

УДК 541.64:532.135:539.2

## РЕОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДОФАЗНОГО ФОРМОВАНИЯ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2002 г. А. В. Мотавкин, В. Ф. Скородумов, Е. М. Покровский

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”

103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 19.02.2002 г.

Принята в печать 04.03.2002 г.

Проведен реологический анализ течения слоя нелинейно-вязкого полимерного композита эллиптической формы, сдавливаемого параллельными пластинами с учетом сжимаемости композита и нестационарности температурного поля. Решение осуществлено в два этапа. На первом этапе композит принят несжимаемым, на втором полученное решение уточнялось с учетом сжимаемости композита. На этой основе выделены и определены относительные размеры двух зон в тензорном поле ориентации анизометрических армирующих частиц. Теоретические выводы подтверждены экспериментально.

### ВВЕДЕНИЕ

Твердофазное формование – эффективный способ использования ориентационного упорядочения структуры полимерных композиционных материалов (КМ) с целью максимального повышения их прочности [1]. Реализация этой цели связана с гидродинамическими условиями течения КМ в процессе их формования. Поэтому начальным этапом создания высокопрочных КМ является реологический анализ процесса формования. Такой анализ позволяет, с одной стороны, определить для заданных условий формования результирующее поле скоростей, задающее тензорное поле ориентации [2], а с другой стороны, управлять этими условиями для получения оптимального распределения тензора ориентации. Требования оптимальности условий формования могут включать в себя отсутствие или наличие ориентационных напряжений и деформаций в КМ, не превышающих некоторого допустимого уровня [3, 4]: этот эффект во многих случаях может быть определяющим.

Типичная схема твердофазного формования заключается в сдавливании между параллельными пластинами исходной заготовки КМ с последующим течением в формующих полостях, образующих произвольные углы с плоскостью пластин. Схема соответствует и компрессионному формо-

ванию КМ на основе термореактивной полимерной матрицы.

Рассмотрим течение между сближающимися пластинами слоя КМ толщиной  $2h$  эллиптической формы в плане. Такая форма позволяет моделировать широкий набор геометрических форм от круга (квадрата) до вытянутого прямоугольника, заменяя их эллипсами с соответствующим отношением полуосей и той же площадью. Совместим начало координат с центром указанного слоя на пересечении осей симметрии эллипса. Ось  $x_1$  совпадает с большой полуосью, ось  $x_2$  – с малой, ось  $x_3$  направлена перпендикулярно плоскости  $x_1-x_2$ . На верхнюю пластину действует сила  $F_3(t)$  или задана скорость опускания пластины  $d(2h)/dt = W$ . Температура слоя  $T = T_h$ , температура пластин  $T = T_0$ .

Примем, что слой КМ может сжиматься, что принципиально для оценки поля тензора ориентации. Так как при твердофазном формировании процесс ведется ниже температуры плавления  $T_m$  для кристаллических или температуры стеклования  $T_g$  для аморфных полимеров, можно из-за высоких вязких напряжений пренебречь инерционными членами в уравнении движения и считать течение стационарным. Аналогичная задача для изотермического случая и несжимаемого КМ была рассмотрена в работе [5]. Для этой постановки задачи полученные результаты давали приемлемую точность только в двух крайних случаях: при

E-mail: nazhivin@cc.nifhi.ac.ru (Наживин Евгений Андреевич).

стремлении эллипса либо к кругу, либо к бесконечной длинной полосе. В данной работе приводится решение, дающее необходимую точность во всем диапазоне геометрических форм слоя сжимаемого КМ при нестационарном температурном поле, причем это решение позволяет выделить основные зоны тензорного поля ориентации.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Центральным моментом при постановке задачи является выбор реологического уравнения состояния [6, 7], которое примем в виде широко используемого степенного закона. Для рассматриваемой задачи толщина слоя мала по сравнению с его размерами в плане. Течение считается стационарным. Обозначим через  $u_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) и  $T_{ij}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) компоненты вектора скорости произвольной частицы КМ и тензора напряжений, действующих на произвольный малый объем  $dV$ ,  $\rho$  – плотность КМ. Тогда запишем определяющие уравнения в тензорной форме.

### Уравнение сохранения массы

$$\partial_j(\rho u_j) = 0, \quad j = 1, 2, 3 \quad (1)$$

### Уравнение движения (Стокса)

$$\partial_j T_{ij} = 0, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad (2)$$

где

$$T_{ij} = p\delta_{ij} + \tau_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (3)$$

Здесь  $\tau_{ij} = \mu_0[(1/2)I_2]^{(1-n)2n}\dot{\epsilon}_{ij}$  – тензор вязких напряжений,  $p$  – гидростатическое давление,  $\delta_{ij}$  – единичный тензор,  $\dot{\epsilon}_{ij} = (1/2)(\partial_j u_i + \partial_i u_j)$  – тензор скоростей деформаций,  $I_2 = 2((\partial_3 u_1)^2 + (\partial_3 u_2)^2)$  – квадратичный инвариант,  $\mu_0$  и  $n$  – реологические константы ( $\mu_0$  – коэффициент консистенции,  $n$  – индекс течения).

