

УДК 539.32:678.067

М. И. КУЛАК

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С ДИСПЕРСНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

(Представлено академиком АН БССР И. Н. Ермоленко)

Полимерные композиты с дисперсными наполнителями привлекают в настоящее время внимание. В практическом плане это связано с расширением выпуска изделий из композитных материалов с такого типа наполнителями. В теоретическом плане такие системы являются удобной модельной средой для описания эффективных характеристик материалов в рамках различных теоретических подходов, в том числе и методами теории перколяции. Первые работы в данном направлении [1, 2] были посвящены прямому статистическому моделированию распределения наполнителя и матрицы в материале. Далее в работе [2] методом конечных элементов определялись поля напряжений и деформаций, в результате усреднения которых и были получены эффективные характеристики. В работе [1] для достижения указанных целей использовались существенные модельные представления о геометрии элементарной ячейки материала. Необходимо также отметить эксперимент [3], поставленный специально для подтверждения перколяционного характера распределения наполнителя в материале и предпринятое там же описание эффективных свойств на основе теории самосогласованного поля и метода поэтапной квазигомогенизации.

Характерной особенностью всех перечисленных работ является то, что в них используются простые модельные представления о структуре материала и не рассматриваются систематическим образом закономерности структурообразования во всем диапазоне изменения концентрации наполнителя.

Взаимное распределение матрицы и наполнителя в композите удобно представить в виде фазовой диаграммы (рис. 1). Верхняя часть диаграммы отражает структурные состояния наполнителя, а нижняя — матрицы. Для обозначения параметров, характеризующих матрицу, используется индекс m , наполнитель — i .

При изменении объемной доли наполнителя v_i от 0 до 1 соответствующую ему часть фазовой диаграммы можно разделить на две области, обозначенные на рис. 1 соответственно p_i и k_i . Область p_i соответствует докри-

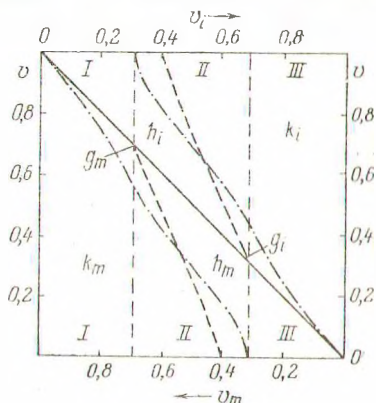


Рис. 1

тическим состояниям наполнителя в материале. Как показали физические эксперименты и математическое моделирование, при малых v_i часть наполнителя находится в виде отдельных частиц и часть его связана в малые агрегаты — кластеры [1—3]. По мере увеличения v_i возрастает объем кластеров и доля агрегированных в них частиц. При достижении v_i некоторого критического — порогового значения v_{ic} в материале образуется перколяционный кластер, охватывающий весь его объем, т. е. происходит геометрический фазовый переход. На фазовой диаграмме эта область обозначена k_i .

В нижней части диаграммы, отражающей топологические состояния матрицы, также имеются две аналогичных области p_m и k_m . Наличие области p_m у матрицы обусловлено тем, что по мере увеличения концентрации v_i в закритической области плотность кластера наполнителя растет, он поглощает более мелкие агрегаты и при некоторой концентрации v_{mc} происходит нарушение непрерывности матрицы как кластера, занимающего весь объем системы. Матрица в свою очередь разбивается на ряд агрегатов, имеющих определенное распределение по размерам и числу частиц.

Таким образом, всю диаграмму можно разделить на три сектора (I—III).

Положение границ между секторами определяется пороговыми значениями v_{ic} и v_{mc} , которые зависят от вида перколяционной задачи и типа кристаллической решетки, в узлах которой находятся частицы наполнителя и матрицы.

Все конкретные вычисления будут проделаны для простой кубической решетки в задаче узлов, для задачи связей они проводятся аналогично.

