

УДК 541.64:539.2

## ФОРМИРОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 1997 г. А. В. Мотавкин, Е. М. Покровский

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 09.07.96 г.

Принята в печать 21.05.97 г.

Предложена теория формирования кластеров в структуре полимерных композитов. В качестве основной модели принят дисперсионно-наполненный композит. Исходя из статистического распределения дисперсных частиц в полимерной матрице, получена система дифференциальных уравнений для определения вероятности обнаружить в объеме композита хотя бы один кластер, представляющий собой совокупность заданного количества частиц в зависимости от их объемной концентрации и размеров. Моделирование случайной структуры композита на ЭВМ подтвердило справедливость полученных теоретических зависимостей. Сформулированы представления о кластерах, образующихся в композитах и наполненных анизотропными частицами с беспорядочной и ориентационно-упорядоченной структурами. Получены соотношения для оценки прочности композита, учитывающие локальную неоднородность их структуры в виде кластеров критического размера. Экспериментальные исследования прочности полимерных композитов в зависимости от их исходной структуры и размеров образцов подтвердили справедливость теоретических выводов.

В полимерных композитных материалах (КМ), представляющих собой полимерную матрицу, в которой случайно распределены дисперсные или анизометрические частицы, формирование кластеров (совокупность прилегающих друг к другу дискретных частиц в виде агрегатов неопределенной формы и величины) может происходить по двум причинам: технологическим и статистическим. Технологические причины неоднородности распределения дискретной фазы, следовательно, и возможность образования кластеров, определяются неравномерностью поля скоростей при перемешивании фаз, а также термодинамической устойчивостью системы. Статистические причины обусловлены только вероятностью занятия дискретной частицей того или иного положения в объеме полимерной матрицы. В дальнейшем анализе принято, что формирование кластеров вызвано только статистическими причинами.

В общем случае в понятие кластер можно включить не только образование совокупности частиц дискретной фазы в объеме непрерывной фазы – полимерной матрицы, но и образование совокупности некоторых выделенных элементов структуры в объеме самой полимерной матрицы. В свою очередь ее рассматривают как некоторую квазиоднородную среду, в которой случайно распределены выделенные элементы структуры. Таким выделенным элементом структуры, в частно-

сти, может быть кристаллическая фаза в объеме аморфно-кристаллических полимеров [1, 2] или кристаллиты с вытянутыми цепями в кристаллической фазе полимера и т.д.

Во всех случаях возникновение неоднородности структуры в форме кластеров вызывает резкое, а иногда и качественное, изменение свойств КМ, особенно таких, которые определяются локальной структурой композита. Сюда в первую очередь следует отнести механическую прочность КМ. К проблеме формирования бесконечных кластеров особого вида можно отнести и проблему определения пороговой концентрации дискретных частиц, когда в объеме полимерной матрицы образовываются непрерывные цепочки из дискретных частиц, придающие КМ такие специальные свойства, как теплопроводность, электропроводность, магнитопроводность и другие.

Аналогичные проблемы возникают и во многих других смежных областях, например, при анализе роста трещин в процессе разрушения дисперсионно-наполненных КМ [3] и в других аналогичных задачах.

Указанными причинами обусловлен все возрастающий интерес к проблеме формирования кластеров в структуре композитов вообще и полимерных – в частности. Для решения этой проблемы в случае кластеров специального вида используют разработанные в последнее время методы теории

перколяции [4], основанные на специальной численной процедуре решения вероятностных задач. Несмотря на эффективность этих методов, они не позволяют выявить основные теоретические закономерности формирования кластеров (особенно в предельных случаях) в зависимости от исходных характеристик КМ из-за недостатков, присущих всем численным методам. Для кластеров общего вида методы решения вообще отсутствуют.

В настоящей работе предлагается вариант аналитического решения поставленной задачи.

### ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ

В этом случае композитный материал является двухкомпонентным, в котором дисперсная фаза с объемной концентрацией  $C_0$  случайно распределена в полимерной матрице. Вероятность  $P_a$  обнаружить дисперсную частицу (обозначим дисперсные частицы буквой  $a$ ) в любой точке полимерной матрицы равна  $C_0$ . Представим условно полимерную матрицу составленной из элементов, размеры и геометрическая форма которых идентична размерам и геометрической форме дисперсной частицы. Для удобства последующего анализа примем, что дисперсные частицы имеют форму куба и одни и те же размеры. Таким образом, модель структуры исследуемого класса композитов для решения поставленной задачи можно отождествить с бесконечным счетным множеством  $\bar{E}$  элементов  $x$ , среди которых с вероятностью  $P_a$  случайно распределены элементы  $a$ . Отнесем элементы множества  $\bar{E}$  к системе координат  $x_1, x_2, x_3$ .

Сформулируем задачу образования кластеров в такой структуре следующим образом: какова вероятность обнаружить хотя бы один  $\bar{\lambda}^*$ -кластер, представляющий собой совокупность не менее  $\bar{\lambda}^*$  дисперсных частиц, расположенных в плоскостях  $x_1 - x_2$  и принадлежащих  $\bar{\lambda}$ -подмножествам множества  $\bar{E}$ ? Под  $\bar{\lambda}$ -подмножеством будем понимать произвольное подмножество, образованное из любых  $\bar{\lambda} \times \bar{L}$  элементов множества  $\bar{E}$ , из которых  $\bar{\lambda}$  элементов принадлежит слоям в плоскости  $x_1 - x_2$ , а  $\bar{L}$  – число таких слоев в перпендикулярном направлении  $x_3$ . При этом толщина слоя равна линейному размеру дисперсной частицы. Для определенности будем полагать, что  $\bar{\lambda}^* = c\bar{\lambda}$ , где  $0 \leq c \leq 1$  – произвольное число, задающее размер кластера волях от  $\bar{\lambda}$ . Величине  $\bar{\lambda}$

можно придать смысл квазиплощади  $Q(\bar{\lambda}) = \sum_{x \in \bar{\lambda}} \chi(x)$  с помощью характеристической функции  $\chi(x)$  [5]. Построим на  $\bar{\lambda}$ -подмножествах вероятностную меру  $P_{\bar{\lambda}}$ , означающую вероятность найти в  $\bar{\lambda}$ -подмножествах хотя бы один  $\bar{\lambda}^*$ -кластер. Как показано в Приложении, вероятностная мера  $P_{\bar{\lambda}}$  может быть определена из решения системы дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} dP_{\bar{\lambda}}/d(c\bar{\lambda}) = [P_{\bar{\lambda}} - (1 - e^{-LP_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})})] \\ dP(a|\bar{\lambda})/d(c\bar{\lambda}) = P_a [P_{\bar{\lambda}} - P(a|\bar{\lambda})(1 - P_{\bar{\lambda}})] \end{cases} \quad (1)$$

Для решения системы (1) необходимо установить начальные условия. При  $\bar{\lambda} = 1$  и  $\bar{L} = 1$  очевидно, что  $P_{\bar{\lambda}(1)} = P_a$ . При  $\bar{L} \neq 1$

$$P_{\bar{\lambda}(1)} = 1 - (1 - P_a)^{\bar{L}} \approx 1 - e^{-LP_a}. \quad (2)$$

Из формулы (2) при  $P_a \ll 1$  и  $\bar{L} = 1$  следует также  $P_{\bar{\lambda}(1)} = P_a$ . Из предыдущих рассуждений ясно, что независимо от  $\bar{L}$  при  $\bar{\lambda} = 1$   $P(a|\bar{\lambda}) = P_a$ .

Решение системы (1) при указанных начальных условиях не представляет затруднений одним из численных методов, например, модифицированным методом Эйлера. При этом целесообразно на каждом шаге по  $c\bar{\lambda}$  для уточнения соответствующих производных использовать внешние итерации.

Не решая системы (1), произведем приближенный анализ зависимости  $P_{\bar{\lambda}}$  и  $P(a|\bar{\lambda})$  от параметров  $\bar{L}$ ,  $\bar{\lambda}$ ,  $P_a$  и  $c$ . Во-первых, при  $LP_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) \ll 1$  из первого уравнения системы (1) легко получить

$$dP_{\bar{\lambda}}/d(c\bar{\lambda}) \approx -P_{\bar{\lambda}}[1 - \bar{L}P_a P(a|\bar{\lambda})] \quad (3)$$

$$P_{\bar{\lambda}} \equiv P_{\bar{\lambda}(1)} e^{-[1 - \bar{L}P_a P(a|\bar{\lambda})]c(\bar{\lambda}-1)}, \quad (4)$$

откуда вытекает, что при  $\bar{\lambda} \rightarrow \infty$   $P_{\bar{\lambda}} \rightarrow 0$ . Такой результат является вполне естественным, так как при заданной величине  $c$  появление кластеров, являющихся возрастающей совокупностью  $c\bar{\lambda}$  элементов  $a$ , становится маловероятным. В выражении  $c\bar{\lambda}$  можно зафиксировать величину  $\bar{\lambda}$ , тогда равенство (3) дает соответствующее распределение кластеров по параметру  $c$ .

