

УДК 541.64:539.3

## ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССАХ ФОРМОВАНИЯ

© 1996 г. А. В. Мотавкин, Е. М. Покровский

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 30.05.95 г.

Ориентационное упорядочение структуры полимерных композитов рассматривается как комбинация ориентации (в общем случае двухосной) полимерной матрицы и ориентации содержащихся в ней анизометрических частиц. Такая комбинация позволяет многократно увеличить эффект самоармирования композитов в процессах их твердофазного формования. В качестве макроскопического параметра порядка использован бесследовый тензор двухосной ориентации, равновесное значение которого соответствует минимуму свободной энергии системы. Кинетические уравнения для этого тензора получены из разложения частично ориентированной структуры на беспорядочную и ориентированную таким образом, что вероятности их обнаружения в композите определяются соответствующими скалярными параметрами тензора ориентации. Ориентация анизометрических частиц определена из условия кинематической связи их движения с полимерной матрицей. Отмечены две возможности ориентации анизометрических частиц – вдоль потока и в перпендикулярном направлении, в зависимости от характера поля скоростей. Приведено сопоставление теоретических и экспериментальных значений параметров ориентации анизометрических частиц при различных схемах формования.

### ВВЕДЕНИЕ

Возможность перехода полимерных систем при определенных условиях в ориентированное состояние является основой создания высокопрочных материалов. Однако сами эти условия противоречивы. С одной стороны, необходимо увеличить тепловую подвижность ориентируемых элементов структуры и время такого перехода, чтобы успел завершиться процесс их ориентации в направлении внешнего силового поля. С другой стороны, необходимо зафиксировать новоорганизованную структуру и предотвратить обратный переход в разориентированное состояние. Для этого требуется понизить тепловую подвижность и уменьшить время процесса.

Необходимый компромисс достигается в наибольшей степени, если процесс формования проводить в твердом состоянии. Одновременно с формированием анизотропной структуры материала ему придается и требуемая геометрическая форма [1]. В этих процессах относительно невысокая тепловая подвижность (процесс ведется ниже температуры плавления для кристаллических полимеров и температуры стеклования – для аморфных) компенсируется достаточно высокими механическими напряжениями, которые, однако, остаются ниже соответствующих разрушающих значений, и дополнительным притоком тепла при диссипации механической энергии деформирования. Изменяя условия формования, можно создавать ориентацию не только в одном,

но и в нескольких направлениях, согласуя их в каждой точке формируемой среды с направлением действующих эксплуатационных нагрузок.

Возможности использования ориентационных явлений как эффекта самоармирования многократно увеличиваются, если процессу твердофазного формования подвергать полимерные композиты, в которых полимерные матрицы содержат высокопрочные анизометрические частицы. В этом случае ориентация матричного материала сочетается с ориентацией анизометрических частиц, так как в процессе формования их движение кинематически связано с движением матричного материала. Направление ориентации анизометрических частиц зависит от поля скоростей и совпадает либо с направлением траектории движения материальных частиц матрицы, либо происходит в перпендикулярном направлении. Условия совместного движения матрицы и анизометрических частиц сложны. В зависимости от объемной концентрации частиц и их анизометричности они могут представлять собой не отдельные, не связанные между собой частицы, находящиеся в объеме матрицы, а образовывать упруго-деформированный каркас, в котором частицы объединены силами трения [2]. Тогда может происходить расслоение среды (композита), представляющее собой фильтрацию полимерной матрицы сквозь этот каркас при низкой вязкости полимера. В другом крайнем случае, при высокой вязкости матрицы и низкой прочности сцепления по

границе раздела фаз, возможно даже выдавливание анизометричных частиц из полимерной матрицы.

Анализ ориентационного упорядочения композитов в указанных процессах затруднен также сложным механизмом ориентации структурных элементов исходного матричного материала [3, 4]. В частности, для кристаллических полимеров в процессе их ориентации и рекристаллизации может происходить уменьшение степени кристалличности [4], а при высоких гидростатических давлениях ( $p > 4$  Кбар) оказывается термодинамически устойчивой однородная однонаправленная структура, состоящая из кристаллитов с выпрямленными цепями [3], из-за большей упаковки, а следовательно, и меньшего свободного объема такой структуры. При этом, однако, отсутствует какое-либо приоритетное направление, в котором должна происходить такая ориентация.

Поэтому в проводимом анализе интегрально учитывали только основные факторы, влияющие на ориентационное упорядочение полимерных композитов. Цель настоящей работы – установление связи гидродинамических и кинематических характеристик процесса твердофазного формования с параметрами анизотропии образующейся структуры композита как комбинации анизотропии матрицы и ориентации анизометричных частиц.

#### *Ориентационное упорядочение матрицы. Равновесное состояние*

Полимерные матрицы являются сложными структурными образованиями, в которых в результате действия внешнего силового поля в процесс ориентации последовательно вовлекаются структурные элементы различного уровня их организации.

Практически невозможно построить теоретическую модель, учитывающую все детали данного процесса. Поэтому более плодотворным является подход [5], который связывает характеристики (параметры) внутримолекулярного поля, являющегося результатом наложения внешнего силового поля, и поля, обусловленного ориентацией усредненных кинетических структурных единиц, с макроскопической (интегральной) ориентацией всей системы. Определенные таким образом параметры внутримолекулярного поля фактически учитывают суммарно все внутренние движения системы, не выделяя отдельные стадии указанного процесса. Это особенно важно в тех случаях, когда энергетические вклады различных стадий могут взаимно компенсироваться. При этом по существу становится безразличным, что принимать за исходный кинетический структур-

ный элемент, ответственный за ориентацию системы в целом.

