

Экспериментальное исследование акустических параметров эпоксидной смолы в процессе полимеризации

М. С. Дерябин^{1,2,*}, Д. А. Касьянов^{1,†}, В. В. Курин^{2‡}

¹Институт прикладной физики РАН

Россия, 603950, Нижний Новгород. БОКС-120, ул. Ульянова, 46

²Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского

Россия, 600950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

(Статья поступила 06.12.2017; Подписана в печать 08.12.2017)

Работа посвящена экспериментальному исследованию акустических характеристик сред, находящихся на пороге перколяционного перехода, связанного с изменением концентрации структурных связей. В качестве модели рассматривался полимеризующийся эпоксидный компаунд. В экспериментах измерялись одновременно скорость звука, затухание волны накачки, амплитуды первых трёх гармоник в зависимости от времени. Особый интерес представляют данные, полученные для динамики амплитуд гармоник акустического сигнала с течением времени, которые представляют зависимость «нелинейного акустического портрета» процесса полимеризации от стадии этой полимеризации, т.е. от изменяющейся структуры вещества. Можно отметить несколько характерных моментов в поведении гармоник акустического поля, распространяющихся в среде, у которой меняется структура по законам полимеризации. На первоначальном этапе полимеризации относительные уровни первой и второй гармоник практически не меняются, а относительный уровень третьей гармоники возрастает с течением времени на порядок. На втором этапе в среде резко возрастает затухание — уровни гармоник существенно падают. Далее наступает момент, когда затухание начинает резко уменьшаться, уровни гармоник за короткое время достигают значений порядка максимальных, показанных на первом этапе полимеризации. В этот момент параметры квадратичной и кубичной нелинейности полимеризующегося вещества показывают резкий экстремум.

PACS: 43.25.+y

УДК: 534.2

Ключевые слова: параметр нелинейности, перколяционный переход, полимеризация.

ВВЕДЕНИЕ

В данной работе представлена серия экспериментов, направленных на исследование акустических свойств сред, испытывающих фазовый переход, типа перколяционного. В качестве модельной среды для экспериментов выбран полимеризующийся эпоксидный компаунд. Вообще говоря, исследованию процессов полимеризации, в частности, полимеризации эпоксидных компаундов, посвящено достаточное количество работ. Методы исследований различны, но чаще всего, это акустические методы [1–5], связанные с исследованием динамики скорости звука, некоторых упругих модулей, затухания на различных частотах при последовательном прохождении полимеризующимся компаундом ряда физических состояний, таких как вязкотекучее, высокоэластичное и твердое стеклообразное состояние.

Можно считать, что «линейный акустический портрет» процесса полимеризации, по крайней мере, эпоксидного компаунда, построен. Однако известно, что нелинейные параметры гораздо более чувствительны к изменению структуры вещества, чем линейные. Данный факт побудил провести серию экспериментов, по непрерывному контролю изменения акустических па-

раметров, в том числе, нелинейных, в процессе полимеризации.

В экспериментах использовалась эпоксидная смола ЭД-20 и отвердитель ПЭПА в пропорциях 20/1. Созданная экспериментальная установка, в частности, позволяет проводить измерения скорости звука продольных волн, их затухания и параметра квадратичной нелинейности. Так как процесс полимеризации эпоксидной смолы, как правило, протекает с выделением тепла, производился контроль температуры отверждающегося компаунда.

В рамках работы также были исследованы зависимости скорости звука продольных волн от температуры для смолы в отсутствии отвердителя, и для полностью отвердевшего компаунда.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для проведения исследования динамики акустических параметров эпоксидных смол в процессе полимеризации была создана специальная экспериментальная установка блок-схема которой представлена на рис. 1,а).

Сигнал возбуждения формировался генератором Tektronix AFG3022 1, усиливался усилителем Amplifier Research 800A100A 2 и подавался на плоский пьезокерамический излучатель 3. В качестве сигнала возбуждения использовалась последовательность радиоимпульсов с периодом следования