Увеличение квазиобъема ( $\bar{\lambda}$ )-подмножеств через их относительную длину  $\bar{L}$ , как следует из формулы (3), приводит к повышению вероятности  $P_{\bar{\lambda}}$ , что соответствует схеме наименее слабого звена, если выражать объем образца через его длину  $\bar{L}$  [6]. Однако увеличение объема через относительную площадь  $\bar{\lambda}$ , согласно этой схеме, также способствует возрастанию  $P_{\bar{\lambda}}$ , что во многих случаях не согласуется с наблюдаемыми фактами, как будет показано дальше.

Оценим приближенно изменение  $P(a|\bar{\lambda})$  с увеличением  $c\bar{\lambda}$ . В начале координат  $P_{\bar{\lambda}} = c\bar{\lambda}$ , исходя из выражения (6) Приложения, производная  $dP(a|\bar{\lambda})/d(c\bar{\lambda}) > 0$  и  $P(a|\bar{\lambda})$  возрастает, начиная от значения  $P(a|\bar{\lambda}) = P_a$  и далее, достигнув величины  $P(a|\bar{\lambda}) = P_a P_{\bar{\lambda}} (1 - P_{\bar{\lambda}})^{-1}$ , начинает уменьшаться, асимптотически приближаясь к нулю при  $c\bar{\lambda} \rightarrow \infty$ . Действительно, как следует из предыдущего анализа, при достаточно больших значениях  $\lambda \geq \bar{\lambda}$  величину  $P_{\bar{\lambda}}$  можно в первом приближении не учитывать и производная  $dP(a|\bar{\lambda})/d(c\bar{\lambda})$  будет определяться выражением

$$dP(a|\bar{\lambda})/d(c\bar{\lambda}) \approx -P_a P(a|\bar{\lambda}),$$

из которого при значении  $P(a|\bar{\lambda}) = \bar{P}(a|\bar{\lambda})$ , соответствующем величине  $\bar{\lambda} = \bar{\lambda}$ , для  $c\bar{\lambda} \rightarrow \infty$  можно получить оценку  $P(a|\bar{\lambda})$  в виде

$$P(a|\bar{\lambda}) = \bar{P}(a|\bar{\lambda}) e^{-c(\bar{\lambda} - \bar{\lambda}) P_a},$$

откуда следует, что  $P(a|\bar{\lambda}) \rightarrow 0$  при  $c\bar{\lambda} \rightarrow \infty$ . Заметим, что в уравнениях (1) предполагалась толщина  $h$  кластера  $\bar{\lambda}^*$  равной одному линейному размеру единичного элемента  $a$ . Влияние толщины кластера в общем случае можно приблизенно учесть, если при заданном количестве  $n$  элементов  $a$  в кластере и заданной величине квазиплощади  $Q_{\bar{\lambda}^*}$  определить  $h = n/Q_{\bar{\lambda}^*}$  и выразить линейный размер  $L$  волях от  $h$ , т.е.  $\bar{L} = L/h$ . В этом случае увеличение толщины кластера  $h$  приводит к уменьшению относительной длины  $\bar{L}$  и, следовательно, к уменьшению вероятности появления хотя бы одного такого кластера в структуре полимерного композита.

Отметим, что при достаточно больших значениях  $\bar{L}$  накапливается существенная погрешность за счет линеаризации  $\ln[1 - P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})]$  в выражении (2) Приложения для оценки  $P_{\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda}}$ . Поэтому для  $\bar{L}$ , которым соответствует  $\bar{L} P_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) \geq 0.4$ , вероятность  $P_{\bar{\lambda}}(\bar{L})$  целесообразно определить из соотношения

$$P_{\bar{\lambda}}(\bar{L}) = 1 - [1 - P_{\bar{\lambda}}(\bar{L}_0)]^{\bar{L}/\bar{L}_0} \approx 1 - e^{-P_{\bar{\lambda}}(\bar{L}_0)(\bar{L}/\bar{L}_0)},$$

где  $\bar{L}_0$  – некоторая базовая длина, такая, что при  $\bar{L}_0 \leq \bar{L}_0$  справедлива указанная выше линеаризация.

В настоящей работе для проверки полученных результатов формирование кластеров в случайной структуре моделировали на ЭВМ. Приведенные элементы структуры  $a$  в виде куба с ребром куба, равным единице, размещали в пространстве в виде прямоугольного параллелепипеда с относительной площадью  $\bar{\lambda} = 34 \times 50 = 1700$  и относительной высотой  $\bar{L} = 200$ . Используя датчик случайных чисел, генерировали координаты центра и вероятность появления элемента  $a$ . Для уменьшения объема вычислений координаты выбирали в узлах решетки с шагом 1. Для достижения целей настоящих исследований такой выбор координат не вносил принципиальных изменений в механизм образования кластеров, который определяется главным образом вероятностью элемента  $a$  оказаться в любой точке пространства. В модели было принято  $P_a = 0.1$ .

Фрагмент случайной структуры, полученной таким образом, показан на рис. 1, из которого отчетливо видно образование кластеров в виде совокупности заштрихованных квадратов, обозначающих элементы  $a$ . По полученным случайным конфигурациям кластеров оценивали вероятность образования хотя бы одного кластера  $c\bar{\lambda}$  ( $c = 0, 1$ ) для  $\bar{\lambda} = 10, 20, 30, 40, 50$  и  $70$  и  $\bar{L} = 1, 40$  и  $200$ . Результаты этих модельных экспериментов для оценки  $P_{\bar{\lambda}}$  и результаты вычислений  $P_{\bar{\lambda}}$  по системе уравнений (1), представленные на рис. 2, показывают достаточную близость соответствующих величин. Характерно, что даже при малых  $\bar{L} \rightarrow 1$  значение  $P_{\bar{\lambda}}$  имеет конечную величину. Таким образом, можно полагать, что принятая схема образования кластеров в случайной структуре, использованная при получении системы дифференциальных уравнений (1), в целом правильно отражает соответствующий реальный физический механизм.

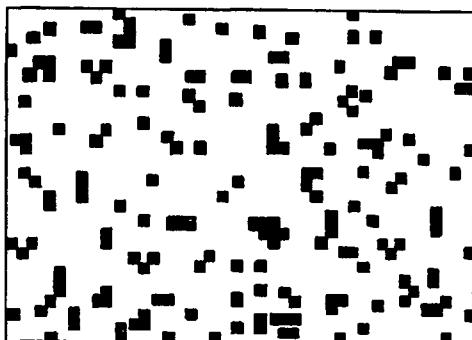


Рис. 1. Фрагмент структуры дисперсно-наполненного композита, полученной с помощью моделирования на ЭВМ.

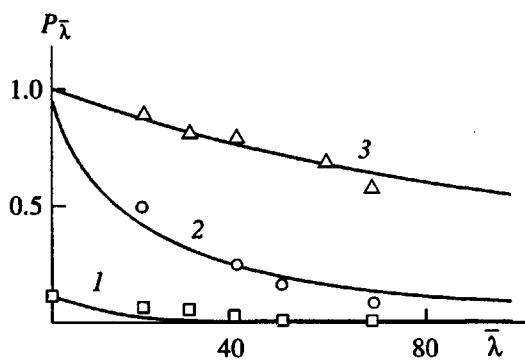


Рис. 2. Теоретическая зависимость  $P_{\bar{\lambda}}$  от  $\bar{\lambda}$ , рассчитанная по выражению (7), для  $\bar{L} = 1$  (1), 40 (2) и 200 (3).

В композиционных материалах со случайной структурой, например дисперсионно-наполненных композиционных материалах, образование кластеров приводит к резкой неоднородности локальной концентрации дисперсного наполнителя в представительных объемах композита. Излом в таких материалах происходит как правило по зонам с максимальной концентрацией наполнителя, где деформация матричного материала достигает наибольших значений. Используя биномиальный закон распределения  $P_M(C_0)$  локальной концентрации  $C_0$  для представительных объемов  $N$  ( $N = 25-30$  в единицах объема дисперсных частиц), можно определить максимальную концентрацию  $\hat{C}_0$  при заданной средней объемной концентрации  $\langle C_0 \rangle$ .

Вычисленные значения  $\hat{C}_0$  при  $P_M(C_0) = 0.90$  для различных средних концентраций в объеме удовлетворительно соответствуют наблюдаемой концентрации наполнителя на поверхности излома таких материалов (табл. 1).