### Уравнение сохранения энергии

$$\rho C_p(dT/dt) = -\partial_j q_j + dp/dt + p\partial_j u_j + 2\tau_{ij}\dot{\epsilon}_{ij}, \quad (4)$$

где  $q_j = J\lambda\partial_j T$ , ( $j = 1, 2, 3$ ) – вектор теплового потока,  $J$  – механический эквивалент тепла,  $C_p$  – теплоемкость КМ при постоянном давлении в единицах механической энергии,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности.

Границные условия:  $u_1 = u_2 = 0$  при  $x_3 = \pm h$ ,  $p = p_0$  на границе эллипса  $\Gamma(x_1, x_2) = 0$ . На верхнюю пластину ( $x_3 = +h$ ) действует сила  $F_3(t)$  или задана скорость ее перемещения (скорость формования)  $W$ . В соответствии со сделанными допущениями было учтено, что  $\partial_1 u_1 \ll \partial_3 u_1$  и  $\partial_2 u_2 \ll \partial_3 u_2$ .

Поставленную задачу решали в два этапа. На первом этапе КМ принимали несжимаемым. На втором этапе полученное на первом этапе решение уточняли, учитывая зависимость плотности КМ от давления  $\rho = \rho(p)$ .

Были выполнены эксперименты по изучению поля скоростей при формировании эллиптической заготовки из ПЭ, наполненного мечеными анизометрическими частицами, при сдавливании ее между сближающимися параллельными пластинами. Согласно полученным результатам, линии тока в каждый момент времени представляют собой софокусные гиперболы, а линиями равного давления являются ортогональные к ним эллиптические кривые (рис. 1а). Поэтому для решения поставленной задачи целесообразно перейти к эллиптическим цилиндрическим координатам  $\sigma$ ,  $\tau$  и  $z$ , которые связаны с декартовой системой координат  $x_1, x_2, x_3$  соотношениями

$$x_1 = c\sigma\tau, \quad x_2^2 = c^2(\sigma^2 - 1)(1 - \tau^2), \quad x_3 = z, \quad (5)$$

где  $1 \leq \sigma \leq \infty$ ,  $-1 \leq \tau \leq 1$ ,  $-h \leq z \leq h$ . Криволинейные координаты  $\sigma$  и  $\tau$  определяются параметрами эллипса ( $b$  – большая полуось вдоль оси  $x_1$ ,  $a$  – малая полуось вдоль оси  $x_2$ ,  $c$  – фокусное расстояние) и полуосями софокусных гипербол  $b'$  из равенств

$$\sigma = b/c, \quad \tau = b'/c \quad (6)$$

Согласно выражениям (5) и (6), линии тока задаются координатными линиями  $\tau = \text{const}$ , а линии равного давления  $\sigma = \text{const}$ . Таким образом, в криволинейных координатах  $\sigma$  и  $\tau$  течение вдоль линии тока одномерное, что существенно упрощает решение задачи.

## АНАЛИЗ ПОЛЯ ДАВЛЕНИЙ И ПОЛЯ СКОРОСТЕЙ

Из уравнений (1)–(3) и заданных граничных условий после перехода в них к криволинейным координатам  $\sigma$ ,  $\tau$  и  $z$  можно получить выражение

для распределения давления  $p(\sigma, \tau)$  вдоль линии тока

$$p(\sigma, \tau) = p_0 + \bar{p}_\tau f(n) \left[ 1 - \left( S_\sigma / S_{\sigma_0} \right)^{(n+1)/n} \right] \quad (7)$$

Здесь

$$S_{\sigma_0} = \int_1^{\sigma_0} g_{\sigma\sigma}^{1/2} d\sigma, \quad S_\sigma = \int_1^\sigma g_{\sigma\sigma}^{1/2} d\sigma; \quad (8)$$

$$\begin{aligned} g_{\sigma\sigma} &= c^2 (\sigma^2 - \tau^2) (\sigma^2 - 1)^{-1}, \\ g_{\tau\tau} &= c^2 (\sigma^2 - \tau^2) (1 - \tau^2)^{-1}, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $g_{\sigma\sigma}$  и  $g_{\tau\tau}$  – компоненты фундаментального метрического тензора вдоль координатных линий  $\tau = \text{const}$  и  $\sigma = \text{const}$ ; функция  $f(n)$  показывает степень увеличения максимального давления на линии тока  $\tau = \text{const}$  по сравнению с индивидуальным для этой линии тока средним давлением  $\bar{p}_\tau$ . При  $n \gg 1$  эта функция определяется как

