

УДК 541.64:539.3

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ
ДИСПЕРСНО НАПОЛНЕННОГО КОМПОЗИТА¹

© 1993 г. Н. Н. Кожина, В. Г. Ошмян

Институт химической физики Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 07.04.93 г.

Построена модель вязкоупрого поведения дисперсно наполненного полимера. Для решения задачи использованы приближения полидисперской структурной модели. Адгезионное взаимодействие моделируется введением между матрицей и наполнителем тонкой прослойки произвольной жесткости. Рассчитанные концентрационные зависимости релаксационных и динамических модулей возрастают при идеальной адгезионной связи и убывают при ее отсутствии. Выявлено существование в композите дополнительных по сравнению с матрицей релаксационных процессов. По мере увеличения степени наполнения наблюдается частотный сдвиг положения максимума тангенса угла потерь. Величина и направление сдвига соответствуют наблюдаемому экспериментально изменению температуры стеклования композитов.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение дисперсно наполненных композитов в качестве элементов конструкций обосновывает необходимость изучения влияния на их механические свойства структуры материалов, степени связанности компонент, деформируемости и прочности составляющих и ряда других факторов. Для полимерных матриц характерна зависимость процессов деформирования от скорости и времени, не отражаемая уравнениями теории упругости. Соответственно в композитах, создаваемых на основе полимерных матриц, проявляются эффекты, присущие вязкоупругим средам: ползучесть, релаксация напряжений, сдвиг фаз между деформациями и напряжениями при динамических испытаниях. Сформулированные причины обуславливают целесообразность теоретического анализа вязкоупрого поведения дисперсно наполненного композита. В данной работе показано, что объяснение отмеченного эффекта возможно без привлечения допущений об изменениях свойств матрицы [1].

ТЕОРИЯ

В качестве структурных предпосылок в работе использована полидисперская модель среды [2], предполагающая, что включения имеют сферическую форму и расположены в матрице таким образом, что их сферические оболочки радиусов c , пропорциональных радиусам a частиц

$$a/c = \alpha^{1/3}, \quad (1)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-03-18605).

не пересекаются или имеют только общие граничные точки (рис. 1, α – объемная степень наполнения).

Предположение о линейности поля смещений на внешних границах составных сфер при макрооднородном нагружении обеспечивает равенство напряжений в подобно расположенных внутренних точках ячеек. Построенная таким образом модель дает возможность описания механического поведения всей среды рассмотрением одной составной сферы (рис. 2). На внешней границе ячейки $\Gamma = \{r = c\}$ значения смещений определяются тензором макродеформаций $\langle \epsilon_{ij} \rangle$:

$$u_i|_\Gamma = \langle \epsilon_{ij} \rangle x_j. \quad (2)$$

Введение тонкого межфазного слоя внутреннего радиуса a и внешнего радиуса $b < c$ позволяет варьировать адгезионное взаимодействие между

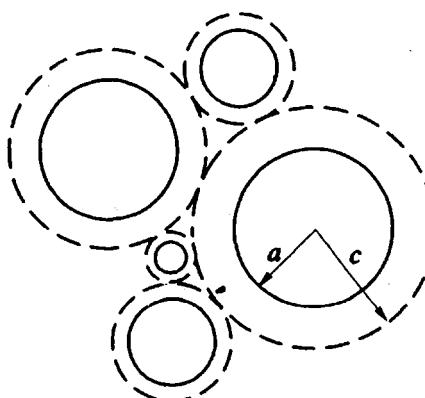


Рис. 1. Полидисперская модель среды со сферическими включениями.