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ АНИЗОМЕТРИЧНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Для таких частиц наибольшее значение имеет случай трансверсальной анизотропии, когда частицы имеют случайные координаты их центров тяжести и случайные направления в параллельных плоскостях. Направления частиц задаются осью симметрии вдоль наибольшего их размера в системе координат  $x_3-x_1$ . Рассмотрим полностью хаотическое распределение в плоскости  $x_3-x_1$  и ориентированное, задаваемое скалярным параметром – степенью ориентации  $S$ .

### Хаотическое распределение

При таком распределении все направления в плоскости  $x_3 - x_1$  для ориентации любой анизометричной частицы равновероятны. Поэтому КМ в этом случае обладают изотропными свойствами в плоскости  $x_3 - x_1$ . В связи с тем, что не все свойства одинаковым образом реагируют на неоднородность структуры, созданную кластерами, в дальнейшем будут представлять интерес только такие свойства, которые определяются локальной структурой композитов. Сюда в первую очередь следует отнести механическую прочность.

С этой целью зафиксируем некоторые направления  $v$  в плоскости  $x_3-x_1$ . Тогда, как известно [7], анизометричные частицы, расположенные в пределах углов  $\frac{\pi}{2} \pm \Delta\alpha$  относительно указанного направления, практически не только не усиливают армирующую способность анизометричных частиц, но даже являются зонами пониженной прочности, поскольку в данном случае прочность таких зон определяется адгезией на отрыв этих частиц от полимерной матрицы, которая как правило существенно ниже прочности самой полимерной матрицы. Величина углов  $\pm \Delta\alpha$  определяется из условия отсутствия армирующего эффекта анизометричных частиц в направлении  $v$ .

Таким образом, совместное расположение указанных анизометричных частиц формирует кластеры, ответственные за прочность композита в направлении  $v$ . А так как выбранное направление  $v$  никаким приоритетом по сравнению с другими направлениями не обладает, прочность композита в направлении  $v$  является его прочностью.

Чтобы воспользоваться результатами анализа формования кластеров предыдущего раздела, необходимо в общей структуре композита выделить структурные элементы (анизометричные частицы), из которых образуются эти кластеры, определить их объемную концентрацию  $P_a$  и размеры  $l_a$  и  $b_a$  в направлениях  $x_3$  и  $x_1$  соответственно.

**Таблица 1.** Концентрация дисперсного наполнителя в объеме и на поверхности излома композиционных материалов на основе ПЭВП

Вид наполнителя	Средний размер частиц, мкм	Концентрация в объеме, мас. %	Концентрация наполнителя на поверхности излома, мас. %	
			эксперимент	расчет*
Слюдя	23.0	47.6	61.4	59.0
Стеклошарики	12.1	51.8	64.0	65.0
	8.3	49.5	56.0	61.0
	7.5	48.0	63.0	60.0

\* Пояснения в тексте.

Объемную концентрацию  $P_a$  удобнее всего определить, если полагать, что в полимерной матрице распределены только рассматриваемые частицы. Тогда

$$P_a = C_0 P'_a, \quad (5)$$

где  $C_0$  – объемная концентрация анизометрических частиц, а  $P'_a$  – концентрация анизометрических частиц, формирующих кластеры. Для оценки величины  $P'_a$  удобно воспользоваться линейным распределением  $\rho_{(\alpha)}$  [8] анизометрических частиц при хаотическом их распределении в плоскости  $x_3-x_1$

$$\rho_{(\alpha)} = \frac{1}{1 + (l/d)^{-1}} [\cos \alpha + (l/d)^{-1} \sin \alpha]. \quad (6)$$

Здесь  $l$  и  $d$  – длина и эквивалентный диаметр анизометрических частиц после приведения их геометрической формы к цилиндрической,  $\alpha$  – угол между направлением частицы и осью  $x_3$  (направление  $v$  совпадает с осью  $x_3$ ). Тогда получим, что

$$\begin{aligned} P'_a &= \int_{\frac{\pi}{2}-\Delta\alpha}^{\frac{\pi}{2}} \rho(\alpha) d\alpha = \\ &\approx \frac{1}{1 + (l/d)^{-1}} \left[ \frac{1}{2} (\Delta\alpha)^2 + (l/d)^{-1} \Delta\alpha \right] \end{aligned} \quad (7)$$

Средние размеры кластеров  $\langle l_\alpha \rangle$  и  $\langle b_\alpha \rangle$  в направлениях осей  $x_3$  и  $x_1$  соответственно определяются выражениями

$$\begin{aligned} \langle l_\alpha \rangle &= \frac{l}{\Delta\alpha} \int_{\frac{\pi}{2}-\Delta\alpha}^{\frac{\pi}{2}} [\cos \alpha + (l/d)^{-1} \sin \alpha] d\alpha = \\ &= \frac{2l}{\Delta\alpha} \left[ \sin^2 \frac{\Delta\alpha}{2} + (l/d)^{-1} \cos \frac{\Delta\alpha}{2} \sin \frac{\Delta\alpha}{2} \right] \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \langle b_\alpha \rangle &= \frac{l}{\Delta\alpha} \int_{\frac{\pi}{2}-\Delta\alpha}^{\frac{\pi}{2}} [\sin \alpha + (l/d)^{-1} \cos \alpha] d\alpha = \\ &= \frac{2l}{\Delta\alpha} \left[ \cos \frac{\Delta\alpha}{2} \sin \frac{\Delta\alpha}{2} + \frac{1}{l/d} \sin^2 \frac{\Delta\alpha}{2} \right] \end{aligned} \quad (9)$$

При  $1/2\Delta\alpha \ll 1$  из формул (8) и (9) можно получить приближенные значения для  $\langle l_\alpha \rangle$  и  $\langle b_\alpha \rangle$ :

$$\langle l_\alpha \rangle \approx l [1/2\Delta\alpha + (l/d)^{-1}] \quad (10)$$

$$\langle b_\alpha \rangle \approx l [1 + 1/2(l/d)^{-1}\Delta\alpha] \quad (11)$$

Заметим, что если под кластером рассматриваемого типа понимать композит с расположением анизометрических частиц по углам  $\frac{\pi}{2} - \Delta\alpha < \alpha < \frac{\pi}{2} + \Delta\alpha$  к оси  $x_3$ , то в равенстве (5) следует принять  $C_0 = 1$ .

Используя соотношения (6)–(11), можно определить объемную концентрацию  $P_a$  анизометрических частиц, из которых формируются рассматриваемые кластеры, и относительные размеры  $\bar{L}$  и  $\bar{\lambda}$  геометрического пространства, занимаемого полимерным композитом:

$$\bar{L} = L / \langle l_\alpha \rangle \quad (12)$$

$$\bar{\lambda} = F / \langle b_\alpha \rangle d, \quad (13)$$

( $L$  и  $F$  – размер этого пространства в направлении  $x_3$  и площадь его поперечного сечения в плоскости  $x_1 - x_2$ ). С учетом формул (5), (12) и (13) из системы дифференциальных уравнений (1) представляется возможным определить вероятность  $P_{\bar{\lambda}}$  образования хотя бы одного кластера  $\bar{\lambda}^* = c \bar{\lambda}$  рассматриваемого типа, что по-существу можно отождествить с дефектами структуры в объеме

полимерного композита с хаотическим расположением анизометричных частиц.

Исходя из развитых представлений, рассмотрим вариант статистической модели разрушения стохастически армированных КМ, не рассматривая кинетику этого процесса. Приравнивая параметр  $C$  к критической величине  $C^*$ , представляется возможным оценить вероятностную меру  $P_{\bar{\lambda}}$  образования хотя бы одного дефекта критического размера.

В этом случае функцию распределения прочности  $R_{\bar{\lambda}}(\sigma_{(x)})$  образца с относительным поперечным сечением  $\bar{\lambda}$  и относительной длиной  $\bar{L}$  можно представить как

$$R_{\bar{\lambda}}(\sigma_{(x)}) = \sum_i R(\sigma_{(x)}|\bar{\lambda}_i)P_{\bar{\lambda}_i}, \quad (i = 1, 2), \quad (14)$$

где  $P_{\bar{\lambda}_1} = P_{\bar{\lambda}}$  и  $P_{\bar{\lambda}_2} = 1 - P_{\bar{\lambda}}$ ;  $R(\sigma_{(x)}|\bar{\lambda}_1)$  – функция распределения прочности образцов, в которых хотя бы одно поперечное сечение целиком состоит из  $\bar{\lambda}^*$ -кластеров критического размера.  $R(\sigma_{(x)}|\bar{\lambda}_2)$  – функция распределения прочности образца, в котором ни в одном поперечном сечении нет ни одного  $\bar{\lambda}^*$ -кластера критического размера. Иначе функции  $R(\sigma_{(x)}|\bar{\lambda}_1)$  и  $R(\sigma_{(x)}|\bar{\lambda}_2)$  можно определить как функции распределения прочности образцов, для которых  $\bar{\lambda} \rightarrow 1$  и  $\bar{\lambda} \rightarrow \infty$  соответственно.