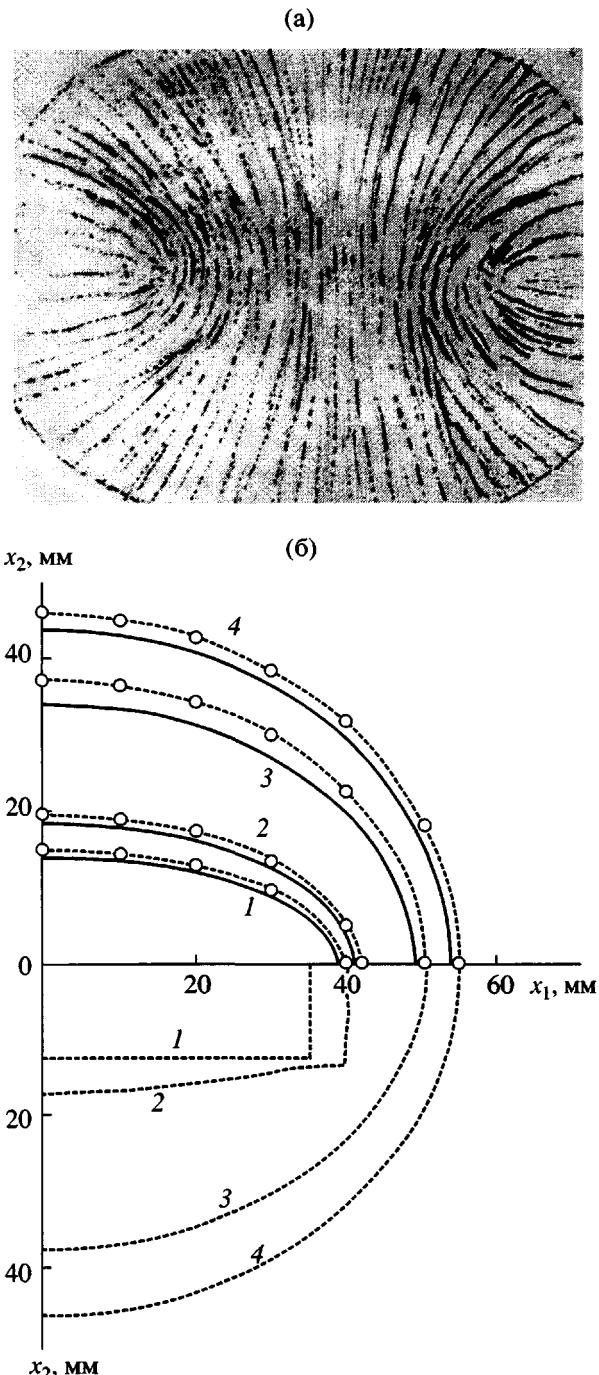
$$f(n) = 3(\sigma_0^2 + \sigma_0) / (\sigma_0^2 + \sigma_0 + 1)$$

В общем случае для произвольного  $n$  можно получить, что

$$f(n) \approx \frac{2n+1}{n+1} \frac{\sigma_0 - (1 - \pi/4)\sqrt{\sigma_0^2 - 1}}{\sigma_0 - [1 - (\pi/4)(2n+1)(3n+1)^{-1}]\sqrt{\sigma_0^2 - 1}} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \bar{p}_\tau &= p_0 + \frac{(n+2)^{1/n}}{h^{(n+2)/n}} |dh/dt|^{1/n} (n/(2n+1)) \times \\ &\times \left( \int_1^{\sigma_0} g_{\sigma\sigma}^{1/2} d\sigma \right)^{(n+1)/n} \end{aligned} \quad (11)$$

В дальнейшем будем полагать  $p_0 \approx 0$ . Оценим интеграл в выражении (11), разложив подынтегральную функцию в ряд по степеням  $\tau^2$  вблизи  $\tau^2 = 0$  и сохра-



**Рис. 1.** Экспериментальные данные: а – линии тока в процессе формования прямоугольной пластины из ПЭ при толщине  $2h = 1.2$  мм. Исходные размеры:  $2h_0 = 6$  мм, длина  $l = 80$  мм, ширина  $b = 10$  мм. б – Изменения контура исходной эллиптической и прямоугольной пластин с одинаковым объемом, площадью и соотношением размеров в плане из модельного материала (пластилина) в процессе их формования в зависимости от толщины  $2h$ . Толщина  $2h = 3.0$  (1); 2.0 (2); 0.85 (3) и 0.63 мм (4). Сплошные линии – расчет по формуле (19), штриховые – эксперимент.