Исходя из удобства дальнейших рассуждений и физики процесса, для определенности будем считать такую обобщенную кинетическую структуру элементарной структурной единицей [5]. Ориентация элементарной структурной единицы в пространстве задается симметричным бесследовым тензором

$$\omega_{ij} = \frac{3}{2} \left( v_i v_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (1)$$

где  $v$  – единичный вектор вдоль оси структурной единицы,  $\delta_{ij}$  – единичный тензор.

Макроскопический параметр порядка  $\eta_{ij} = \langle \omega_{ij} \rangle$  является усреднением тензора  $\omega_{ij}$  по малому, но представительному объему матрицы. Наиболее типичной ситуацией в твердофазных процессах формования является такая, при которой одна координата, ограничивающая область формования, намного меньше двух других. В этих условиях представляет интерес рассмотрение возможности возникновения двухосной ориентации в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Используя идею [6] разложения частично ориентированной в двух направлениях структуры в виде комбинации трех структур: полностью беспорядочной, строго ориентированной в направлении  $n$  с вероятностью  $\eta_1$  и строго ориентированной в направлении  $t$  с вероятностью  $\eta_2$ , можно представить тензор макроскопической ориентации  $\eta_{ij}$  в виде

$$\eta_{ij} = \frac{3}{2} \left[ \eta_1 n_i n_j + \eta_2 t_i t_j - \frac{1}{3} (\eta_1 + \eta_2) \delta_{ij} \right] \quad (2)$$

Здесь  $\eta_1 = 2\langle(nv)^2\rangle + \langle(tv)^2\rangle - 1$ ,  $\eta_2 = 2\langle(tv)^2\rangle + \langle(nv)^2\rangle - 1$  и  $n_i t_i = 0$ .  $n = (1, 0, 0)$  и  $t = (0, 1, 0)$ .

В частном случае одноосной ориентации  $\eta_1 = \eta$ ,  $\eta_2 = 0$  и

$$\eta_{ij} = \frac{3}{2} \eta \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (3)$$

где  $\eta = \frac{3}{2} \langle(nv)^2\rangle - \frac{1}{2}$  соответствует степени или фактору ориентации [7]. Величине  $\eta = 1$  соответствует полная ориентация в направлении  $n$ , при этом  $\eta_{11} = \eta = 1$ , в перпендикулярном направлении  $\eta_{22} = \eta_{33} = -1/2$ . В отсутствие ориентации  $\eta = 0$  и  $\eta_{ij} = 0$  ( $i \neq j$ ).

Статистическая термодинамика ориентируемых в двух направлениях полимерной матрицы может быть построена, исходя из представлений теории молекулярного поля, как это сделано в работе [5]. Предполагая, что ориентирующее воздействие, оказываемое на элементарную структурную единицу, аддитивно зависит от механиче-

ских напряжений  $\sigma_{ij}$  и уже достигнутой степени ориентации  $\eta_{ij}$ , можно ввести "эффективное поле"

$$H_{ij} = \mu\eta_{ij} + \gamma\sigma_{ij} \quad (4)$$

( $\mu$  и  $\gamma$  – скалярные параметры, являющиеся константами полимера).

Определим свободную энергию системы при двухосной ориентации  $F = U - TS$ , где  $S$  – энтропия системы,  $T$  – температура в энергетических единицах, а  $U$  – плотность внутренней макроскопической энергии системы, которую можно определить, полагая  $H_{ij} = \frac{1}{n}\partial U/\partial\eta_{ij}$ , как в работе [5],

$$U = -n\left(\frac{1}{2}\mu\eta_{ij}^2 + \gamma\sigma_{ij}\eta_{ij}\right)$$

Здесь  $n$  – концентрация элементарных структурных единиц. Тогда,

$$F = n\left(\frac{1}{2}\mu\eta_{ij}^2 + \frac{1}{2}\gamma\sigma_{kk} - T\ln z_0\right),$$

где

$$z_0 = \int e^{\omega_{ij}H_{ij}/T} d^3v \quad (5)$$

Представим напряженное состояние при двухосной ориентации в виде

$$\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + \sigma_1 n_i n_j + \sigma_2 t_i t_j \quad (6)$$

Анализ показал, что, как и следовало ожидать, гидростатическое давление  $P$  не оказывает влияния на вероятность принять ту или иную ориентацию структурной единицей, что не противоречит наблюдаемым фактам, если  $P$  не достигает сверхвысоких значений.

Соответствующие компоненты тензора  $\eta_{ij}$ , определяемые в рассматриваемом случае полностью двумя скалярными параметрами  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , будут иметь значения

$$\begin{aligned} \eta_{11} &= \frac{3}{2}\left[\eta_1 - \frac{1}{3}(\eta_1 + \eta_2)\right] \\ \eta_{22} &= \frac{3}{2}\left[\eta_2 - \frac{1}{3}(\eta_1 + \eta_2)\right], \quad \eta_{33} = -\frac{1}{2}(\eta_1 + \eta_2) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\eta_{12} = \eta_{13} = \eta_{23} = \eta_{21} = \eta_{31} = \eta_{32} = 0$$

Подставляя выражения (6) и (7) в формулу (5), после некоторых преобразований найдем приближенное значение свободной энергии для двухосной ориентации

$$\begin{aligned} F \approx n &\left\{ \frac{1}{2}\mu\eta_{ij}^2 + \frac{1}{2}\gamma\sigma_{kk} - T\left[-\ln 2 - \frac{3}{4T}\mu(\eta_1 + \eta_2) + \right. \right. \\ &\left. \left. + \ln(e^{\zeta_2}R(\zeta_1 - \zeta_2) + R(\zeta_1))\right]\right\} \end{aligned} \quad (8)$$