Тогда математическое ожидание прочности  $\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}\rangle$  будет определяться из соотношения

$$\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}\rangle = \sum_i \langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_i\rangle P_{\bar{\lambda}_i}, \quad (i = 1, 2), \quad (15)$$

где  $\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_i\rangle$  – математические ожидания прочности, соответствующие функциям распределения  $R(\sigma_{(x)}|\bar{\lambda}_i)$ .

Оценим величину дисперсии  $D^2(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda})$  прочности образцов с поперечным сечением  $\bar{\lambda}$  и длиной рабочей части  $\bar{L}_0$

$$D^2(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}) = \int_0^{\infty} \sigma_{(x), \bar{\lambda}}^2 dR_{\bar{\lambda}}(\sigma_{(x)}) - \langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}\rangle^2 \quad (16)$$

Из выражения (16) найдем, что  $D^2(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}) = \sum_i P_{\bar{\lambda}_i} [D^2(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_i) + \langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_i\rangle^2] - \langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}\rangle^2$ , откуда

после подстановки  $\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_i\rangle$  из соотношения (15) и очевидных преобразований окончательно получим

$$D^2(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}) = \sum_i P_{\bar{\lambda}_i} D^2(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_i) + \\ + P_{\bar{\lambda}_1} P_{\bar{\lambda}_2} [\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_2\rangle - \langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_1\rangle]^2 \quad (17)$$

Таким образом, для оценки среднего значения прочности  $\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}\rangle$ , дисперсии  $D^2(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda})$  и коэффициента  $V_{\bar{\lambda}}$ , пользуясь соотношениями (15) и (17), необходима информация о величинах  $\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_i\rangle$  ( $i = 1, 2$ ) и  $D^2(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_i)$  ( $i = 1, 2$ ). Для приближенной их оценки можно воспользоваться функцией распределения прочности  $\sigma_{(II), \alpha}$  композитов с упорядоченной структурой анизометричных частиц, ориентированных под углом  $\alpha$  к направлению внешней растягивающей нагрузки (ось  $x_3$ ). Как показали результаты таких испытаний, коэффициент вариации  $V$  в этом случае практически не зависит от угла ориентации  $\alpha$ , т.е.  $V_{\alpha} = D(\sigma_{(II), \alpha})/\langle\sigma_{(II), \alpha}\rangle = \text{const}$ . Из этого условия с учетом, что

$$\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_2\rangle \equiv \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \langle\sigma_{(II), \alpha}\rangle d\alpha,$$

для независимо распределенных  $\sigma_{(II), \alpha}$  можно найти

$$\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_2\rangle^2 = \frac{1}{V_{\alpha}^2} \left(\frac{2}{\pi}\right)^2 \int_0^{\pi/2} D^2(\sigma_{(II), \alpha}) d\alpha = \\ = \frac{1}{V_{\alpha}^2} D^2(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_2) \\ V_{\lambda_2} = \frac{D(\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_2)}{\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_2\rangle} = V_{\alpha}$$

Оценку соответствующих значений при  $\bar{\lambda} = 1$  можно приблизенно произвести, если учесть, что прочность таких образцов определяется структурными элементами, расположенными под углами  $\alpha_0 = \frac{\pi}{2} - \Delta\alpha \leq \alpha \leq \frac{\pi}{2}$ , и при средней прочности

таких образцов  $\langle\sigma_{(x)}, \bar{\lambda}_1\rangle = \langle\sigma_{\alpha_0}, \frac{\pi}{2}\rangle$  минимальная прочность соответствует нижней границе распределения при  $\alpha = \pi/2$ , а максимальная – верхней границе распределения при  $\alpha = \alpha_0$ . Положим, что во всех случаях распределения прочности подчиняются нормальному закону, а соответствующие нормированные и центрированные переменные  $z$

с одной и той же доверительной, например, 95%-ной вероятностью, находятся внутри интервала  $|z| \leq t^* = 1.75$ . При этих условиях

$$V_{\lambda_1} = V_{\lambda_2} t^* \left( t^* + \frac{\Delta\sigma}{V_{\lambda_2} \left( \sigma_{\alpha_0, \frac{\pi}{2}} \right)} \right),$$

где  $\Delta\sigma = \langle \sigma_{\alpha_0, \frac{\pi}{2}} \rangle - \langle \sigma_{\pi/2} \rangle$  и

$$\langle \sigma_{(x), \bar{\lambda}_i} \rangle = \frac{1}{\left( \frac{\pi}{2} - \alpha_0 \right) \alpha_0} \int_{\alpha_0}^{\pi/2} \langle \sigma_{(II)\alpha} \rangle d\alpha$$

По известным  $V_{\bar{\lambda}_i}$  ( $i = 1, 2$ ) и  $\langle \sigma_{(x), \bar{\lambda}_i} \rangle$  ( $i = 1, 2$ ) определяются соответствующие значения  $D^2(\sigma_{(x), \bar{\lambda}_i})$  ( $i = 1, 2$ ).

На рис. 3 показаны результаты экспериментов, которые характеризуются единой зависимостью прочности КМ, отличающихся структурой армирующего наполнителя, толщиной и шириной образцов, от параметра  $\bar{\lambda}$ , как это и вытекает из указанных соотношений. Прочностные показатели при этом возрастают в 3 раза при увеличении  $\bar{\lambda}$  от 3–5 до 100–120, а коэффициент вариации уменьшается примерно в этом же отношении. Рассчитанные по соотношениям (15) и (17) величины в целом достаточно близко совпадают с соответствующими экспериментальными значениями. В расчетах было принято  $C_0^* = 0.1$ . Здесь же заметим, что соотношение (14) позволяет выразить масштабный фактор через длину образцов  $\bar{L}$  идентично статистической теории хрупкой прочности Вейбулла [6].

В этом случае для заданного  $\bar{\lambda}$  из выражения (14) определяется функция распределения прочности образца для некоторой эталонной длины  $\bar{L}_0$ . Аппроксимируя полученную функцию распределением Вейбулла и пользуясь схемой наименьшего звена, можно получить известные [6] соотношения для прочности, дисперсии прочности и коэффициента вариации

$$\langle \sigma_{(x), \bar{L}} \rangle = \sigma_u + \frac{\sigma_\omega}{(\bar{L}/\bar{L}_0)^{1/q}} \Gamma(1 + 1/q) \quad (18)$$

$$D^2(\sigma_{(x), \bar{L}}) = \frac{\sigma_\omega^2}{(\bar{L}/\bar{L}_0)^{2/q}} \left[ \Gamma \left( 1 + \frac{2}{q} \right) - \Gamma^2 \left( 1 + \frac{1}{q} \right) \right], \quad (19)$$

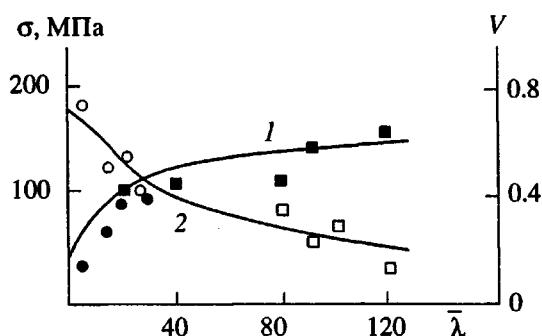


Рис. 3. Изменение прочности при растяжении  $\sigma$  (1) и коэффициента вариации  $V$  (2) в зависимости от  $\bar{\lambda}$ . Сплошные линии 1 и 2 рассчитаны по формулам (15) и (17) соответственно. Полимерный композит – на основе фенолформальдегидной матрицы и гранул стекловолокна ( $l = 10$  мм,  $d = 0.2$  мм,  $C_0 = 0.43$ ); экспериментальным точкам, отмеченным черными и белыми квадратами, соответствует  $d = 0.030$  мм.