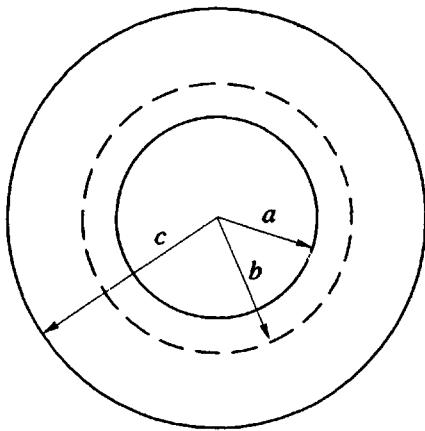


Рис. 2. Элементарная структурная ячейка по лидисперской модели.

включением и матрицей. Идеальная связь реализуется при равенстве механических параметров слоя соответствующим параметрам матрицы либо включения; слабая адгезия моделируется малыми значениями жесткостей. На межфазных границах выполняются условия непрерывности смещений:

$$u_r^{(f)}|_{r=a} = u_r^{(i)}|_{r=a}, \quad u_r^{(i)}|_{r=b} = u_r^{(m)}|_{r=b}, \quad (3)$$

$$u_\theta^{(f)}|_{r=a} = u_\theta^{(i)}|_{r=a}, \quad u_\theta^{(i)}|_{r=b} = u_\theta^{(m)}|_{r=b},$$

нормальной и касательных компонент напряжений:

$$\sigma_{rr}^{(f)}|_{r=a} = \sigma_{rr}^{(i)}|_{r=a}, \quad \sigma_{rr}^{(i)}|_{r=b} = \sigma_{rr}^{(m)}|_{r=b},$$

$$\sigma_{r\theta}^{(f)}|_{r=a} = \sigma_{r\theta}^{(i)}|_{r=a}, \quad \sigma_{r\theta}^{(i)}|_{r=b} = \sigma_{r\theta}^{(m)}|_{r=b}, \quad (4)$$

$$\sigma_{r\varphi}^{(f)}|_{r=a} = \sigma_{r\varphi}^{(i)}|_{r=a}, \quad \sigma_{r\varphi}^{(i)}|_{r=b} = \sigma_{r\varphi}^{(m)}|_{r=b},$$

где индексы f , i , m означают принадлежность точки включению, промежуточному слою или матрице соответственно.

Включения предполагаются недеформируемые или упругими. Матрица считается линейно вязкоупругой, описываемой определяющими соотношениями наследственной теорией вязкоупругости [3], с постоянным модулем K_m объемной деформации и релаксационным модулем сдвига $\mu_m(t)$, описываемым некоторым спектром времен релаксаций $\hat{\mu}(\tau)$:

$$\mu(t) = \mu_0 + \int_0^\infty \hat{\mu}(\tau) e^{-\nu\tau} d\tau. \quad (5)$$

Жесткость промежуточного слоя выбирается пропорциональной соответствующей жесткости матрицы:

$$K_i = \beta K_m, \quad \mu_i(t) = \beta \mu_m(t). \quad (6)$$

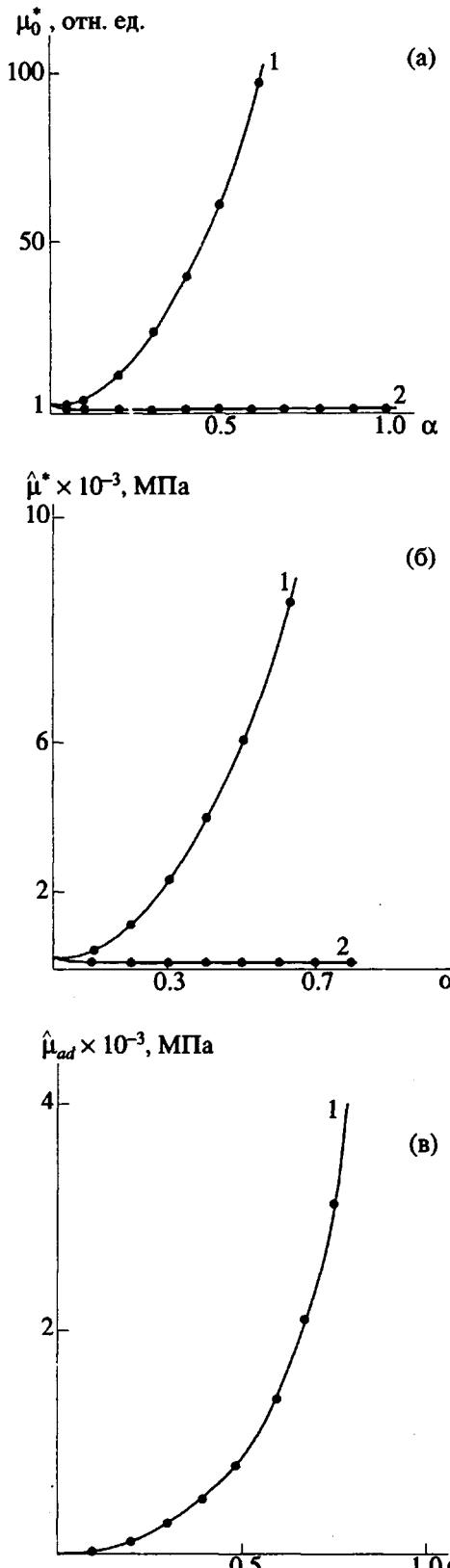


Рис. 3. Зависимость упругой (а), вязкой (б) и дополнительной (в) компонент релаксационного модуля сдвига композита от объемной степени наполнения. 1 – идеальная адгезионная связь, 2 – отсутствие адгезионной связи.

Равенство коэффициента пропорциональности β единице моделирует сильную адгезионную связь, близость β нулю – слабую.

Упруговязкоупругая аналогия позволяет на основе заданных функций релаксации вязкоупругих компонент рассчитать функции релаксации композита при сильной и слабой адгезии. В статье проведен анализ для случая, когда спектр времен релаксации (5) состоит из трех линий:

$$\hat{\mu}(\tau) = \sum_{i=1}^3 \hat{\mu}_i \delta(\tau - \tau_i). \quad (7)$$

Это ограничение является чисто техническим и при необходимости может быть снято. Для четкой иллюстрации эффектов, обусловленных "композитной" спецификой, в статье приводятся данные, полученные в предположении о единственном времени релаксации

$$\mu(t) = \mu_0 + \hat{\mu} \exp(-t/\tau). \quad (8)$$

Преобразование Лапласа по времени сводит вязкоупругую задачу к упругой с жесткостью, зависящей от параметра преобразования s .

Поле смещений в упругой сферической оболочке может быть описано формулами

$$u_r = (A_1 r + A_2 r^3 + A_3 r^{-2} + A_4 r^{-4}) \times (2 \cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta), \\ u_\theta = (-3A_1 r + \frac{4v-7}{2v} A_2 r^3 + \frac{2v-1}{5-4v} A_3 r^{-2} + 2A_4 r^{-4}) \sin \vartheta \cos \vartheta, \quad u_\phi = 0; \quad (9)$$

$$u_r = V_1 r + V_2 r^{-2}, u_\theta = u_\phi = 0 \quad (10)$$

в случае сдвиговой: $\langle \varepsilon_{11} \rangle = 2\gamma$, $\langle \varepsilon_{22} \rangle = \langle \varepsilon_{33} \rangle = -\gamma$, $\langle \varepsilon_{ij} \rangle = 0$, $i \neq j$, и всесторонней: $\langle \varepsilon_{ij} \rangle = \epsilon \delta_{ij}$ макродеформации соответственно.