Равновесное состояние соответствует минимуму свободной энергии. Отсюда равновесные значения скалярных параметров  $\eta_1^\infty$  и  $\eta_2^\infty$  получаем из системы уравнений

$$\frac{\partial F}{\partial\eta_i} = 0, \quad i=1, 2 \quad (9)$$

решая которую найдем,

$$\begin{cases} \eta_1^\infty = 2A_1(\zeta_1, \zeta_2) - A_2(\zeta_1, \zeta_2) \\ \eta_2^\infty = -2A_2(\zeta_1, \zeta_2) + A_1(\zeta_1, \zeta_2) + 1, \end{cases} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} A_1(\zeta_1, \zeta_2) &= \frac{R'_{\zeta_1}(\zeta_1 - \zeta_2) + e^{-\zeta_2}R'_{\zeta_1}(\zeta_1)}{R(\zeta_1 - \zeta_2) + e^{-\zeta_2}R(\zeta_1)}, \\ A_2(\zeta_1, \zeta_2) &= \frac{\left|R'_{\zeta_2}(\zeta_1 - \zeta_2)\right| + e^{-\zeta_2}R(\zeta_1)}{R(\zeta_1 - \zeta_2) + e^{-\zeta_2}R(\zeta_1)}, \end{aligned}$$

$\zeta_1$ ,  $\zeta_2$  и  $R(\zeta)$  определяются выражениями

$$\begin{aligned} \zeta_1 &= \frac{3}{2T}\left(\frac{3}{2}\mu\eta_1 + \gamma\sigma_1\right), \\ \zeta_2 &= \frac{3}{2T}\left(\frac{3}{2}\mu\eta_2 + \gamma\sigma_2\right) \text{ и } R(\zeta) = \int_0^1 e^{\zeta x^2} dx \end{aligned} \quad (11)$$

Уравнения (10) в совокупности с соотношениями (11) представляют собой систему четырех трансцендентных уравнений, которые через параметры  $\zeta_1$  и  $\zeta_2$  определяют зависимости  $\eta_1^\infty(T, \sigma_1, \sigma_2)$  и  $\eta_2^\infty(T, \sigma_1, \sigma_2)$ . Термодинамически устойчивые участки этих зависимостей находятся из абсолютно го минимума свободной энергии  $F(T, \sigma_1, \sigma_2)$  после подстановки в выражение (8)  $\eta_1^\infty$  и  $\eta_2^\infty$ .

Рассмотрим одноосную ориентацию в направлении  $\mathbf{n}$ . В этом случае следует положить  $\sigma_2 = 0$ ,  $\eta_2 = 0$ . Тогда  $\zeta_2 = 0$ , и из системы уравнений (10) получим

$$\begin{aligned} \eta_1^\infty &= 2A_1(\zeta_1, 0) - A_2(\zeta_1, 0) = \frac{3}{2}\left(\frac{R'_{\zeta_1}(\zeta_1)}{R(\zeta_1)} - \frac{1}{3}\right) \\ \text{и } \zeta_1 &= \frac{3}{2T}\left(\frac{3}{2}\mu\eta_1^\infty + \gamma\sigma_1\right) \end{aligned} \quad (12)$$

Выражения (12) соответствуют результатам для одноосной ориентации, как это описано в работе [5], где также приведен подробный анализ полученного решения.

Если рассматривать одноосную ориентацию в направлении  $\mathbf{t}$ , то следует положить  $\sigma_1 = 0$ ,  $\eta_1 = 0$

и соответственно  $\zeta_1 = 0$ . Из уравнений (10) при этом получим

$$\eta_2^\infty = \frac{\left| R'_{\zeta_2}(-\zeta_2) \right| + \frac{1}{3} e^{-\zeta_2}}{R(-\zeta_2) + e^{-\zeta_2}} + 2 \frac{\left| R'_{\zeta_2}(-\zeta_2) \right|}{R(-\zeta_2)} - 1 \quad (13)$$

Этот результат не соответствует выражению (12), хотя в принципе безразлично, в каком направлении,  $\mathbf{n}$  или  $\mathbf{t}$ , происходит одноосная ориентация. Это объясняется приближенной оценкой величины свободной энергии  $F$  в выражении (8). Заметим, что исходя из принятых допущений, соотношение (13) стремится к точному при  $\zeta_2 \rightarrow 0$ .

Для другого предельного случая, когда  $\zeta_2 \rightarrow \zeta_1$  (что соответствует равноосной двухосной ориентации вдоль осей  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{t}$ ),  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$  и  $\eta_1^\infty = \eta_2^\infty = \eta^\infty$ . Тогда также можно получить точные решения, которые имеют вид

$$\eta^\infty = \frac{3}{2} \left[ \frac{R'_0(\zeta)}{R_0(\zeta)} + \frac{1}{3} \right], \quad \zeta = \frac{3}{2T} \left( \frac{3}{2} \mu \eta^\infty + \gamma \sigma \right), \quad (14)$$

где функция  $R_0(\zeta) = \int_0^1 e^{-\zeta x^2} dx$  может быть выражена через интеграл вероятности  $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ :

$$R_0(\zeta) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{\sqrt{\zeta}} \text{erf}(\sqrt{\zeta}),$$

$$R'_0(\zeta) = -\frac{\pi}{4} \sqrt{\zeta} \text{erf}(\sqrt{\zeta}) + \frac{1}{\sqrt{\zeta}} e^{-\zeta}$$

Для равноосной двухосной ориентации  $\eta_{11}^\infty = \eta_{22}^\infty = \frac{1}{2} \eta_1^\infty$  и для любого направления  $\mathbf{v}$  в плоскости  $x_1-x_2$   $(\eta_{ij}^\infty)^{vv} = \eta_{ij}^\infty v_i v_j = \frac{1}{2} \eta_1^\infty$ , т.е. все направления в этой плоскости эквивалентны, возникает плоскость изотропии (трансверсальная изотропность). Таким образом, зная точное решение (10) в предельных случаях  $\zeta_2 \rightarrow 0$  и  $\zeta_2 \rightarrow \zeta_1$ , можно оценить погрешность при промежуточных значениях  $\zeta_2$ .