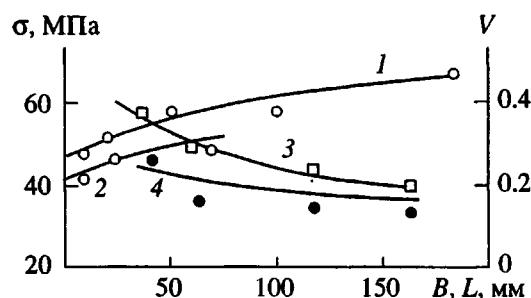


Рис. 4. Изменение прочности при растяжении  $\sigma$  с увеличением ширины образцов  $B$  для толщины образцов  $h = 3$  (1), 2 мм (2), с увеличением длины  $L$  (3); 4 – зависимость коэффициента вариации  $V$  от  $L$ . Сплошные линии 3 и 4 рассчитаны по формулам (18) и (19) соответственно. Полимерный композит – на основе фенолформальдегидной матрицы и гранул стекловолокна ( $l = 10$  мм,  $d = 0.2$  мм,  $C_0 = 0.43$ ).

где  $\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt$  – гамма-функция,  $\sigma_u$ ,  $\sigma_\omega$  и  $q$  – параметры функции распределения Вейбулла,  $\bar{L}_0$  – эталонная длина. Рассчитанные по соотношениям (18) и (19) значения прочности  $\langle \sigma_{(x), \bar{L}} \rangle$  и коэффициенты вариации  $V$  в зависимости от длины образцов показаны на рис. 4. Приведенные там же результаты соответствующих экспериментов подтверждают справедливость формул (18) и (19). Однако зависимости прочности от ширины образцов  $\bar{B}$ , представленные на этом же рисунке, и от относительного размера  $\bar{\lambda}$  (рис. 3) имеют противоположный характер, чем это предсказывает

**Таблица 2.** Влияние ширины образцов  $B$  (мм) на прочность при растяжении  $\sigma_{(x)}$  и деформацию разрыва  $\varepsilon_{(x)}$  композиционных материалов на основе ПЭВП и стекловолокон ( $C_0 = 0.20$ )\* (толщина образцов  $h = 4$  мм)

$\sigma_{(x)}$ , МПа		$\varepsilon_{(x)}$ , %	
$B = 8$	$B = 20$	$B = 8$	$B = 20$
54.8	74.0	2.8	5.0
59.0	75.1	3.3	5.8
60.3	76.8	3.6	5.9
61.0	79.9	3.9	6.0
61.7	85.9	4.2	6.1
63.2	87.2	4.3	6.3
65.0	88.7	4.3	6.3
67.4	93.2	4.3	6.3
79.8	102.7	4.4	6.3
$\bar{\sigma} = 63.6$	$\bar{\sigma} = 84.9$	$\bar{\varepsilon} = 3.9$	$\bar{\varepsilon} = 6.10$
$V = 0.16$	$V = 0.11$	$V = 0.14$	$V = 0.07$

\*Указаны индивидуальные значения прочности при растяжении и деформации разрыва. В нижней части даны соответствующие средние значения и коэффициенты вариации.

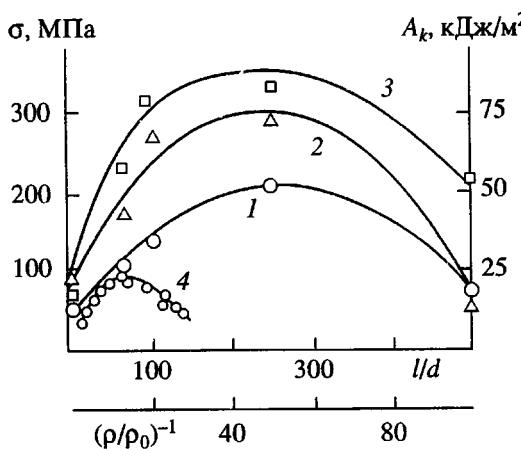
выражение (18), если  $\bar{L}/\bar{L}_0$  интерпретировать как увеличение объема за счет изменения  $B$  и  $\bar{\lambda}$  (в статистической теории хрупкой прочности не делается различия, за счет какого измерения изменя-

ется объем). Подобный вывод можно сделать и относительно влияния толщины образцов на прочность КМ. Действительно, из рис. 4 следует, что прочность образцов толщиной 3 мм (кривая 1) выше, чем для образцов толщиной 2 мм (кривая 2), что также согласуется с развитой теорией, поскольку  $\bar{\lambda}$  выше и соответственно  $P_{\bar{\lambda}}$  ниже в первом случае, чем во втором. Непригодность статистики Вейбулла для описания прочности подобных композитов отмечена также в работе [9].

Результаты экспериментальных исследований прочности полимерных композитов на основе термопластичной матрицы с разной шириной образцов (табл. 2) также не подтверждает выводов статистической теории хрупкой прочности [6, 10, 11], но находятся в полном соответствии с теорией формирования кластеров, сформулированной в настоящей работе. Средняя прочность при растяжении стохастически армированных образцов шириной 20 мм оказалась почти на 35% выше аналогичных показателей для образцов шириной 8 мм при одновременном уменьшении коэффициента вариации почти в 1.5 раза. Характерно, что увеличение прочности сопровождалось и ростом деформации разрыва более, чем на 50% и уменьшением коэффициента вариации в 2 раза.

Особый интерес представляет уменьшение  $d$  при заданном  $l$ , так как при этом возрастает параметр  $l/d$ , следовательно, и теоретическая прочность композитов [7]. Однако с увеличением этого параметра выше некоторого значения уменьшается насыпная плотность анизометрических частиц настолько, что происходит резкий излом частиц при их упаковке до заданной концентрации в композите [12, 13], сопровождающийся и резким уменьшением прочности.

Повышение  $d$  ( $l = \text{const}$ ) приводит к уменьшению  $l/d$  и  $\bar{\lambda}$ , при этом увеличивается насыпная плотность, уменьшается излом анизометрических частиц, однако в этом случае возрастает вероятность образования кластеров критического размера и уменьшается армирующая способность частиц, что приводит также к уменьшению прочности композитов. Таким образом, зависимость прочности от насыпной плотности анизометрических частиц (и связанных с ней параметров  $\bar{\lambda}$  и  $l/d$ ) характеризуется наличием максимума, что наблюдается и экспериментально (рис. 5). Параметр  $l/d$  изменяли, главным образом, за счет количества стеклянных моноволокон в армирующих элементах. Объемное содержание волокон 0.47–0.53. Полимерная матрица та же, что и на рис. 4, за исключением кривой 4, которая соответствует результатам испытаний полиэфирных



**Рис. 5.** Изменение прочности при растяжении (1), изгибе (3), удельной ударной вязкости (2, 4) в зависимости от параметра  $l/d$  и относительной насыпной плотности армирующих элементов  $\rho/\rho_0$  ( $\rho_0$  – плотность собственно армирующих элементов).

пресс-композитов на основе комбинаций стекловолокон длиной 6 мм и минерального дисперсного наполнителя, выполненных А.Р. Бельником при изготовлении образцов из армирующих материалов, предоставленные фирмой "Vetrotex". Присутствие дисперсного наполнителя и различие в технологии совмещения компонентов сдвинуло максимум прочности этих композитов в область более высоких значений насыпной плотности армирующих элементов.

### ОРИЕНТАЦИОННО-УПОРЯДОЧЕННАЯ СТРУКТУРА

Развитые в настоящей работе представления о формировании кластеров в структуре КМ позволяют понять закономерности прочностных свойств КМ и с ориентированной структурой, в которых анизометричные частицы длиной  $l$  и приведенным диаметром  $d$  частично ориентированы в каком-либо направлении. Для определенности положим, что этим направлением является ось  $x_3$ . Тогда роль кластеров выполняет совокупность торцевых зон анизометричных частиц в плоскости  $x_1 - x_2$ , так как случайное совпадение торцов нескольких частиц является дефектом структуры, когда локальная прочность во много раз ниже прочности соответствующего бездефектного композита.