*E-mail: mmm1984@inbox.ru

†E-mail: da_kasyanov@ipfran.ru

‡E-mail: kurin@rf.unn.ru

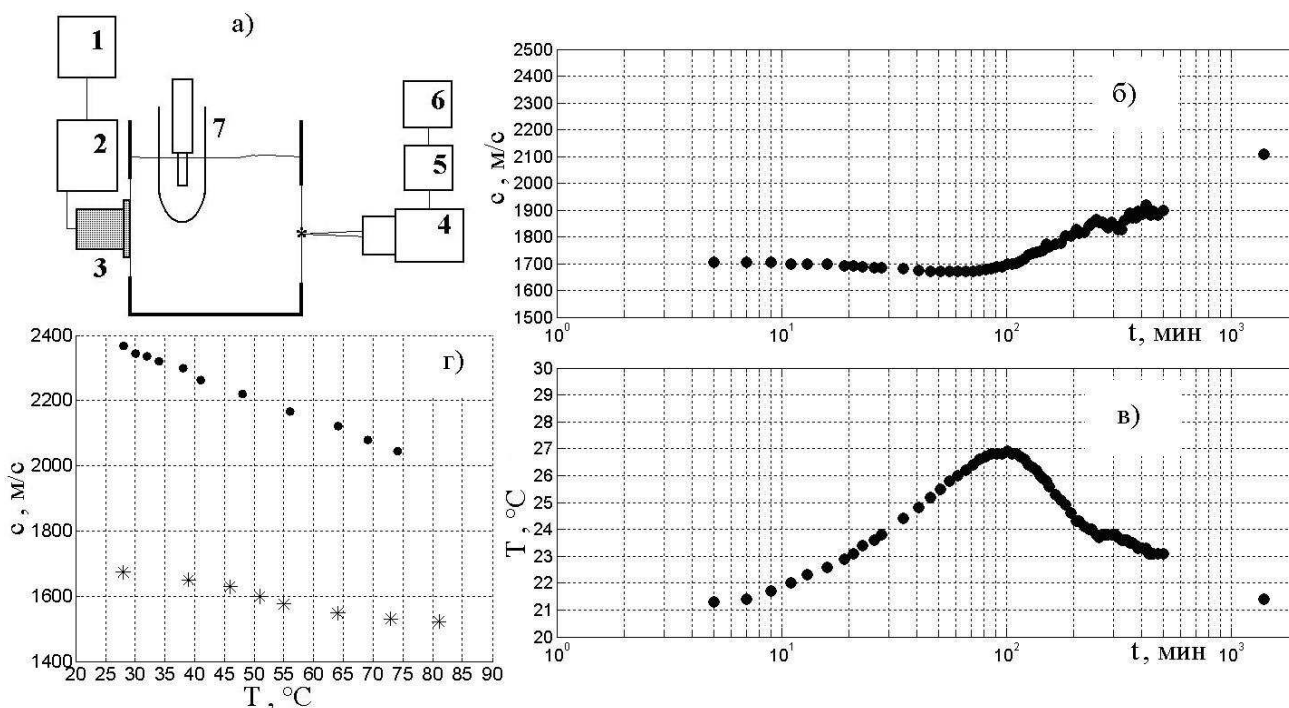


Рис. 1: *а* — Блок схема экспериментальной установки. *б* — Зависимость скорости звука в эпоксидной смоле в процессе полимеризации от продолжительности эксперимента. *в* — Зависимость температуры в эпоксидной смоле в процессе полимеризации от продолжительности эксперимента. *г* — Зависимость скорости звука в эпоксидной смоле от температуры. Звездами изображена зависимость скорости звука от температуры в смоле Эд-20 без отвердителя. Кругами изображена зависимость в полностью отвердевшей смоле Эд-20 с отвердителем ПЭПА в соотношении 20/1

20 мс, длительностью 100 мкс и частотой заполнения 150 кГц.

Амплитуда напряжения подаваемого на излучатель составляла 300В. Измерения производились в емкости с размерами 11x11x7 см, наполненной эпоксидной смолой. В используемой емкости на противоположных стенках проделаны отверстия, на которые наклеены медные мембраны толщиной 0.1 мм. Пьезокерамический излучатель крепился на мембрану на внешней стороне емкости. Прием акустического сигнала осуществлялся лазерным виброметром OFV5000 4, снимающим колебания с мембраны на противоположной стороне емкости. После декодера VD02 5 принятый сигнал регистрировался и записывался с помощью осциллографа Tektronix DPO4032 6. Дальнейшая обработка полученных в ходе эксперимента осциллограмм осуществлялась на компьютере. Температура в исследуемой эпоксидной смоле определялась с помощью термометра 7, защищенного полиэтиленовой оболочкой, что позволяло производить измерения температуры, в том числе и в затвердевшей смоле. Расстояние между двумя мембранами в эксперименте составляло 110 ± 0.1 мм.