Рассмотрим более подробно процессы в докритической области (сектор I). Общее выражение для числа n_s агрегатов из s частиц на один узел решетки и средний радиус агрегата R_s были получены в [4] на основе склейлинга и имеют вид

$$n_s = s^{-\theta} \exp(-cs^\xi), \quad (1)$$

$$R_s = rs^\rho, \quad (2)$$

где θ , ξ , ρ — некритические индексы, r — радиус частицы, c — константа, определяемая из условия нормировки n_s на число частиц в системе N_i . Уравнение для c

$$v_i = \sum_s s^{1-\theta} \exp(-cs^\xi). \quad (3)$$

При определении параметров, характеризующих матрицу, необходимо учитывать, что при v_{mc} в композите образуется перколяционный кластер матрицы. Вероятность частице m принадлежать этому кластеру определяется функцией связности

$$Q_m = N_{km}/N_m = B|v_m - v_{mc}|^\beta, \quad (4)$$

где N_{km} — число частиц матрицы, принадлежащих перколяционному кластеру, $v_m = N_m/N$, β — критический индекс, B — постоянная определяемая из условия: при $N_m \rightarrow N$, $Q_m \rightarrow 1$ и $B = 1/|1 - v_{mc}|^\beta$. Перколяционные кластеры являются подклассом более общего класса фрактальных кластеров, для которых определяющим является выражение, связывающее радиус кластера R_{km} и число частиц в нем.

$$R_{km} = rN_{km}^{1/D}, \quad (5)$$

где D — фрактальная размерность кластера. Для перколяционного кластера известно выражение, связывающее D с критическими индексами:

$$D = d - \beta/\nu, \quad (6)$$

где d — размерность пространства, ν — критический индекс радиуса корреляции,

$$\xi \sim |v_m - v_{mc}|^{-\nu}. \quad (7)$$

По мере увеличения v_m растет радиус R_{lm} , предельным его значением является $R_d = rN^{1/d}$. При дальнейшем увеличении v_m и соответственно числа частиц в кластере для выполнения (5) должно измениться D , т. е. кластер уже не является перколяционным, но остается фрактальным. Для определения основного параметра, характеризующего такой кластер, — фрактальной размерности D необходимо рассмотреть совместно (4), (5) и (6). В результате получим

$$D = d(\ln N_m + \nu dB \ln |v_m - v_{mc}|) / (\ln N + d\nu \ln |v_m - v_{mc}|). \quad (8)$$

В закритической области (сектор II) в материале присутствуют перколяционные кластеры матрицы и наполнителя, а также более мелкие агрегаты и отдельные частицы. Объемная доля частиц, принадлежащих перколяционным кластерам, определяется функцией связности (4). Поскольку перколяционные кластеры являются «рыхлыми», то они поглощают часть частиц другой компоненты. С целью определения объемной доли таких частиц воспользуемся известной [5] формулой для средней массовой плотности вещества ρ в сферической части кластера радиусом R :

$$\rho(R) = \rho_0 (r/R)^{3-D}, \quad (9)$$

где ρ_0 — плотность материала кластера. Дефект массовой плотности, обусловленный «рыхлой» структурой кластера:

$$\Delta\rho = \rho_0 - \rho(R) = \rho_0 [1 - (r/R)^{3-D}]. \quad (10)$$

Объемная доля частиц, необходимых для ликвидации дефекта массовой плотности:

$$v_x = \Delta\rho v_{hi} / \rho(R) = v_{hi} [(R/r)^{D-3} - 1]. \quad (11)$$

На диаграмме (рис. 1) объемной доле v_x соответствуют области h_m .

Для описания закономерностей структурообразования в материале для сектора III в соотношениях (3) — (8) необходимо произвести замену индексов $i \leftrightarrow m$.

Представляет интерес проследить влияние микроструктурных особенностей композита на его макроскопические свойства. С этой целью рассмотрим упругие свойства и, в частности, эффективные упругие модули. Наиболее продуктивным является самосогласованный метод, предложенный Хашином [6]. Эффективный объемный модуль K и модуль сдвига G матрицы в предположении, что объемная доля наполнителя является малой:

$$K = K_m + \{(K_i - K_m)C / [1 + (K_i - K_m)(1 - C) / (K_m + 4G/3)]\}, \quad (12)$$

$$G = G_m + (G_i - G_m)C / [1 + (1 - C)(G_i - G_m)6 / (K_m + 2G_m) / 5G_m(3K_m + 4G_m)]. \quad (13)$$

В формулы (12) и (13) входят упругие характеристики компонентов K_i , K_m , G_i , G_m и параметр C , отражающий структуру материала. Он равен отношению радиуса включения a к радиусу области матрицы b , связанной с каждым отдельным включением:

$$C = (a/b)^3. \quad (14)$$

Если рассматривать в качестве включения агрегат из нескольких частиц, то появляется возможность, используя метод поэтапной квазигомогенизации, определить эффективные модули композита.