Определим вероятность  $P_{\bar{\lambda}}$  появления хотя бы одного такого дефекта критического размера в структуре ориентационно-упорядоченного композита. Прежде всего отметим, что такой дефект (кластер) образуется не обязательно при точном совпадении торцов соседних анизометричных частиц. Достаточно допустить возможность их относительного сдвига на величину  $\pm \Delta l$  относительно любой произвольной плоскости  $x_1 - x_2$ , составляющей некоторую заданную долю  $\gamma$  ( $\gamma \ll 1$ ) от критической длины  $l^*$  анизометричной частицы, при которой происходит практически полная передача нагрузки на анизометричную частицу от полимерной матрицы. Тогда, полагая распределение центров тяжести частицы относительно плоскости  $x_1 - x_2$  равновероятным с плотностью  $\rho_{(x)} = 2/l$ , вероятность  $P_a$  обнаружить такой единичный элемент структуры (дефект) в плоскости  $x_1 - x_2$  равна

$$P_a = \frac{\langle \Delta l \rangle}{l/2} C_0 = C_0 \frac{2}{l} \left( \frac{2}{l} \int_0^{\Delta l} x dx \right) = 2C_0 \left( \frac{\gamma l^*}{l} \right)^2 \quad (20)$$

Средний размер кластера в направлении оси  $x_3$

$$\langle l_a \rangle = 2\langle \Delta l \rangle = 2 \frac{2}{l} \int_0^{\Delta l} x dx = \left( \frac{2\gamma l^*}{l} \right) l^* = \beta l^* \quad (21)$$

Среднему размеру кластера  $\langle l_a \rangle$  соответствует  $\bar{L} = L/\langle l_a \rangle$ . При этом  $\bar{\lambda} = F/d^2$ . Найденные значения  $P_a$ ,  $\bar{L}$  и  $\bar{\lambda}$  позволяют оценить вероятность  $P_{\bar{\lambda}}$ , обнаружить хотя бы один кластер размером  $\bar{\lambda}^*$ , представляющим собой совокупность торцов анизометричных частиц, сдвинутых относительно друг друга не более, чем на величину  $\pm \Delta l = \pm \gamma l^*$ . С учетом кластеров в структуре ориентационно-упорядоченных анизометричных частиц в направлении оси  $x_3$  со степенью ориентации  $S$  представим функцию распределения прочности при растяжении вдоль оси  $x_3$   $R_{\bar{\lambda}}(\sigma_{3(S)})$  таких композитов в следующем виде:

$$R_{\bar{\lambda}}(\sigma_{3(S)}) = S \sum_i R(\sigma_{3(||)} | \bar{\lambda}_{i(||)}) P_{\bar{\lambda}_{i(||)}} + \\ + (1 - S) \sum_i R(\sigma_{(x)} | \bar{\lambda}_{i(x)}) P_{\bar{\lambda}_{i(x)}} \quad (22)$$

Здесь индексом ( $S$ ) отмечены величины, относящиеся к частично упорядоченной структуре со степенью ориентации  $S$ , индексом ( $||$ ) – к строго упорядоченной структуре, ( $x$ ) – к беспорядочной структуре.

Заметим, что  $P_{\bar{\lambda}_{i(||)}}$  и  $P_{\bar{\lambda}_{i(x)}}$  – разные величины, так как кластеры в упорядоченной и хаотической структурах формируются различным образом.

Функции  $R(\sigma_{3(||)} | \bar{\lambda}_{1(||)})$  и  $R(\sigma_{3(||)} | \bar{\lambda}_{2(||)})$  имеют тот же смысл, что и аналогичные функции для хаотического распределения, т.е. определяют распределение прочности при  $\bar{\lambda} \rightarrow 1$  и  $\bar{\lambda} \rightarrow \infty$  соответственно.

В равенстве (22) предполагается, что прочности хаотической составляющей структуры и строго ориентированной складываются аддитивно; однако во многих случаях данное предположение не выполняется из-за различия деформации разрыва соответствующих КМ, в связи с чем сделанное предположение является достаточно грубым приближением. Аналогичное соображение относится и к каждой сумме выражения (22), поэтому равенство (22) может служить лишь для приближенной оценки  $R_{\bar{\lambda}}(\sigma_{3(S)})$ .

Анализируя выражение (22), можно заключить, что исходные размеры анизометричных частиц  $l$  и  $d$  по-разному влияют на формирование кластеров в ориентированной составляющей структуры композитов. Поэтому их влияние на прочность уже не зависит только от безразмерного параметра  $l/d$ , как в случае квазиоднородной структуры [7]. Влияние этого параметра в

**Таблица 3.** Влияние ширины образцов  $B$  на прочность при растяжении  $\sigma$  и коэффициент вариации  $V$  модельных композитов с различной структурой\*

Вариант	Параметры структуры			Ориентационно-упорядоченная структура			Хаотическая структура	
	$l$ , мм	$b$ , мм	$l/d$	$S$	$B = 10$ мм	$B = 50$ мм	$B = 10$ мм	$B = 50$ мм
1	20	50	3.5	0.65	58.0/17.2	65.0/13.8	36.0/36.0	50.0/28.0
2	5	2	4.4	0.65	75.5/16.0	88.0/10.7	37.0/21.6	48.0/17.7
3	20	5	11.2	0.65	71.0/18.3	80.0/12.5	42.0/19.0	48.7/11.3
4	20	2	17.7	—	—	—	69.5/18.5	97.5/12.5
5	50	2	44.0	0.80	217/25.0	205/34.0	79.0/29.0	110/15.5

\* В числителе указана прочность (МПа), в знаменателе – коэффициент вариации (%).

выражении (22) проявляется через распределения  $R(\sigma_{(x)}|\bar{\lambda}_{2(x)})$  и  $R(\sigma_{3(II)}|\bar{\lambda}_{2(II)})$  при  $\lambda \rightarrow \infty$ .

Экспериментальные исследования прочности КМ с ориентационно-упорядоченной структурой на основе фенолоформальдегидной полимерной матрицы проводили параллельно с исследованием прочности композитов с хаотической структурой с той же матрицей при идентичных соотношениях размеров анизометрических частиц (армирующих элементов) и образцов. Во всех случаях объемная концентрация анизометрических частиц (гранул из параллельно уложенных и склеенных между собой стекловолокон) была одна и та же и составляла  $C_0 = 0.53$ . При этом их длину  $l$  и поперечные размеры  $b$  варьировали независимо. Анализ результатов этих экспериментальных исследований (табл. 3) без вычислений, связанных с многократным интегрированием системы дифференциальных уравнений (1), показывает их качественное соответствие с предлагаемой теорией формирования кластеров. Действительно, рассматривая варианты 1 и 3 для упорядоченной структуры, в которых при одинаковой длине армирующих элементов (20 мм) и отличии поперечного размера в 10 раз, видно, что прочность при увеличении ширины образцов больше возрастает для варианта с меньшим поперечным размером, так как при одном и том же  $P_a$  относительная площадь  $\bar{\lambda}$  изменяется для этого варианта больше, а, следовательно, более резко уменьшается и вероятность  $P_{\bar{\lambda}_{1(II)}}$ .

Для вариантов 2 и 5 упорядоченной структуры длина армирующих частиц отличается в 10 раз (с 5 до 50 мм) при неизменном поперечном размере (2 мм). В данном случае вероятность  $P_a$  для вари-

анта 2 намного выше и, следовательно, вероятность  $P_{\bar{\lambda}_{1(II)}}$  существенно ниже в образцах шириной 50 мм по сравнению с образцами шириной 10 мм.

Вариант 5 характеризуется низким  $P_a$  из-за большой длины армирующих элементов. Поэтому вероятность  $P_{\bar{\lambda}_{1(II)}}$  низка в образцах шириной как 10, так и 50 мм; в последнем случае прочность не только не возросла, но даже несколько уменьшилась, а коэффициент вариации увеличился. Для непрерывных волокон, когда  $P_a = 0$  и кластеры не образуются, наблюдается дальнейшее понижение прочности композитов этого же состава с увеличением площади поперечного сечения образцов, что может быть объяснено влиянием на прочность дефектов иной природы.

Для вариантов хаотической структуры наблюдается обратная картина. Для варианта 2 характерно повышение прочности на 30% при изменении ширины образцов с 10 до 50 мм, в то время как для варианта 5 прочность повысилась на 40%, при этом коэффициент вариации в первом случае уменьшился в 1.2 раза, а во втором – почти в 2 раза. Такие результаты свидетельствуют о том, что для варианта 5 при увеличении ширины образцов резко уменьшилась вероятность  $P_{\bar{\lambda}_{1(x)}}$  образования кластеров критического размера, что полностью соответствует теории, так как для хаотической структуры относительная площадь  $\bar{\lambda}$  и критический размер кластера определяются длиной армирующих элементов. Для варианта 5, который характеризуется большей длиной армирующих элементов, относительное изменение  $\bar{\lambda}$  и  $P_{\bar{\lambda}_{1(x)}}$  при увеличении ширины образцов существенно больше, чем для варианта 2.

Для всех исследованных вариантов структуры композитов при увеличении ширины образцов

наблюдается уменьшение рассеивания показателей прочности, выражаемое уменьшением коэффициента вариации в 1.5–2.0 раза, что также подтверждает теоретические выводы.

