdot 10^{-3}$ [К]	$\ln K_5$	$\frac{E_5}{R} \cdot 10^{-3}$ [К]
2	-7,9	-	-	-	-	0	-	0
3	5,0	-	-	-	-	-	-	-
4	0,87	-3,04	2,41	-0,87	1,49	3,77	-3,03	0,17
5	-	0,27	2,37	0,66	1,3	3,80	0,69	0,14
6	-	-3,05	2,33	-0,91	1,46	3,77	3,01	0,176

Примечание. θ_{\min} ; $\theta_1 = 5,96 \cdot 10^2$; $\theta_2 = 2,03$; $\theta_3 = 1,25$.

минимизацией функционала

$$Q_3 = \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j=1}^{M_{2(t)}} \left(1 - \frac{\varepsilon_{ij}^2}{\varepsilon_i(t_j)} \right)^2 + \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{M_{1(t)}} \left(1 - \frac{\varphi_{ij}^2}{\varphi_i(t_{ij})} \right)^2, \quad (13)$$

где $\varphi_i(t)$ — закон сорбции — уравнение (1), а $\varepsilon_i(t_j)$ вычисляли по формуле (12), в которой вместо $\varphi(t)$ подставляли $\tilde{\varphi}(t)$, значения, вычисленные по формуле (1) при $D=D_0(1+\eta\alpha)$. Результаты обработки также приведены в таблице и на рис. 2, где приняты обозначения $B\beta=K_4$, $\sigma/\eta=K_5$.

Для проверки влияния точности приближения уравнения (12) при найденных оценках параметров было рассчитано другое приближенное решение уравнения (7)

$$\varepsilon_{\text{вз}}(t) = \varepsilon_\infty [1 - \exp^{-t/6}] \{ \exp [B\beta\tilde{\varphi}(t)] \} \quad (14)$$

Зависимость ε от t , полученная с использованием этого уравнения, также представлена на рис. 2 (штриховая линия). Видно незначительное расхождение зависимостей, полученных по формулам (12) и (14). Точное решение уравнения (7) лежит между этими зависимостями.

Для проверки возможного смещения оценки параметров была проведена минимизация (13), где ε_{yz} вычисляли по формуле (14). Оценки параметров также приведены в таблице. Видно, что смещение оценок не превосходит величин среднеквадратичных ошибок.

Литература

1. Рудакова Т. Е., Мoiseев Ю. В., Порчхидзе А. Д., Казанцева В. В., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 449.
2. Порчхидзе А. Д., Рудакова Т. Е., Мoiseев Ю. В., Казанцева В. В., Аскадский А. А. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 10, с. 783.
3. Справочник по пластическим массам. М.: Химия, 1975, т. 2, с. 302.
4. Брин Э. Ф., Павлов Б. В. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 1, с. 233.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21.IX.1984

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

MATHEMATICAL MODEL OF THE CREEP PROCESS FOR PHENYLONE IN WATER

Rudakova T. Ye., Askadskii A. A., Brin E. F., Moiseev Yu. V.,
Porchkhidze A. D., Kazantseva V. V.

S u m m a r y

Creep of phenylone in water has been studied and the mathematical model of this process has been proposed. The limiting role of water sorption in this process was shown for the 20-60° temperature range. The dependence of the coefficient of diffusion of water on the load was studied.