Эксперимент производился следующим образом: смола и отвердитель в соотношении 1/20 тщательно перемешивались, сразу после перемешивания начинались измерения амплитуд первой, второй и третьей спектральных составляющих принятого сигнала и вре-

мени прихода сигнала, измерения продолжались до практически полного затвердевания эпоксидной смолы. На рис. 1,б приведена зависимость скорости звука в эпоксидной смоле в процессе полимеризации, в зависимости от продолжительности эксперимента. На рис. 1,в приведена зависимость температуры эпоксидной смолы в процессе эксперимента в зависимости от его продолжительности. Погрешность определения температуры при измерениях составляет $\pm 0.5^\circ\text{C}$, скорости звука не более 2%. На рис. 1,г представлена зависимость скорости звука продольных волн в эпоксидной смоле от температуры. Звездами изображена зависимость скорости звука от температуры в смоле Эд-20 без отвердителя. Кругами изображена зависимость скорости звука от температуры в практически полностью отвердевшей смоле Эд-20 с отвердителем ПЭПА в соотношении 20/1.

Как видно из рис. 1,в максимальная температура смолы в эксперименте достигает 26°C , при начальной температуре 21°C . Данное повышение температуры приводит к появлению минимума скорости звука в зависимости на рис. 1,б. Образование данного минимума в зависимости скорости звука качественно легко объясняется графиками, приведенными на рис. 1,г, из которых видно, что повышение температуры в эпоксидной смоле приводит к уменьшению скорости звука распространяющихся продольных акустических волн.

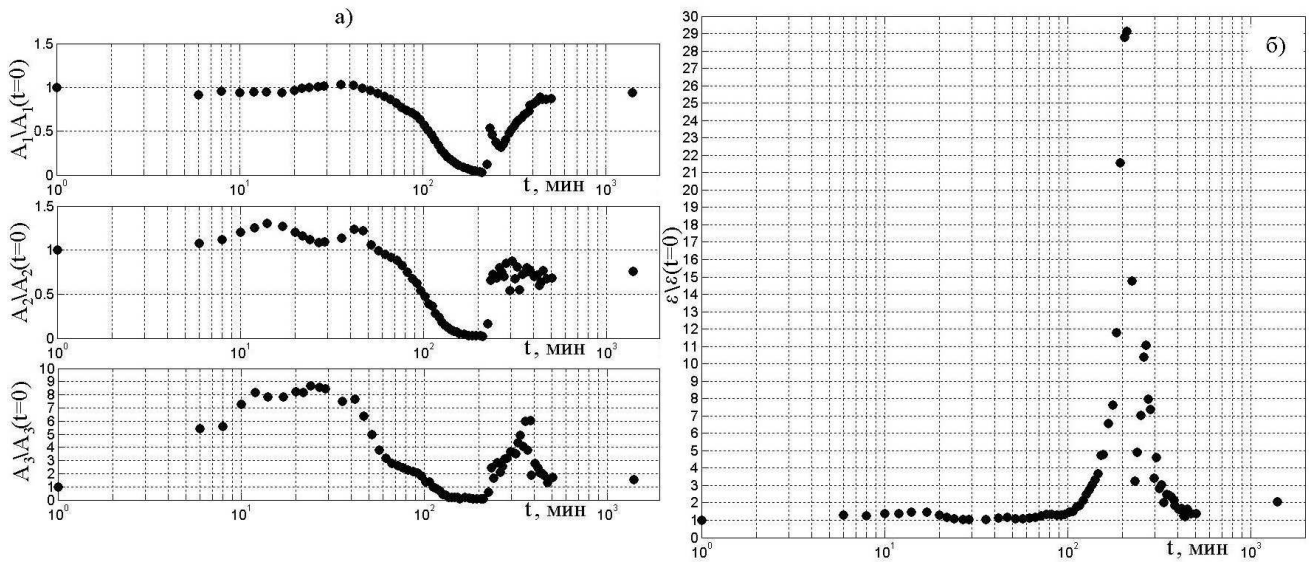


Рис. 2: *а* — Зависимости амплитуд первой, второй и третьей гармоник принятого акустического сигнала в зависимости от продолжительности эксперимента. *б* — Зависимость параметра квадратичной нелинейности эпоксидной смолы в зависимости от продолжительности эксперимента

На рис. 2,*а* изображены зависимости амплитуд первой, второй и третьей гармоник принятого акустического сигнала в зависимости от продолжительности эксперимента. Для удобства амплитуды гармоник на рисунке нормированы на амплитуду гармоник в начальный момент времени. Как видно из графиков, в процессе полимеризации в исследуемом компаунде резко возрастает третья гармоника сигнала, что, по-видимому, связано с проявлением кубической нелинейности в веществе. Также «аномально» возрастает и вторая гармоника сигнала.