При концентрациях наполнителя выше пороговой становятся существенными переколяционные эффекты. Однако для некоторых важнейших свойств композитов, таких как хрупкая прочность при растяжении, роль рассмотренных кластеров по-прежнему остается определяющей, о чем свидетельствуют результаты представленных экспериментов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### *Определение вероятностной меры $P$*

Предположим, что вероятностная мера  $P_{\bar{\lambda}}$  для всех  $\bar{\lambda}$ -подмножеств с квазиплощадью  $Q(\bar{\lambda})$  нам известна. Расширим эту меру на  $\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda}$  подмножества с квазиплощадью  $Q(\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda})$  (рис. 6);  $\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda}$ -подмножества являются объединением непересекающихся подмножеств  $\bar{\lambda}$  и  $\Delta\bar{\lambda}$ , т.е.  $\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda} = \bar{\lambda} \cup \Delta\bar{\lambda}$ . В силу аддитивности квазиплощади для непересекающихся подмножеств  $Q(\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda}) = Q(\bar{\lambda}) + Q(\Delta\bar{\lambda})$ . Будем полагать, что  $\Delta\bar{\lambda}$ -подмножество имеет малую, но конечную квазиплощадь  $Q(\Delta\bar{\lambda})$ . Обозначим через  $P(a|\bar{\lambda})$  условную вероятность обнаружить элемент  $a$ , принадлежащий  $\bar{\lambda}$ -кластеру при условии, что в  $\bar{\lambda}$ -подмножестве содержится хотя бы один  $\bar{\lambda}$ -кластер. Тогда  $P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})$  – вероятность обнаружить  $\bar{\lambda}$ -подмножество, в котором находится хотя бы один  $\bar{\lambda}$ -кластер и элемент  $a$ , принадлежащий этому кластеру.  $P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})$  – та же вероятность, отнесенная к  $\Delta\bar{\lambda}$ -подмножествам и соответственно к  $\Delta\bar{\lambda}$ -кластерам, равным  $\Delta\bar{\lambda}^* = c\Delta\bar{\lambda}$ . Так как соответствующие события в  $\bar{\lambda}$  и  $\Delta\bar{\lambda}$ -подмножествах независимы, вероятность совпадения этих событий равна  $P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})$ .

Используя результат, полученный в работе [14] и заключающийся в том, что вероятность пересечь случайный элемент структуры контуром произвольной формы в некоторой плоскости равна геометрической вероятности обнаружить этот элемент в плоскости (объеме), можно трактовать вероятность  $P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})$  как отношение длины, занятой элементами  $a$ , пересекающими границу  $\bar{\lambda}$ -под-

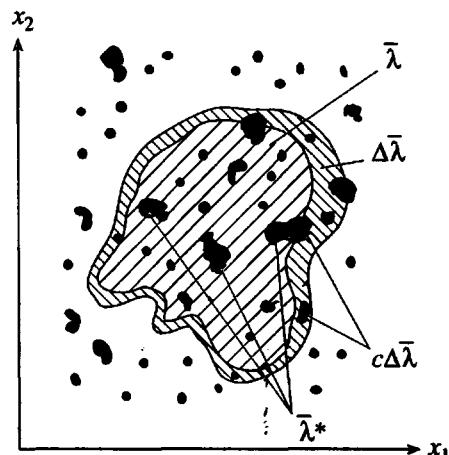


Рис. 6. Схема и построение  $\bar{\lambda}$  и  $\Delta\bar{\lambda}$ -подмножеств и кластеров  $\bar{\lambda}^*$  в плоскости  $x_1-x_2$ .

множеств и принадлежащими  $\bar{\lambda}^*$ -кластерам, имеющим хотя бы один  $\bar{\lambda}^*$ -кластер, к общему периметру границ. Это справедливо и для  $\Delta\bar{\lambda}$ -подмножеств и  $\Delta\bar{\lambda}^*$ -кластеров.

Таким образом, выражение  $P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})$  определяет вероятность совпадения элементов  $a$ , принадлежащих общему контуру  $\bar{\lambda}$  и  $\Delta\bar{\lambda}$ -подмножеств и одновременно принадлежащих  $\bar{\lambda}^*$  и  $\Delta\bar{\lambda}^*$ -кластерам соответствующих подмножеств, или вероятность образования  $\bar{\lambda}^* + \Delta\bar{\lambda}^*$ -кластеров в  $\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda}$ -подмножествах. Далее в скобки будем заключать те  $\bar{\lambda}$ -подмножества, в которых имеется хотя бы один  $\bar{\lambda}^*$ -кластер.

Для оценки вероятности  $P_{(k)}$  образования указанных кластеров в  $\bar{\lambda}$  из  $L$  слоев можно воспользоваться схемой независимых испытаний

$$P_{(k)} = C_L^k [P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})]^k \times \\ \times [1 - P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})]^{L-k} \quad (1)$$

Тогда для всех  $1 \leq k \leq L$

$$P(k \geq 1) = \sum_{k=1}^L C_L^k [P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})]^k \times \\ \times [1 - P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})]^{L-k} = \\ = 1 - P(k=0) = 1 - [1 - P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})]^L$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} P_{\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda}} &= P(k \geq 1) = \\ &= 1 - [1 - P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})]^{\bar{L}} = \\ &= 1 - e^{\bar{L} \ln[1 - P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})]} \approx \\ &\approx 1 - e^{-\bar{L} P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda})} \end{aligned} \quad (2)$$

при условии, что  $P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\Delta\bar{\lambda}} (a|\Delta\bar{\lambda}) \ll 1$ . Далее положим квазиплощадь  $Q_{\Delta\bar{\lambda}}$  такой, что в плоскости  $x_1 - x_2$  увеличение  $\bar{\lambda}^*$ -кластера в  $(\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda})$ -подмножествах происходит только на один элемент  $a$ . В этом случае вероятность обнаружить  $\Delta\bar{\lambda}^*$ -кластер (обозначим его через  $\Delta\bar{\lambda}_0^*$ ) в  $\Delta\bar{\lambda}$ -подмножествах равна вероятности обнаружить элемент  $a$ , т.е.  $P_{\Delta\bar{\lambda}} P(a|\Delta\bar{\lambda}) = P_a$  при  $Q_{\Delta\bar{\lambda}^*} = 1$ . Тогда  $P_{\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda}} \approx 1 - e^{-\bar{L} P_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})}$ , а вероятностную меру  $\Delta P_{\bar{\lambda},n}$ , отнесенную к подмножествам последовательности  $\Delta\bar{\lambda}_n$ , стягивающейся при  $n \rightarrow \infty$  к границе  $\Gamma_{\Delta\bar{\lambda}}$  между  $\bar{\lambda}$  и  $\Delta\bar{\lambda}$ -подмножествами, к которой принадлежат и  $c\Delta\bar{\lambda}_n = \Delta\bar{\lambda}_n^*$ -кластеры при  $n \rightarrow \infty$ , определим из условия линейной зависимости  $\Delta P_{\bar{\lambda},n}$  от  $\Delta\bar{\lambda}_n^*$  в этом процессе

$$\begin{aligned} \Delta P_{\bar{\lambda},n}(Q_{c\Delta\bar{\lambda}_n}) &= \Delta P_{\bar{\lambda}}(Q_{\Delta\bar{\lambda}_0^*})(Q_{c\Delta\bar{\lambda}_n}|Q_{\Delta\bar{\lambda}_0^*}) = \\ &= -[P_{\bar{\lambda}} - P_{\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda}}] \frac{Q_{c\Delta\bar{\lambda}_n}}{Q_{\Delta\bar{\lambda}_0^*}} = \\ &= -[P_{\bar{\lambda}} - (1 - e^{-\bar{L} P_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})})] c\Delta\bar{\lambda}_n \end{aligned}$$

Из последнего равенства можно определить производную от абсолютно непрерывной счетно-аддитивной функции множеств  $P_{\bar{\lambda}}$  [5]

$$\frac{dP_{\bar{\lambda}}}{d(c\bar{\lambda})} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\Delta P_{\bar{\lambda},n}}{c\Delta\bar{\lambda}_n} = -[P_{\bar{\lambda}} - (1 - e^{-\bar{L} P_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})})] \quad (3)$$

Для решения дифференциального уравнения (3) относительно  $P_{\bar{\lambda}}$  необходимо определить неизвестную вероятность  $P(a|\bar{\lambda})$  как функцию  $c\bar{\lambda}$ . Для оценки величины  $P(a|\bar{\lambda})$  следует иметь в виду по определению только  $(\bar{\lambda})$ -подмножества.

Непосредственно определить величину  $P(a|\bar{\lambda})$  достаточно сложно. Поэтому оценим изменение

вероятности  $\Delta P(a|\bar{\lambda})$  при переходе от  $(\bar{\lambda})$ -подмножеств к  $(\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda})$ -подмножествам. Это изменение определяется, с одной стороны, уменьшением количества  $\bar{\lambda}^* + \Delta\bar{\lambda}^*$ -кластеров в  $(\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda}^*)$ -подмножествах по сравнению с количеством (вероятностной мерой)  $\bar{\lambda}^*$ -кластеров в соответствующих  $(\bar{\lambda})$ -подмножествах. С другой стороны,  $\Delta P(a|\bar{\lambda})$  определяется увеличением количества элементов  $a$  в  $\bar{\lambda}^* + \Delta\bar{\lambda}^*$ -кластерах относительно  $\bar{\lambda}^*$ -кластеров при одновременном изменении общего количества структурных элементов в соответствующих подмножествах.