#### Кинетика ориентационного упорядочения

Наиболее просто кинетические уравнения для тензора  $\eta_{ij}$  при двухосной ориентации могут быть построены, если использовать скалярные параметры  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и уже упоминавшуюся идею о разложении частично ориентированной в двух направлениях структуры на три составляющие – две строго упорядоченные в направлениях  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{t}$  и одна полностью неупорядоченная. Вероятности обна-

ружить эти структуры равны соответственно  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  и  $1 - \eta_1 - \eta_2$ .

Рассмотрим кинетику ориентационного упорядочения в направлении  $\mathbf{n}$  первой структуры. Пусть в некоторый момент времени  $t$  вероятность обнаружить данную структуру равна  $\eta_{1,t}$ . Тогда для момента  $t + \Delta t$  можно написать равенство

$$\eta_{1,t+\Delta t} = \eta_{1,t} + P(\eta_{ij,t} = 0)P(\Delta\eta_{1,t} | \eta_{ij,t} = 0), \quad (15)$$

в котором  $P(\eta_{ij,t} = 0)$  означает вероятность обнаружить в момент времени  $t$  полностью неориентированную структуру, а  $P(\Delta\eta_{1,t} | \eta_{ij,t} = 0)$  – условная вероятность того, что в этой неориентированной структуре может появиться структура, ориентированная в направлении  $\mathbf{n}$  с вероятностью  $\Delta\eta_{1,t}$ . Это равенство естественным образом вытекает из указанного разложения структуры, согласно которому дополнительная ориентация в момент времени  $t$  за отрезок  $\Delta t$  может произойти только за счет неориентированной структуры. Очевидно, что

$$P(\eta_{ij,t} = 0) = 1 - \eta_{1,t} - \eta_{2,t}, \quad (16)$$

а

$$P(\Delta\eta_{1,t} | \eta_{ij,t} = 0) = (\eta_1^\infty - \eta_{1,t}) \frac{\Delta t}{\tau_1} \quad (17)$$

В равенстве (17)  $\tau_1$  – время перехода системы из неориентированного в равновесное ориентированное состояние (вероятность его равна  $\eta_1^\infty$ ), которое определяется выражением (10). Следовательно,  $\eta_1^\infty - \eta_{1,t}$  – есть та вероятность, с которой может возникнуть ориентированная структура в матрице, имеющей уже ориентацию  $\eta_{1,t}$ , за то же время  $\tau_1$ , так как ориентация все время проходит в беспорядочной составляющей структуры. Поэтому за время  $\Delta t$  соответствующая вероятность  $\Delta\eta_{1,t}$  пропорциональна  $\Delta t/\tau_1$ ; время релаксации  $\tau_1$  в общем случае зависит от  $T$ . Таким образом, из формулы (15) с учетом соотношений (16) и (17), переходя к пределу при  $\Delta t \rightarrow 0$ , имеем

$$\frac{d\eta_{1,t}}{dt} = \frac{1}{\tau_1} (1 - \eta_{1,t} - \eta_{2,t})(\eta_1^\infty - \eta_{1,t})$$

Аналогичное уравнение получим и для направления  $\mathbf{t}$ . В результате кинетика тензора ориентации при двухосной ориентации определяется из решения системы двух дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{d\eta_{1,t}}{dt} = \frac{1}{\tau_1} (1 - \eta_{1,t} - \eta_{2,t})(\eta_1^\infty - \eta_{1,t}) \\ \frac{d\eta_{2,t}}{dt} = \frac{1}{\tau_2} (1 - \eta_{1,t} - \eta_{2,t})(\eta_2^\infty - \eta_{2,t}) \end{cases} \quad (18)$$

при начальном условии  $t=0 \eta_{1,t} = \eta_{2,t} = 0$ . В системе (18) предусмотрено, что времена релаксации в

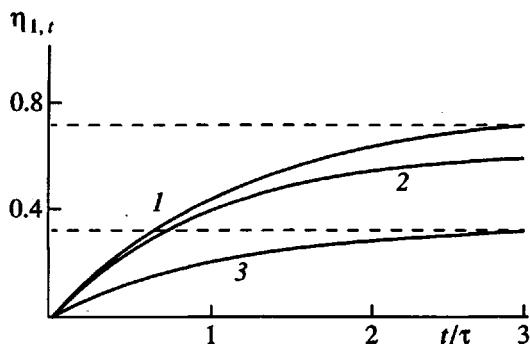
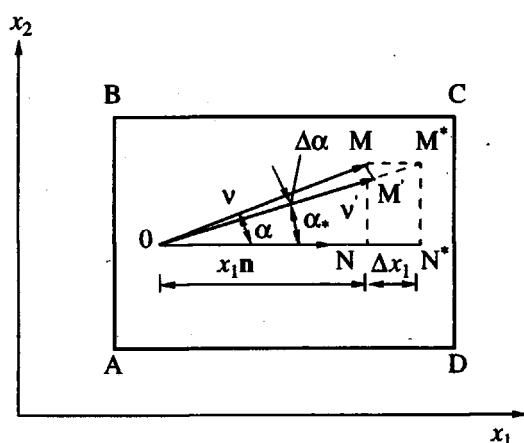


Рис. 1. Одноосная ориентация без учета уменьшения доли неориентированной структуры с течением времени в соответствии с выражением (20) (1), с учетом указанной доли в соответствии с уравнением (19) (2), а также двусосная ориентация, расчет по формуле (21),  $\eta_1^\infty = 0.70$ ,  $\tau_1 = \tau_2 = \tau$  (3).



$$\eta_{1,t} = \eta_1^\infty \frac{1 - e^{-(1-\eta_1^\infty)\frac{t}{\tau_1}}}{1 - \eta_1^\infty e^{-(1-\eta_1^\infty)\frac{t}{\tau_1}}} \quad (19)$$

направлениях  $n$  и  $t$  в общем случае могут быть различными.