нив три члена разложения. В результате получим приближение

$$\int_1^{\sigma_0} g_{\sigma\sigma}^{1/2} d\sigma \approx c \left[ \sqrt{\sigma_0^2 - 1} (1 - \tau^4/(8\sigma_0^2)) - (\tau^2/2 + \tau^4/8) \operatorname{arctg} \sqrt{\sigma_0^2 - 1} \right], \quad (12)$$

которое в широком диапазоне  $\sigma_0$  и  $\tau$  дает приемлемую точность оценки этого интеграла. Введем функцию

$$\lambda(\sigma_0, \tau) = \sqrt{\sigma_0^2 - 1} (1 - \tau^4/(8\sigma_0^2)) - (\tau^2/2 + \tau^4/8) \operatorname{arctg} \sqrt{\sigma_0^2 - 1} \quad (13)$$

Тогда

$$\bar{p}_\tau = \lambda^{(n+1)/n}(\sigma_0, \tau) (\sigma_0^2 - 1)^{-(n+1)/(2n)} \bar{p}_0 \quad (14)$$

( $\bar{p}_0 = \bar{p}_\tau$  при  $\tau = 0$ ). Распределение давления по площади эллипса аппроксимируется путем замены эллипса фигуруй, составленной из прямоугольной области между фокусами эллипса размером  $2c \times 2a$  и двумя сопряженными с ними полуциркулями радиусом  $r = a$ . Далее приближенно полагаем, что в соответствующих областях течение одномерное и осесимметричное. Тогда можно оценить давление  $\bar{p}_0$  и связать его с общим средним давлением  $\bar{p}$

$$\bar{p}_0 = \bar{\rho}(\sigma_0) \bar{p},$$

где  $\bar{\rho}(\sigma_0) = (\pi/4)\rho(\sigma_0) + 1 / ((2n+1)\pi/14)\rho(\sigma_0) + 1$  и

$\rho(\sigma_0) = (\sigma_0 - 1)^{3/2} / (\sigma_0 + 1)^{1/2}$ . Окончательно имеем

$$\bar{p}_\tau = \bar{\lambda}^{(n+1)/n}(\sigma_0, \tau) \bar{\rho}(\sigma_0) \bar{p} \quad (15)$$

Здесь  $\bar{\lambda}(\sigma_0, \tau) = (\sigma_0 - 1)^{-1/2}\lambda(\sigma_0, \tau)$  и  $\bar{p} = F_3/(\pi ab)$ . Таким образом, после подстановки выражения (15) в формулу (7) получим функцию распределения давления  $p(\sigma, \tau)$ . Полученное для  $\bar{p}_\tau$  выражение (15)

позволяет из уравнений (1)–(3) оценить средние по толщине слоя  $2h$  скорости потоков  $\bar{u}^{(\sigma_0)}$  на границе области при  $\sigma = \sigma_0$

$$\begin{aligned} \bar{u}^{(\sigma_0)} &= \\ &= |\bar{p}_\tau f(n)(n+1)/\mu_0 n \lambda(\sigma_0, \tau)|^n (h/c)^n h / (n+2) \end{aligned} \quad (16)$$

Используя уравнение (16), определим соответствующие проекции скорости потоков на координатные оси  $x_2$  и  $x_1$  для различных величин  $\tau$

$$\begin{aligned} \bar{u}_{x_2}(\sigma_0, \tau) &= \frac{1}{g_{\sigma\sigma}^{1/2}} \left| \frac{\partial x_2}{\partial \sigma} \right|_{\sigma=\sigma_0} \bar{u}^{(\sigma_0)} = \\ &= \frac{\sqrt{1-\tau^2}}{\sqrt{\sigma_0^2-\tau^2}} \lambda^n(\sigma_0, \tau) \left| \frac{\bar{p}_\tau f(n)}{\mu_0} \frac{n+1}{n} \right|^n \left( \frac{h}{c} \right)^n \frac{h}{n+2} \end{aligned}$$

Тогда скорость потока в направлении самой оси  $x_2$  соответствует  $\tau = 0$

$$\begin{aligned} \bar{u}_{x_2}(\sigma_0, 0) &= \\ &= (\sigma_0^2 - 1)^{-n/2} |(\bar{p}_0/\mu_0)f(n)(n+1)/n|^n (h/c)^n h / (n+2) \end{aligned}$$

Определим нормированную скорость  $\bar{u}_{x_2}^*$  из следующего соотношения:

$$\begin{aligned} \bar{u}_{x_2}^* &= \bar{u}_{x_2}(\sigma_0, \tau) / \bar{u}_{x_2}(\sigma_0, 0) = \\ &= \left( \sqrt{1-\tau^2} / \sqrt{\sigma_0^2-\tau^2} \right) (\bar{p}_\tau/\bar{p}_0)^n \sigma_0 \bar{\lambda}^n(\sigma_0, \tau), \end{aligned}$$

и, так как  $\bar{p}_\tau/\bar{p}_0 = \bar{\lambda}^{(n+1)/n}(\sigma_0, \tau)$ ,

$$\bar{u}_{x_2}^* = (1 - \tau^2)^{1/2} (\sigma_0^2 - \tau^2)^{-1/2} \sigma_0 \bar{\lambda}(\sigma_0, \tau) \quad (17)$$