Значения эффективных объемного K^* и сдвигового μ^* модулей вычисляются через коэффициенты A_i , V_i для матричной оболочки:

$$K^* = \frac{E}{(1+v)(1-2v)} [(1+v)V_1'' - 2(1-2v)V_2''], \quad (11)$$

$$\mu^* = \frac{E}{2(1+v)} \left(A_1'' + \frac{7}{10v} A_2'' + \frac{2(5v-7)}{5(5-4v)} A_3'' \right),$$

где E , v – модуль Юнга и коэффициент Пуассона матрицы (решение упругой задачи можно найти в работе [2]). Константы $A_1'', A_2'', A_3'', V_1'', V_2''$ вычисляются из граничных условий (2) – (4) и сложным образом зависят от всех входящих в них параметров. В вязкоупругом случае сложность усугубляется зависимостью жесткости матрицы и межфазного слоя от параметра s , однако рациональ-

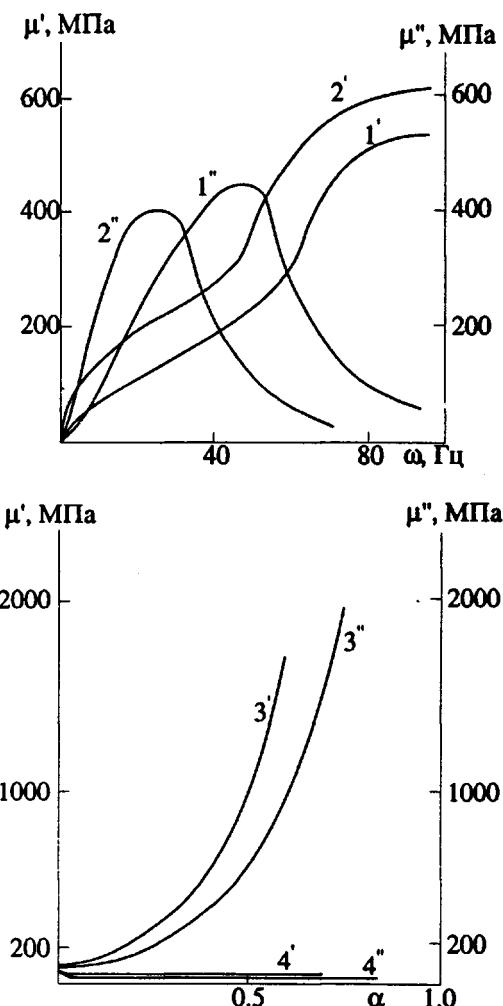


Рис. 4. Зависимость действительной μ' ($1' - 4'$) и минимум μ'' ($1'' - 4''$) частей динамического модуля сдвига композита от частоты ω ($1', 1'', 2', 2''$) при идеальной адгезионной связи и от объемной степени наполнения α ($3', 3'', 4', 4''$). $\alpha = 0.02$ ($1', 1''$) и 0.1 ($2', 2''$); $3', 3''$ – идеальная адгезионная связь; $4', 4''$ – слабая адгезионная связь.

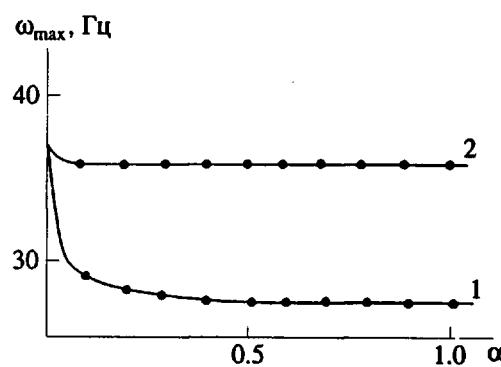


Рис. 5. Зависимость частоты ω_{max} , соответствующей максимальному значению тангенса угла потерь композита $\tan \delta^*$. 1 – идеальная адгезионная связь; 2 – слабая адгезионная связь.

ный вид решения позволяет аналитически рассчитать релаксационные модули композита.