Определим кинетику ориентационного упорядочения при одноосной ориентации в направлении  $n$ . Положим в этом случае в уравнениях (18)  $\eta_{2,t} = 0$  и  $i = 1$ . Тогда

ничных структурных единиц во всей матрице, то вместо выражения (19) будем иметь

$$\eta_{1,t} = \eta_1^\infty (1 - e^{-t/\tau}) \quad (20)$$

Это, естественно, приводит к более интенсивному нарастанию степени ориентации  $\eta_{1,t}$  с течением времени в сравнении с предсказываемым формулой (19) (рис. 1). При таком допущении система (18) распадается на два независимых уравнения, что значительно упрощает анализ. Это обстоятельство может компенсировать некоторую потерю точности при использовании формулы (20).

При равносной двухосной ориентации в данном случае имеем  $\eta_{1,t} = \eta_{2,t} = \eta_t$ ,  $\eta_{1,d} = \eta_{2,d} = \eta^\infty$  и  $\tau_1 = \tau_2 = \tau$ . Здесь  $\eta_{1,d}$  и  $\eta_{2,d}$  – равновесные значения тензора ориентации при двухосной ориентации, которые будут меньше соответствующих значений при одноосной ориентации  $\eta_1^\infty$  и  $\eta_2^\infty$ . Тогда из выражения (18)

$$\eta_t = \eta^\infty \frac{1 - e^{-(1-2\eta^\infty)\frac{t}{\tau}}}{1 - 2\eta^\infty e^{-(1-2\eta^\infty)\frac{t}{\tau}}} \quad (21)$$

Учитывая, что  $\eta^\infty \approx \frac{1}{2} \eta_1^\infty$ , приближенно можно оценить  $\eta_t \approx \frac{1}{2} \eta_{1,t}$ ; характер кинетических кривых, рассчитанных по формулам (19), (20) и (21), показан на рис. 1.

#### Ориентация анизометрических частиц

Будем полагать, что условия совместности деформации полимерной матрицы и анизометрических частиц выполнены. Рассмотрим рис. 2, в котором вектор  $v$  совмещен с осью симметрии анизометрической частицы вдоль ее наибольшего размера. Начальное положение частицы задается углом  $\alpha$  относительно направления  $x_1$ . Пусть окрестность полимерной матрицы ABCD вблизи частицы OM испытывает деформацию растяжения в направлении  $x_1$  таким образом, что отрезок ON =  $x_1$  увеличился на величину  $\Delta x_1$ . Частица OM при этом заняла положение OM', которому соответствует угол  $\alpha_* = \alpha - \Delta\alpha$ . Вектор  $v$  занял при этом положение, совпадающее с прямой OM\*. Связь угла  $\alpha$  с  $\alpha_*$  можно получить, если предположить, в силу малости  $\Delta x_1$ , что при указанной деформации точка M переместилась параллельно оси  $x_1$  в точку M\*. Таким образом, MN = M\*N\* = 1. Для упрощения дальнейших рассуждений, не нарушая их общности, можно положить MN = M\*N\* = 1. Обозначим ON\* =  $x_1 + \Delta x_1 = x_1^*$ . Тогда

$$\tan \alpha = \frac{1}{x_1} = f(x_1) \quad (22)$$

и

$$\operatorname{tg}(\alpha - \Delta\alpha) = \frac{1}{x_1 + \Delta x_1} = f(x_1 + \Delta x_1) \quad (23)$$

Из соотношений (22) и (23) после небольших преобразований получим

$$\frac{\frac{1}{f(x_1^*)} \frac{\Delta f(x_1)}{\Delta x_1}}{f(x_1^*)} = -\frac{1}{x_1} \quad (24)$$

или, переходя к пределу при  $\Delta x_1 \rightarrow 0$ , из формулы (24) следует, что

$$\frac{d}{dx_1} \left( \frac{f(x_1)}{f(x_1^*)} \right) = -\frac{1}{x_1} \quad (25)$$

Равенство (25) является основным геометрическим соотношением, связывающим скорость изменения начального положения частицы относительно конечного в зависимости от координаты  $x_1$ , характеризующей текущее положение частицы при деформации матрицы в направлении оси  $x_1$ . Пусть начальное положение частицы задается координатой  $x_1^0$ . Тогда, интегрируя выражение (25) в пределах от  $x_1^0$  до  $x_1^*$ , получим

$$f(x_1^0)/f(x_1^*) = 1 + \ln \lambda_1,$$

где  $\lambda_1 = x_1^*/x_1^0$  – коэффициент деформации среды в направлении  $x_1$ . Используя соотношения (22) и (23), окончательно будем иметь

$$\operatorname{tg} \alpha_0 = (1 + \ln \lambda_1) \operatorname{tg} \alpha_*, \quad (26)$$

( $\alpha_0$  – значение угла  $\alpha$ , задающего ориентацию частицы в исходном положении). Если полимерная матрица испытывает деформацию сжатия, то в формуле (26) следует сделать замену в обозначениях переменных:  $\alpha_0 \rightarrow \alpha_*$ ,  $\alpha_* \rightarrow \alpha_0$ ,  $\lambda_1 \rightarrow 1/\lambda_1$ . После такой замены выражение (26) примет вид

$$\operatorname{tg} \alpha_0 = (1 + \ln(1/\lambda_1))^{-1} \operatorname{tg} \alpha_* \quad (27)$$