Аналогично для оси  $x_1$  соответствующие равенства будут иметь вид

$$\bar{u}_{x_1}(\sigma_0, \tau) = \frac{1}{g_{\sigma\sigma}^{1/2}} \left| \frac{\partial x_1}{\partial \sigma} \right|_{\sigma=\sigma_0} \bar{u}^{(\sigma_0)} =$$

$$= \frac{\tau \sqrt{\sigma_0^2 - 1}}{\sqrt{\sigma_0^2 - \tau^2}} \lambda^n(\sigma_0, \tau) \left| \frac{\bar{p}_\tau f(n)}{\mu_0} \frac{n+1}{n} \right|^n \left( \frac{h}{c} \right)^n \frac{h}{n+2} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \bar{u}_{x_1}^* &= \bar{u}_{x_1}(\sigma_0, \tau) / \bar{u}_{x_1}(\sigma_0, 0) = \\ &= \tau (\sigma_0^2 - 1)^{1/2} (\sigma_0^2 - \tau^2)^{-1/2} \bar{\lambda}(\sigma_0, \tau) \end{aligned}$$

В заключение найдем отношение нормированных средних по толщине слоя скоростей потоков в направлении осей  $x_1$  ( $\tau = 1$ ) и  $x_2$  ( $\tau = 0$ )

$$\alpha = \bar{u}_{x_1}^*|_{\tau=1}/\bar{u}_{x_2}^*|_{\tau=0} = \bar{\lambda}(\sigma_0, 1) = \\ = 1 - 1/(8\sigma_0^2) - (5/8)\arctg\sqrt{\sigma_0^2 - 1}/\sqrt{\sigma_0^2 - 1} \quad (19)$$

Поразительно, что, согласно равенству (19), отношение средних по толщине слоя скоростей потоков в направлении координатных осей  $x_1$  и  $x_2$  не зависит от реологических констант  $\mu_0$  и  $n$ . Отсюда следует важный вывод для реологического анализа процесса твердофазного формования: при постоянном заданном объеме формуемого слоя КМ положение новой границы слоя в любой момент времени для всех материалов, обладающих нелинейной вязкостью, определяется только геометрией. Отметим, что использование модели нелинейной вязкости позволяет аппроксимировать реологические свойства практически всех материалов, в том числе и КМ. Это позволяет построить простой итерационный процесс изменения геометрии в плане исходного слоя КМ при его течении.

Если процесс формования ведется при заданной скорости формования  $W = \text{const}$ , то различие в реологических свойствах КМ приведет только к изменению усилия формования  $F_3(t)$ . Если процесс формования проводится при постоянном усилии  $F_3(t) = \text{const}$ , то это различие повлияет на изменение скорости формования  $d(2h)/dt$ .

Эксперименты по течению в одинаковых условиях слоев эллиптической формы из полиэтилена (ПЭВП 208, ГОСТ 16338-85) и пластилина (ОСТ 6-15-1525-86) показали, что при одинаковой текущей толщине  $h$  сдавливаемого слоя геометрия их в плане была одинаковой и с большой точностью соответствовала равенству (19). При этом эксперименты по исследованию течения слоя прямоугольной формы такой же толщины и площади и с отношением размеров, равном отношению полуосей эллипсовидного слоя, показали, что, начиная с некоторой толщины (рис. 1б), геометрия границы этих слоев практически совпадает. Это позволяет использовать предлагаемый метод и для анализа течения слоев прямоугольной формы в рассматриваемых условиях формования.

Для завершения анализа термодинамических условий течения при известной геометрии слоя в

плане в зависимости от его текущей толщины необходима, как указывали ранее, информация о связи скорости формования  $d(2h)/dt$  с усилием формования  $F_3(t)$ , которую можно получить из уравнения (1), полагая на первом этапе  $\rho = \text{const}$ . Тогда, записывая в криволинейных координатах уравнение для дивергенции  $\partial_j u_j = 0$  ( $j = 1, 2, 3$ ), получим

$$\frac{1}{g_{\sigma\sigma}^{1/2}} \left[ \frac{\partial u^{(\sigma)}}{\partial \sigma} + \left( \frac{\sigma}{\sigma^2 - \tau^2} + \frac{\tau^2 - 1}{\sigma^2 - \tau^2} \frac{\sigma}{\sigma^2 - 1} \right) u^{(\sigma)} \right] + \\ + \frac{\partial u^{(z)}}{\partial z} = 0 \quad (20)$$

Интегрируя уравнение (20) по объему слоя и переходя к интегралу по поверхности, имеем

$$dh/dt = -4h(\pi ab)^{-1} \int_0^1 \bar{u}^{(\sigma_0)} g_{\tau\tau}^{1/2} |_{\sigma=\sigma_0} d\tau \quad (21)$$