Положим, как и ранее,  $Q_{\Delta\bar{\lambda}}$  таковой, что  $Q_{\Delta\bar{\lambda}^*} = 1$  и предположим далее, что общее число структурных элементов в  $(\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda})$ -подмножествах и в соответствующих  $(\bar{\lambda})$ -подмножествах примерно одинаково. Тогда  $\Delta P(a|\bar{\lambda})$  определяется отношением числа  $\bar{\lambda}^* + \Delta\bar{\lambda}^*$ -кластеров в указанных  $(\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda})$ -подмножествах к общему числу структурных элементов в  $(\bar{\lambda})$ -подмножествах. Заметим, что при этом число  $\bar{\lambda}^* + \Delta\bar{\lambda}^*$ -кластеров равно числу  $\Delta\bar{\lambda}^*$ -кластеров в  $(\bar{\lambda})$ -подмножествах.

Пусть  $N$  – общее число структурных элементов во всех  $\bar{\lambda}$ -подмножествах. Тогда  $NP_a$  – число элементов  $a$  в этих подмножествах.  $NP_a P_{\bar{\lambda}}^2$  – число элементов  $a$  в  $(\bar{\lambda})$ -подмножествах, пересекающих границу  $(\bar{\lambda})$ -подмножеств, т.е. тех  $(\bar{\lambda})$ -подмножеств, в которых образуются  $\bar{\lambda}^* + \Delta\bar{\lambda}^*$ -кластеры, при их расширении до  $(\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda})$ -подмножеств, так как при этом должны одновременно произойти два события. Первое событие – выбрать подмножество  $(\bar{\lambda})$  из  $\bar{\lambda}$ -подмножеств; вероятность этого события  $P_{\bar{\lambda}}$ . Второе событие – пересечение  $\bar{\lambda}^*$ -кластерами границы  $\Gamma_{\bar{\lambda}}(\bar{\lambda})$ -подмножеств, вероятность которого также равна  $P_{\bar{\lambda}}$  [14]. Вероятность одновременного наступления событий равна  $P_{\bar{\lambda}}^2$  в силу их независимости. Тогда

$(NP_a - NP_a P_{\bar{\lambda}}^2)$  – число элементов  $a$  в  $(\bar{\lambda})$ -подмножествах, в которых не образуются  $\bar{\lambda}^* + \Delta\bar{\lambda}^*$ -кластеры.

$NP_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})$  – число элементов  $a$ , принадлежащих  $\bar{\lambda}^*$ -кластерам в  $(\bar{\lambda})$ -подмножествах. Далее отметим, что вероятность  $P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})$  можно интерпретировать как долю периметра  $(\bar{\lambda})$ -подмножеств, занятых элементами  $a$  и принадлежащими  $\bar{\lambda}^*$ -кластерам, в общей длине периметра указанных подмножеств.

Аналогичная интерпретация справедлива и для  $(\Delta\bar{\lambda})$ -подмножеств, имеющих общую границу с  $(\bar{\lambda})$ -подмножествами. Поэтому выражению  $NP_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda})$  можно придать смысл количества элементов  $a$ , принадлежащих  $\bar{\lambda}^*$ -кластерам и границе  $(\bar{\lambda})$ -подмножеств одновременно. Доля  $P_{\bar{\lambda}}$  такого количества принадлежит  $\Delta\bar{\lambda}^*$ -кластерам в  $(\Delta\bar{\lambda})$ -подмножествах, так как вероятность пересечь границу  $\bar{\lambda}^*$ -кластерами равна  $P_{\bar{\lambda}}$ . Отсюда следует, что выражение  $NP_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) P_{\bar{\lambda}}$  есть число элементов  $a$ , принадлежащих  $\Delta\bar{\lambda}_0^*$ -кластерам при  $(Q_{\Delta\bar{\lambda}_0^*} = 1)$  в тех  $(\bar{\lambda})$ -подмножествах, в которых образуются  $\bar{\lambda}^* + \Delta\bar{\lambda}^*$ -кластеры при их расширении до  $(\bar{\lambda} + \Delta\bar{\lambda})$ -подмножеств. Таким образом,  $NP_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) - NP_a P_{\bar{\lambda}}^2 P(a|\bar{\lambda})$  означает количество элементов  $a$ , принадлежащих  $\bar{\lambda}^*$  и  $\bar{\lambda}^* + \Delta\bar{\lambda}^*$ -кластерам в  $(\bar{\lambda})$ -подмножествах и не принадлежащих  $\Delta\bar{\lambda}^*$ -кластерам.

Суммируя изложенное выше, окончательно имеем следующее выражение для определения  $\Delta P(a|\bar{\lambda})$ :

$$\begin{aligned} P_{\bar{\lambda}} \Delta P(a|\bar{\lambda}) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} [NP_a - (NP_a - NP_a P_{\bar{\lambda}}^2) - \\ &- (NP_a P_{\bar{\lambda}} P(a|\bar{\lambda}) - NP_a P_{\bar{\lambda}}^2 P(a|\bar{\lambda}))] = \\ &= P_{\bar{\lambda}} P_a [P_{\bar{\lambda}} - P(a|\bar{\lambda})(1 - P_{\bar{\lambda}})] \end{aligned} \quad (4)$$

Аналогично предыдущей схеме из соотношения для стягивающейся системы подмножеств  $c\Delta\bar{\lambda}_n$  следует, что

$$\Delta P(a|\bar{\lambda}) = P_a [P_{\bar{\lambda}} - P(a|\bar{\lambda})(1 - P_{\bar{\lambda}})] c\Delta\bar{\lambda}_n, \quad (5)$$

откуда предельным переходом при  $n \rightarrow \infty$  можно получить дифференциальное уравнение для  $P(a|\bar{\lambda})$

$$dP(a|\bar{\lambda})/d(c\bar{\lambda}) = P_a [P_{\bar{\lambda}} - P(a|\bar{\lambda})(1 - P_{\bar{\lambda}})] \quad (6)$$

Таким образом, для определения  $P_{\bar{\lambda}}$  и  $P(a|\bar{\lambda})$  имеем систему дифференциальных уравнений (3) и (6).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Гай М.И., Акопян Е.Е., Ениколов Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 1. С. 128.
2. Гай М.И., Маневич Л.И., Ошмян В.Г. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 1. С. 83.
3. Жук А.В. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ РАН, 1992.
4. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.
5. Шилов Г.Е., Гуревич Б.А. Интеграл, мера и производная. М.: Наука, 1967.
6. Weibull A. Statistical theory of the Strength of materials. Stockholm: Proc. Roy. Swedish Inst. Res., 1939.
7. Альперин В.И., Корольков Н.В., Мотавкин А.В. Конструкционные пластики. М.: Химия, 1979.
8. Мотавкин А.В. // Завод. лаб. 1974. № 1. С. 76.
9. Bushko Wit.C., Stokes Vijay K. // Polym. Compos. 1994. V. 15. № 5. P. 359.
10. Freudenthal A.M. Statistical Approach to Brittle Fracture. – An Advanced Treatise / Ed. by Liebowitz H. New York: Acad. Press, 1968. V. 2.
11. Zweben C., Rosen B.W. // J. Mech., Phys. Solids. 1970. № 18. P. 189.
12. Мотавкин А.В., Ениколов Н.С. // Механика композиционных материалов. 1988. № 4. С. 616.
13. Мотавкин А.В., Компаниец В.З., Тарасова Г.М., Городничева Г.Н., Ениколов Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. № 3. С. 642.
14. Салтыков С.Н. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970.

# Cluster Formation in the Structure of Polymeric Composites

A. V. Motavkin and E. M. Pokrovskii

*Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract**—A theory is proposed that describes the phenomenon of cluster formation in the structure of polymeric composites. Using dispersion-filled composite as a main model and proceeding from a statistical distribution of disperse particles in the polymer matrix, a system of differential equations is derived for determining the probability of finding at least a single cluster representing an aggregation of a given number of particles, depending on their bulk concentration and dimensions. Computer simulation of a random composite structure confirmed validity of the theoretical results. On this basis, a notion of clusters formed in the composites is formulated, according to which the clusters are filled with anisotropic particles and have disordered or orientation-ordered structures. Relationships are derived that allow the strength of the composite to be estimated taking into account their local structural inhomogeneity caused by the appearance of clusters having critical dimensions. Theoretical conclusions agree with the results of experimental investigation of the strength of polymeric composites with various initial structures and dimensions of the samples.