Введем меру деформации  $\kappa(\lambda_1)$

$$\kappa(\lambda_1) = \begin{cases} (1 + \ln(1/\lambda_1))^{-1}, & 0 < \lambda_1 \leq 1 \\ 1 + \ln \lambda_1, & 1 \leq \lambda_1 < \infty \end{cases} \quad (28)$$

Тогда формулы (26) и (27) можно переписать как

$$\alpha_0 = \operatorname{arctg} [\kappa(\lambda_1) \operatorname{tg} \alpha_*], \quad 0 < \kappa(\lambda_1) < \infty \quad (29)$$

Если  $|\lambda_1 - 1| = \varepsilon \ll 1$ , то  $\kappa(\lambda_1) = \lambda_1$ . В этом случае выражение (29) соответствует результатам работы [8]. Ясно, что при  $\lambda_1 = 1$   $\kappa(\lambda_1) = 1$ .

Найдем связь меры деформации  $\kappa(\lambda_1)$  с kinematikой движущейся среды, определяемой полем скоростей  $v_i(x_1, x_2, x_3, t)$ , где  $x_i$  – текущие декартовы координаты в фиксированной (пространственной) системе координат. Рассмотрим с этой целью тензор деформации Коши, значение которого в главных осях представляют величины  $1/\lambda_1^2$ ,  $1/\lambda_2^2$  и  $1/\lambda_3^2$  в направлении осей  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  соответственно. Определяя производную этого тензора по времени и полагая движение среды одномерным вдоль оси  $x_1$ , можно получить выражение

$$\frac{d}{dt} (\ln \lambda_1) = \frac{dv_1}{dx_1}$$

Интегрируя последнее равенство по времени  $t$  от 0 до  $t$  и имея в виду, что при  $t = 0 \lambda_1 = 1$ , получим, что

$$\lambda_1 = \exp \left[ \int_0^t (\partial v_1 / \partial x_1) dt \right]. \quad (30)$$

После подстановки выражения (30) в формулу (28) найдем искомую связь меры деформации  $\kappa(\lambda_1)$  с известным из решения краевой задачи полем скоростей  $v_i(x_1, x_2, x_3)$ . Анализируя уравнение (30), можно увидеть, что при  $\int_0^t (\partial v_1 / \partial x_1) dt > 0$  мера деформации находится в пределах  $1 \leq \kappa(\lambda_1) < \infty$ , а если этот же интеграл меньше нуля, то  $0 < \kappa(\lambda_1) \leq 1$ . В обоих случаях граница среды перемещается в положительном направлении оси  $x_1$ , только в первом случае движение происходит с ускорением, а во втором – с торможением. И соответственно указанным значениям меры деформации  $\kappa(\lambda_1)$  в первом случае ориентация анизометрических частиц происходит по потоку, во втором – в перпендикулярном направлении. При использовании криволинейных координат  $\theta_i(x_1, x_2, x_3)$  ( $i = 1, 2, 3$ ), когда траектория движения материальной частицы в большинстве случаев совпадает с одной из координат  $\theta_i$  (для определенности положим  $i = 1$ ), усредненный коэффициент деформации  $\langle \lambda_{\theta_1} \rangle$  вдоль траектории частицы вычисляется как

$$\langle \lambda_{\theta_1} \rangle = \int_0^{\theta_1^k} g_{\theta_1 \theta_1}^{1/2} d\theta_1 / \int_0^{\theta_1^0} g_{\theta_1 \theta_1}^{1/2} d\theta_1, \quad (31)$$

где  $g_{\theta_1 \theta_1}$  – компонента фундаментального метрического тензора  $g_{\theta_i \theta_j}$  в направлении  $\theta_1$ , а  $\theta_1^k$  и  $\theta_1^0$  – значения координаты  $\theta_1$  для момента времени  $t = 0$  и времени завершения процесса  $t = t_k$ . Для од-

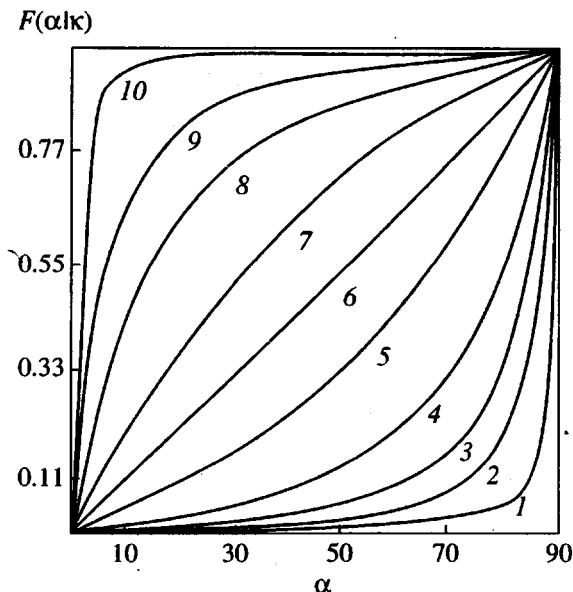


Рис. 3. Условная функция распределения  $F(\alpha|\kappa)$  по углам  $\alpha$  анизометрических частиц в зависимости от меры деформации  $\kappa$ , рассчитанная по формуле (32).  $\kappa = 0.01$  (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.5 (5), 1.0 (6), 2.0 (7), 5.0 (8), 10.0 (9) и 100 (10).