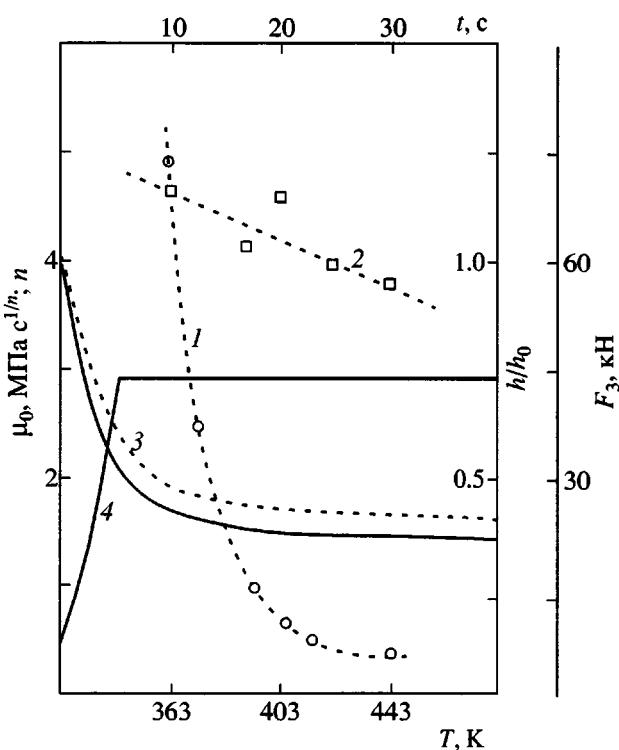
После подстановки  $\bar{u}^{(\sigma_0)}$  из соотношения (16) в формулу (21) получим дифференциальное уравнение для определения  $dh/dt$

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{4h}{\pi ab} \left( \frac{f(n)n+1}{\mu_0 n} \bar{p} \bar{p}(\sigma_0) \right)^n (\sigma_0^2 - 1)^{\frac{n+1}{2}} \times \\ \times \left( \frac{h}{c} \right)^n \frac{hc}{n+2} \int_0^1 \lambda(\sigma_0, \tau) \sqrt{\frac{\sigma_0^2 - \tau^2}{1 - \tau^2}} d\tau \quad (22)$$

при начальном условии  $h(0) = h_0$ . В этом уравнении помимо толщины  $h$  функциями текущего времени  $t$  являются значения  $a, b, c, \sigma_0$  и  $\bar{p}$ .

В зависимости от условий формования уравнение (22) позволяет получить нарастание усилия формования  $F_3(t) = \pi a(t)b(t)\bar{p}(t)$  от времени при  $W = \text{const}$  или изменение скорости формования  $W = d(2h)/dt$  и изменение толщины слоя  $h = h(t)$  при заданном усилии формования  $F_3(t) = \text{const}$ . Полуоси  $a = a(t)$  и  $b = b(t)$  определяем из соотношения (19).

Обычно при формировании (твердофазном для термопластов и компрессионном для реактопластов) от начального момента времени  $t = 0$  до момента времени  $t = t^*$  процесс ведут при постоянной скорости формования. Этому промежутку времени соответствует резкое нарастание усилия



**Рис. 2.** Зависимости коэффициента консистенции  $\mu_0$  (1) и индекса течения  $n$  (2) от температуры  $T$ , а также относительной толщины  $h/h_0$  (3) и усилия  $F_3$  (4) от времени  $t$  при формировании круглой пластины диаметром 50 мм и толщиной  $2h_0 = 5$  мм из полимеризационно-наполненного полиэтилен-каолинового КМ при  $T_h = T_0 = 393$  К и усилии  $F_3 = 45$  кН. Сплошные линии – расчет по формуле (22), штриховые – эксперимент.

формования до заданной величины  $F_3 = F^*$ , после чего усилие сохраняется на заданном уровне, а скорость формования постепенно уменьшается до нуля. Другими словами, течение прекращается, если усилия  $F^*$  при заданных условиях формования недостаточно для его завершения. Соответствующие экспериментальные и теоретические кривые, рассчитанные по уравнению (22) для слоя полимеризационно-наполненного полиэтилен-каолинового композита, имеющего в плане форму окружности, приведены на рис. 2, из которого видно практическое совпадение экспериментальных и теоретических кривых.

#### УЧЕТ СЖИМАЕМОСТИ И АНАЛИЗ ТЕНЗОРНОГО ПОЛЯ ОРИЕНТАЦИИ

Свойство сжимаемости в наибольшей степени характерно для КМ, хаотически армированных дискретными анизометрическими частицами, в

частности волокнами. Дальнейший анализ относится главным образом к таким КМ. Эти КМ, полученные полимеризацией матричного полимера на поверхности армирующего наполнителя или нанесением полимера из расплава или из раствора для термореактивного полимера, имеют, как правило, очень низкую насыпную плотность. Поэтому для достижения заданной объемной концентрации армирующих элементов  $c_0$  в композите, которой соответствует номинальная плотность композита  $\rho_k$ , необходимо приложить достаточно высокое давление.