Важно отметить, что, несмотря на то что всесторонняя деформация всех фаз является упругой, эффективный объемный модуль композита зависит от времени в силу неоднородности деформирования компонент и, следовательно, наличия локальных сдвиговых деформаций. Для идеальной адгезионной связи эта зависимость имеет вид

$$K^*(t) = \frac{3K + 4\alpha\mu_0}{1 - \alpha} + \frac{4\alpha}{1 - \alpha}\hat{\mu}e^{-\nu t}. \quad (12)$$

Из-за громоздкости формул приведение других аналитических выражений теряет смысл. В случае слабой адгезии в релаксационном спектре объемного модуля появляются дополнительные времена, отличные от времен релаксации матрицы. В спектрах деформации сдвига соответствующие слагаемые присутствуют как в случае идеальной адгезионной связи, так и при ее отсутствии.

На основе известных значений определяющих соотношений матрицы рассчитывали релаксационные модули композита в зависимости от степени наполнения при хорошей и плохой адгезионной связи. Оказалось, что, как и в упругом случае [4], вязкоупругие модули растут с наполнением при идеальной адгезии и уменьшаются при ее отсутствии. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости упругих μ_0^* (рис. 3а) и вязких $\hat{\mu}^*$, $\hat{\mu}_{ad}$ (рис. 3б, 3в) компонент модулей сдвига, рассчитанные в предположениях о сильной (кривые 1) и слабой (кривые 2) адгезионной связи. μ^* , $\hat{\mu}_{ad}$ – коэффициенты при $\exp(-t/\tau)$, соответствующие времени релаксации матрицы и свойственному композиту дополнительному слагаемому спектра. При отсутствии адгезии значения $\hat{\mu}_{ad}$ оказываются малыми.

На рис. 4 приведены частотные и концентрационные зависимости вещественной μ' и мнимой μ'' компонент динамических модулей композитов. Характер кривых 3', 3'', 4', 4'' отражает отмеченную для релаксационных модулей закономерность: возрастание при идеальной адгезии и убывание при ее отсутствии.

Наличие горизонтального сдвига частотной зависимости модуля потерь обусловлено развитием дополнительной релаксационной моды. На рис. 5 представлены зависимости частот ω_{max} , соответствующих положению максимума тангенса угла потерь $\tan \delta = \mu''/\mu'$, от объемной степени наполнения α . При идеальной адгезии ω_{max} резко уменьшается до $\alpha \approx 5$ об. % и затем практически не изменяется. При плохой адгезии модель предсказывает незначительное смещение максимума. Согласно принципу температурно-временной суперпозиции, смещение релаксационного перехода по температурной шкале происходит в сторону более высоких температур. Это явление наблюдается экспериментально при динамических испытаниях композитов с наполнением порядка 5 - 10 об. %: в некоторых композитных системах действительно происходит увеличение температуры стеклования. Как показывает приведенный анализ, возможным объяснением может являться факт развития дополнительных релаксационных процессов с введением в полимерную матрицу жесткого наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Мир, 1979.
2. Hashin Z. // Appl. Mech. 1962. V. 29. P. 198.
3. Кристенсен Р. Введение в теорию вязкоупругости. М.: Мир, 1974.
4. Куняянц Н.Н., Ошмян В.Г., Ляпунова М.Ю., Шаулов А.Ю. // Механика композит. матер. 1986. № 2. С. 231.

A Mathematical Model of Viscoelastic Properties of Particle Composite

N. N. Kozhina and V. G. Oshmyan

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – A model of viscoelastic behavior of particle polymer composite was developed based on the approximations of the polydisperse structural model. Adhesion interaction was modeled by introducing a thin interlayer of an arbitrary rigidity between the matrix and filler particles. For ideal adhesion, the calculated concentration dependences of relaxation and dynamic moduli were found to increase. In contrast, in the absence of adhesion, these dependences decrease. It was shown that the particle composites studied are characterized by additional relaxation processes that do not occur in the matrix in the absence of filler. As the content of the filler increases, the maximum of the loss tangent shifts along the frequency axis. The displacement and direction of this shift are related to the changes in the experimental values of the glass transition temperatures of the composites studied.