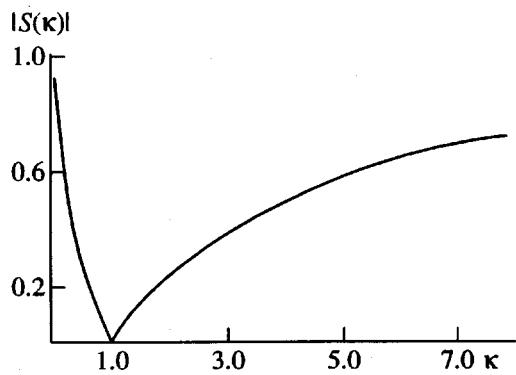


Рис. 4. Степень ориентации  $S$  в зависимости от меры деформации  $\kappa$  по выражению (33).

номерного движения в декартовых координатах вдоль оси  $x_1$   $g_{\theta,\theta_1} = g_{x_1,x_1} = 1$  и

$$\langle \lambda_\theta \rangle = \langle \lambda_x \rangle = \langle \lambda_z \rangle = \int_0^{L_k} dx_1 / \int_0^{L_0} dx_1 = L_k / L_0$$

( $L_k$  и  $L_0$  – положения границы формируемого композита при  $t = 0$  и  $t = k$  соответственно).

При твердофазном формировании из-за большой вязкости полимерного композита, обусловленной сравнительно низкой температурой ведения процесса, движение является квазистатическим. Поэтому траектории материальных частиц практически совпадают с линиями тока. Тогда в равенстве (31) усреднение осуществляется по раз-

ным материальным частицам, расположенным вдоль линии тока, а соотношение (30) определяет усредненный по времени коэффициент деформации, относящийся к одной и той же материальной частице.

Определим условную функцию распределения  $F(\alpha|\kappa)$  вектора  $v$  по углу  $\alpha$  при заданной мере деформации  $\kappa(\lambda)$ . Функцию распределения  $F(\alpha|\kappa)$  нетрудно получить, если предположить исходное распределение вектора  $v$  для хаотической структуры равновероятным  $F_{(0)}(\alpha_0) = \frac{2}{\pi} \alpha_0$ . Тогда, используя зависимость  $\alpha_0 = f(\alpha, \kappa)$  из формулы (29), получим для  $F(\alpha|\kappa)$  выражение

$$F(\alpha|\kappa) = \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} [\kappa(\lambda) \operatorname{tg} \alpha], \quad (32)$$

графическое представление которого показано на рис. 3. Используя вновь идею разложения частично ориентированной структуры на хаотическую и строго ориентированную, в которой параметру  $S$  придается смысл вероятности обнаружить ориентированную структуру в общем объеме композита, функцию  $F(\alpha|\kappa)$  можно представить в виде

$$F(\alpha|\kappa) \equiv \hat{F}(\alpha|\kappa) = SF_{(0)}(\alpha) + (1 - S)F_{(x)}(\alpha),$$

где  $F_{(0)}(\alpha)$  – функция распределения по углам  $\alpha$  ориентированной составляющей структуры, а  $F_{(x)}(\alpha)$  – функция распределения по углам  $\alpha$  хаотической структуры. Тогда, интегрируя последнее выражение по  $\alpha$  в пределах от 0 до  $\pi/2$ , после некоторых преобразований получим следующие выражения для  $S(\kappa)$ :

$$S(\kappa) = \begin{cases} 1 - \frac{8}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} \operatorname{arctg} [\kappa(\lambda) \operatorname{tg} \alpha] d\alpha, & 0 \leq \kappa(\lambda) \leq 1 \\ \frac{8}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} \operatorname{arctg} [\kappa(\lambda) \operatorname{tg} \alpha] d\alpha - 1, & 1 \leq \kappa(\lambda) \leq \infty \end{cases} \quad (33)$$

Для практических расчетов по формуле (33) удобнее пользоваться графиком рис. 4. Уравнение можно привести к более удобному для использования виду при  $\kappa(\lambda) = 1 + \varepsilon$ , где  $\varepsilon \ll 1$ . Действительно, раскладывая в ряд выражение  $S(\kappa) = S(1 + \varepsilon)$  по  $\varepsilon$  вблизи  $\varepsilon = 0$  и учитывая, что  $S(1) = 0$ , будем иметь

$$S(\kappa) = \frac{4}{\pi^2} \varepsilon = \frac{4}{\pi^2} (\kappa - 1), \quad |\kappa - 1| \ll 1 \quad (34)$$

Из формулы (34) следует, что при  $\kappa < 1$   $S(\kappa) < 0$  и при  $\kappa > 1$   $S(\kappa) > 0$ . Практически для приближенной оценки  $S(\kappa)$  можно пользоваться выражением (34) при деформациях  $\varepsilon$ , составляющих десятки процентов.

Степень ориентации  $S$  в зависимости от меры деформации  $\kappa$

Характеристика течения	$\kappa$	$S$	$S_{\text{эксп}}$	$\kappa$	$S$	$S_{\text{эксп}}$
	центральная зона			пограничная зона		
Без течения	1.00	0	0	1.50*	-0.20	-0.22
Одномерное	1.00	0	0	2.15*	-0.15	-0.16
Двумерное	1.26	0.10	0.07	0.66	-0.12	-0.17
	1.09	0.05	0.04	0.57	-0.15	-0.13
	1.80	0.20	0.05	0.55	-0.16	-0.13
Осесимметричное	0.5	-0.17	-0.20	0.15	-0.65	-0.60
	1.62	0.18	0.13	0.75	-0.08	-0.05
	2.90	0.35	0.20	0.76	-0.08	-0.06

\* Указан параметр  $z$ .