При течении КМ вдоль линий тока (для стационарного движения линии тока совпадают с траекториями движения частиц КМ) давление, как следует из равенства (7), изменяется от максимального  $p = \bar{p}_t f(n)$  в начале координат до  $p = p_0$  у фронта потока. В результате, начиная с некоторого давления  $p^*$ , которому соответствует координата  $x^*$  (для простоты анализа будем полагать течение вдоль линий тока прямолинейным, переход к криволинейным координатам не вызывает принципиальных затруднений), на отрезке  $x^* \leq x \leq x_0$  ( $x_0$  – координата границы фронта потока) давление недостаточно для сжатия КМ до плотности  $\rho_k$ . Поэтому на указанном отрезке средняя плотность  $\bar{\rho}_k < \rho_k$ . Координату  $x^*$  можно приблизенно оценить из полученного ранее решения (7) для несжимаемого композита, если известно давление  $p^*$ . Для оценки  $p^*$  воспользуемся результатами работы [8], уточнив которые и, сохранив члены, вносящие основной вклад в искомую зависимость, представим функцию  $p = f(c_0)$  в следующем виде:

$$\langle p/E \rangle \approx (\pi/3) \times 2^{-6} c_0^2 (1/\psi^{*3}) e^{-c_0/2\psi^*} \sum_i \varepsilon_i c_{0i}, \quad (23)$$

где  $\psi^* = e^{-(c_0 - c_0^*) \frac{3\pi}{8}}$ ,  $c_0^* \approx 5 \left( \frac{l_0}{d} \right)^{-1}$ ,  $k_{fi} = \frac{n_i}{(n_i - 1) f(4\psi_i^*)^{-1} + 1}$ ,  $\psi_i^* = e^{-\frac{(c_{0i} - c_{0i}^*)^3 \pi}{8}}$ ,  $\varepsilon_i = (1 - (c_{0i}^*/c_{0i})) / k_{fi} \psi_i^*$ ,  $c_{0i}^* = 5(l_0/d)_i^{-1}$ . Здесь  $c_{0i}$  – объемная доля  $i$ -й фракции армирующих элементов (АЭ) с параметром  $(l_0/d)_i$ ;  $n_i$  – число моноволокон в АЭ для  $i$ -й фракции;  $f$  – коэффициент трения

между АЭ;  $c_0$  – общая объемная концентрация АЭ в композите;  $E$  – модуль упругости АЭ;  $c_{0i}^*$  – минимальная объемная концентрация  $i$ -й фракции АЭ, которой соответствует давление  $p_i = 0$ .

Если в КМ содержатся грубые фракции АЭ с малым отношением  $l_0/d$  (практически  $l_0/d \leq 20 \dots 30$ ), то необходимо учитывать дополнительную величину  $\langle \Delta p/E \rangle$  из выражения

$$\langle \Delta p/E \rangle = [c_0^2(1 - \psi^*)^2/4]^{c_0/c_0^*} (1 - c_0^*/c_0)/\psi^* \quad (24)$$

Для получения зависимости  $\rho = \rho(p)$  воспользуемся соотношением

$$\rho(c_0) = \rho_a c_a (1 + (\rho_p/\rho_a)(\phi_p/(1 - \phi_p))), \quad (25)$$

где  $\rho_a$  – плотность АЭ,  $\rho_p$  – плотность полимера,  $\phi_p$  – объемная концентрация полимера в КМ. Таким образом, равенства (23)–(25) позволяют получить  $\rho = \rho(p)$ . На рис. 3 представлены теоретические зависимости  $\rho = \rho(p)$  для различных значений параметра  $\langle l_0/d \rangle$ , а также результаты экспериментов для КМ на основе фенолформальдегидной матрицы и стеклянных АЭ со средним значением  $\langle l_0/d \rangle = 350$  и объемной концентрацией  $c_0 = 0.43$ . Характер приведенных кривых  $\rho = \rho(p)$  показывает, что резкое увеличение плотности исследованных КМ происходит в области относительно малых давлений до  $p^* \approx 10$  МПа, а далее плотность слабо зависит от давления, т.е. КМ можно считать в этой области давлений практически несжимаемым ( $\rho_k = \text{const}$ ). Из этих же кривых можно оценить и среднюю плотность  $\bar{\rho}_k$  в области давлений  $0 \leq p \leq p^*$ .

Используя полученную информацию, определим относительную координату  $x^*/x_0$  из равенства (7), записанного для прямолинейной линии тока в виде

$$p(x) = p_0 + \bar{p}((2n+1)/n)[1 - (x/x_0)^{(n+1)/n}], \quad (26)$$

где  $\bar{p}$  – среднее давление вдоль линии тока в рассматриваемом случае совпадает с общим средним давлением. Тогда, полагая  $p_0 = 0$ , имеем

$$x^*/x_0 = [1 - (\bar{p}^*/\bar{p})(n/(2n+1))] \quad (27)$$

Таким образом, линию тока можно разделить на две зоны: зона 1 (центральная)  $0 \leq x \leq x^*$ , в ко-