На рис. 2,*б* приведена зависимость параметра квадратичной нелинейности эпоксидной смолы в зависимости от продолжительности эксперимента. Для удобства зависимость на рис. 2,*б* также нормирована на значение параметра квадратичной нелинейности в начальный момент измерений. Оценка абсолютного значения параметра квадратичной нелинейности производилась стандартным образом, например [6]. Измерялась амплитуда второй гармоники, значение которой можно представить следующим выражением:

$$A_2 = \frac{\varepsilon}{2} \left(\frac{A_{10}^2}{\rho_0 c^2} kx \right), \quad (1)$$

где A_{10} — амплитуда акустического давления первой гармоники на начальной апертуре излучателя; A_2 — амплитуда акустического давления второй гармоники;

ρ_0 — плотность среды, которая, практически, не менялась в ходе полимеризации; c — скорость звука, изменение которой учитывались; kx — волновое расстояние от начальной апертуры до точки измерения, которое в ходе эксперимента было постоянным. Оценка абсолютного значения ε_0 жидкого эпоксидного компаунда на основе смолы ЭД-20 составляет $\sim 2.9 \pm 0.3$ (в затвердевшем состоянии — 5.8 ± 0.4). Динамика относительного параметра квадратичной нелинейности $\varepsilon/\varepsilon_0$ (рис. 2,*б*) показывает, что начало процесса интенсивных структурных изменений можно диагностировать по акустическим измерениям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как и следовало ожидать, динамика нелинейных акустических параметров полимеризующегося компаунда оказалась весьма богатой. Особый интерес вызывает существенная немонотонность изменения параметра квадратичной нелинейности. Интерпретация подобного поведения нелинейных акустических параметров и их связь с динамикой структурных изменений будет являться предметом дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИПФ РАН.

[1] Ли Х., Невил К., Справочное руководство по эпоксидным смолам. Пер. с англ. / Под ред. Александрова Н. В. М.:

Энергия, 1973.

[2] Перепечко И. И. Акустические методы исследования по-

- лимеров. М.: Химия, 1973.
- [3] *Бартенев Г. М., Френкель С. Я.*, Физика полимеров. / Под ред. А. М. Ельяшкевича. Л.: Химия, 1990.
- [4] *Кондратьев А. И., Римлянд В. И., Казабрин А. В., Иванов В. И.* Акустический журнал. 1995. №3. С. 461.
- [5] *Римлянд В. И., Старикова В. Н., Баханцов А. В.* Изв. вузов. Физика. 2009. №5. С. 85.
- [6] *Зарембо Л. К., Красильников В. А.* Введение в нелинейную акустику. М.: Наука, 1966.

Experimental investigating on acoustic nonlinear parameters of epoxide compound during polymerization

M. S. Deryabin^{1,2,a}, D. A. Kasyanov^{1,b}, V. V. Kurin^{2,c}

¹*Institute of Applied Physics, Nizhny Novgorod, 603950, Russia*

²*Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, 600950, Russia*

E-mail: ^ammm1984@inbox.ru, ^bda_kasyanov@ipfran.ru, ^ckurin@rf.unn.ru

Subject of the article is experimental investigating on nonlinear acoustic characteristics of media situated near percolation threshold associated with change of structure. Epoxide compound during polymerization is presented as a model. Time dependencies of sound velocity, wave attenuation, amplitudes of first, second and third harmonics are experimentally investigating simultaneously. Time dynamics of acoustic harmonics arouse particular interest and show dependence of «nonlinear acoustic portrait» of polymerization process from stage of polymerization, i.e. from structure of substance changing. Some typical aspects can be noted in harmonics behavior of acoustic field propagating into a medium with structural changing under the law of polymerization. Initial stage of polymerization shows amplitudes of first and second harmonics don't change practically but amplitude of third harmonic increases noticeably. Second stage shows damping increases sharply and amplitudes of harmonics reduce considerably. Than damping becomes small and amplitudes of harmonics reach maximum values in a short time. Parameters of quadratic and cubic nonlinearity show extremum.

PACS: 43.25.+y

Keywords: nonlinearity parameter, percolation transition, polymerization.

Received 06 December 2017.

Сведения об авторах

1. Дерябин Михаил Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, зав. сектором; e-mail: mmm1984@inbox.ru.
 2. Касьянов Дмитрий Альбертович — докт. физ.-мат. наук, зав. отделом, доцент; e-mail: da_kasyanov@ipfran.ru.
 3. Курин Василий Викторович — ст. преподаватель; e-mail: kurin@rf.unn.ru.
-