На первом этапе (сектор I) определяются эффективные модули агрегатов наполнителя с распределенными в них включениями частиц матрицы. Поскольку отношение объемной доли таких включений к объемной доле частиц наполнителя в пределах сектора I является малым, то в (14) им можно заменить отношение радиусов. На втором этапе квазигомогенизации определяются эффективные модули кластера матрицы с включениями, имеющими распределение по размерам, характерное для агрегатов наполнителя, но с определенными на первом этапе эффективными модулями. Структурный параметр C :

$$C = 1/v_{hm} \sum_s s^{3\rho} n_s. \quad (15)$$

Для сектора II характерна структура материала, представленная проникающими друг в друга перколяционными кластерами. Параметр C на первом этапе равен отношению объемных долей частиц. На втором этапе определяются эффективные модули кластера матрицы с включениями агрегатов наполнителя с эффективными характеристиками. Поскольку перколяционный кластер является более «рыхлым», чем фрактальный, то для вычисления C используется

$$C = N_{hm}^{(1-3/D)}. \quad (16)$$

Далее аналогичным образом определяются эффективные модули кластера наполнителя. Эффективные модули материала вычислялись по правилу смесей. Конечные выражения для эффективных модулей материала не приводятся ввиду их крайней громоздкости, все выкладки реализованы в виде программы ПЭВМ.

Результаты вычисления статического модуля упругости $E(v)$ для композита, в котором в качестве матрицы использовался полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), а наполнителя — активированный кальцит, приведены на рис. 2. Штриховыми линиями обозначены верхняя и нижняя границы эффективных модулей — вилка Хашина—Штрикмана [7]. Для вычислений использовались характеристики компонентов [3]: $E_m = 1,53 \cdot 10^4$ кгс/см², $\nu_m = 0,45$, $E_i = 26 \cdot 10^4$ кгс/см², $\nu_i = 0,27$. Модули K , G и E определялись по формулам $K = E/(3-6\nu)$, $G = E/(2+2\nu)$, $E = 9KG/(3K+G)$. Результаты вычислений модуля E в пределах доверительного интервала совпадают с полученными в [3] экспериментальными данными.

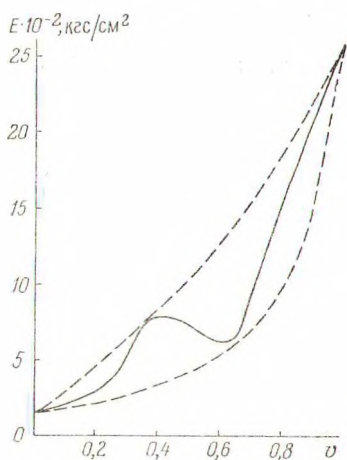


Рис. 2

Summary

The paper describes a general aggregation mechanism of the components of dispersion-hardened polymer composites, which can be used for statistical calculation of the elasticity moduli in such materials.

Литература

1. Новиков В. В. // ИФЖ. 1984. Т. 47, № 4. С. 617—624.
2. Ошмян В. Г. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289, № 1. С. 128—130.
3. Дзенис Ю. А. // Механика композитных материалов. 1986. № 1. С. 14—22.
4. Stauffer D. // Phys. Rep. 1979. Vol. 54, N 1. P. 1—74.
5. Смирнов Б. М. // УФН. 1987. Т. 152, вып. 1. С. 133—157.
6. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М., 1982.
7. Hashin Z., Shtrikman S. // J. Mech. Phys. Solids. 1963. Vol. 11. P. 127—140.