Ориентация таких частиц может происходить и в отсутствие какого-либо движения формируемой среды. Рассмотрим случай, когда формоограничивающее пространство имеет в плоскости  $x_1-x_2$  один размер  $B$  (например вдоль оси  $x_1$ ), соизмеримый с наибольшим размером анизометричной частицы  $L$ , а размер в направлении  $x_3$  (направление приложения давления) много меньше остальных размеров. Тогда ориентация таких частиц определяется двумя факторами. Первый связан с деформацией среды  $\lambda$  вдоль оси  $x_3$  от исходного размера в указанном направлении до конечного, определяемого величиной давления. При этом возникает трансверсальная изотропия (когда все частицы хаотично расположены в плоскости  $x_1-x_2$ ). Второй связан с ограничением на возможные углы расположения частиц в плоскости  $x_1-x_2$  из-за близости размеров  $B$  и  $L$ . Действительно, пусть  $z = B/L < 1$ . Тогда частицы, расположенные на оси симметрии формоограничивающего пространства вдоль оси  $x_2$ , будут ориентированы в этом направлении так, как если бы среда претерпевала деформацию сжатия с коэффициентом  $\lambda = z$ . По мере приближения вдоль оси  $x_1$  к границе среды, параллельной оси симметрии, ограничения возрастают, и на самой границе остается только одна возможность для расположения частиц – вдоль границы. При этом  $\lambda$  изменяется от  $z$  до 0. Таким образом,  $\lambda$ , следовательно и степень деформации  $S$ , являются функциями координаты  $x_1$ . В итоге ориентация  $S(z)$  в направлении  $x_2$  определится как результат усреднения  $S(x_1)$

$$S(z) = \frac{1}{z} \int_0^z S(\kappa) d\kappa, \quad (35)$$

которая, как видно из рис. 5, располагается выше соответствующей зависимости  $S(\kappa)$ . При  $z \geq 1$   $S(z)$  асимптотически стремится к нулю за счет увеличения неориентированной зоны при усреднении.

Экспериментально изучение ориентации анизометричных частиц проводили при разных схемах формования, различающихся по характеру течения формируемого композита. Результаты экспериментов приведены в таблице. Модельные системы представляли собой полимерные композиты на основе термопрессивных полиэфирных и фенолформальдегидных матриц, содержащих анизометричные частицы в виде отрезков стекловолокон с характеристическим отношением  $L/d$  от 10 до 70, объемная концентрация которых в композитах составляла от 0.30 до 0.43. Эффективная вязкость среды в процессе формования была близка вязкости термопластичных полимерных матриц в процессах твердофазного формования.

При течении в процессе формования в центральных зонах наблюдали ориентации вдоль потока ( $\kappa > 1$ ) и в перпендикулярном направлении ( $\kappa < 1$ ) вследствие деформации сжатия неуплотненного композита в пограничных зонах. Центральной зоне соответствовала область развитого течения с центром в начале координат, расположенного на пересечении осей симметрии исход-

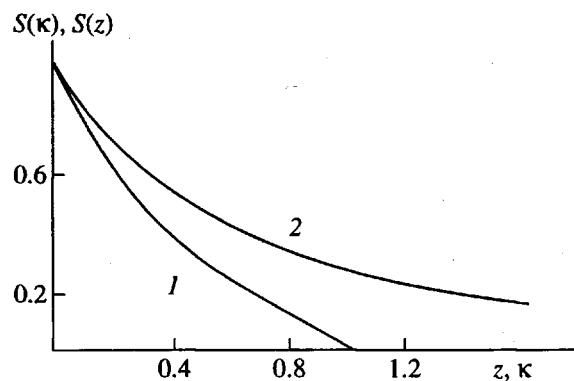


Рис. 5. Степени ориентации  $S(\kappa)$  (1) и  $S(z)$  (2), рассчитанные по формуле (35).

ных композитов в виде листов с различной геометрией и размерами в плане. Меру деформации к рассчитывали по формуле (28) с учетом равенства (31), а  $S(k)$  – по выражениям (33) и (35). Приведенное в таблице сопоставление теоретических и соответствующих экспериментальных значений  $S(k)$  показывает в целом их достаточно близкое совпадение. Это особенно показательно, если учесть сложность экспериментального определения степени ориентации, для оценки которой в данных исследованиях использовали стереометрический метод [6] и метод эквивалентного композита [9].

Авторы признательны Н.Ф. Бакееву и И.Е. Кардашу за поддержку работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Покровский Е.М. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 35.
2. Мотавкин А.В., Ениколов Н.С. // Механика композитных материалов. 1988. № 4. С. 616.
3. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под. ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.
4. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
5. Шлиомис М.И., Райхер Ю.Л. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1978. Т. 74. № 5. С. 1760.
6. Салтыков С.Н. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
8. Berthelot I.M. // Fiber Sci. and Technol. 1982. V. 17. P. 235.
9. Мотавкин А.В., Мартынов В.Н., Телешев В.А. // Механика полимеров. 1973. № 3. С. 507.

## Orientational Ordering of Polymeric Composites in the Course of Solid-Phase Forming

A. V. Motavkin and E. M. Pokrovskii

*Karpov Institute of Physical Chemistry  
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract**—Orientational ordering in the structure of polymer composites is considered as combination of the orientation of the (generally biaxial) polymer matrix and the orientation of anisometric particles contained in the matrix. This combination markedly increases the effect of composite self-reinforcement during the solid-phase forming. The microscopic order parameter is represented by a zero-trace tensor of biaxial orientation, whose equilibrium value corresponds to the minimum free energy of the system. The kinetic equations for this tensor are obtained by representing the partially oriented structure as a sum of disordered and ordered components occurring in the composite with probabilities determined by the corresponding scalar parameters of the orientation tensor. The orientation of anisometric particles is determined from the condition of their motion being kinematically coupled with the polymer matrix. Two possible orientations of anisometric particles, along and across the flow, are determined by the character of their velocity field. Theoretical values of the orientation parameters of for anisometric particles, obtained under various formation conditions, are compared with experiment.