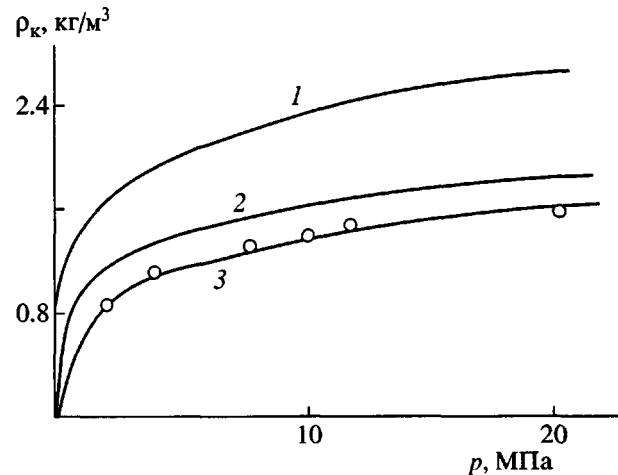


Рис. 3. Зависимость плотности  $\rho_k$  КМ от давления. Сплошные линии – расчет по формулам (23), (24) и (25) для различных значений параметра  $\langle l_0/d \rangle$ . Точки – результаты эксперимента.  $\langle l_0/d \rangle = 30$  (1), 50 (2) и 350 (3) при  $c_0 = 0.43$ .

торой плотность не зависит от давления, и зона 2 (пограничная), в которой средняя плотность  $\bar{\rho}_k < \rho_k = \rho^*$ . При достижении фронта потока координаты  $x_0$  (заданной условиями формования) зона 2 начинает сжиматься потоком КМ, поступающим из зоны 1, пока в этой зоне не будет достигнута номинальная плотность композита  $\rho_k$ . При этом граница зоны 1 с относительной координатой  $x^*/x_0$  примет новое значение  $\hat{x}/x_0$ . Для оценки значения  $\hat{x}/x_0$  используем уравнение сохранения массы (1) и проинтегрируем его по объему  $V_2$  зоны 2. Переходя от интеграла по объему к интегралу по поверхности  $S_2$  зоны 2, получим

$$\iiint_{V_2} \partial_j(\rho u_j) dV = \iint_{S_2} v_j \rho u_j dS = 0 \quad (28)$$

Здесь  $v_j$  – проекции вектора нормали  $v$  к поверхности  $S_2$  зоны 2 на оси координат. Выполняя интегрирование в выражении (28) для двумерной зоны 2, найдем

$$\hat{x}/x_0 = \sqrt{1 - \beta(\bar{\rho}_k/\rho^*)[1 - (x^*/x_0)^2]}, \quad (29)$$

где  $1/\beta = (x^*/x_0)^2 + (\bar{\rho}_k/\rho^*)[1 - (x^*/x_0)^2]$  и  $x^*/x_0$  определяется из равенства (27). Для одномерного течения квадраты величин  $\hat{x}/x_0$  и  $x^*/x_0$  должны быть заменены первой степенью. Если течение не пря-

Характеристика тензорного поля ориентации в зависимости от вида течения

Вид течения	Усредненная по зонам степень ориентации $S$		Относительные размеры $\hat{l}/x_0$ зоны 2
	зона 1	зона 2	
Одномерное			
В плоскости	0.20 0.20	-0.10 -0.15	0.05 0.03
В плоскости*	0.40 0.45	0.15 0.30	0.26 0.33
В пространстве	0.06 0.07	-0.05 -0.15	0.40 0.53
Двумерное			
В плоскости	0.02 0.02	-0.10 -0.10	0.45 0.68
В пространстве	0.10 0.06	-0.10 -0.10	0.26 0.36
Осесимметричное			
В пространстве	0.30 0.20	-0.08 -0.05	0.20 0.15

Примечание. В числителе – теория, в знаменателе – эксперимент.  
\* Исходный КМ предварительно ориентирован.

молинейное, то в равенстве (29) используется метрика для соответствующих криволинейных координат. Из средних по толщине слоя поля скоростей  $\bar{v}_x$  вдоль линии тока (для простоты прямолинейной) в зоне 1, как функции координаты  $x$ , вытекающей из решения рассмотренной ранее задачи

$$\bar{v}_x = \mu_0^{-n} |dp/dx|^n (n+2)^{-1} h^{n+2}$$

следует, что  $d\bar{v}_x/dx > 0$  и возрастает с увеличением координаты  $x$  из-за резкого роста  $|dp/dx|$  при  $x \rightarrow x_0$  согласно распределению давления  $p = p(x)$  из равенства (26). В этом случае в зоне 1 при положительном градиенте  $d\bar{v}_x/dx > 0$  происходит ориентация анизометрических армирующих частиц вдоль линии тока, а в зоне 2 в процессе уплотнения поток тормозится. При этом  $d\bar{v}_x/dx < 0$  и ориентированный в зоне 1 КМ начинает дезори-

ентироваться в зоне 2 или даже приобретать ориентацию в направлении, перпендикулярном линии тока [2], в зависимости от достигнутой ранее степени ориентации  $S$ .

Экспериментальные исследования тензорного поля ориентации, проведенные на модельном КМ на основе фенолформальдегидной матрицы и содержащим анизометрические армирующие частицы в виде отрезков стекловолокон с объемной концентрацией  $c_0 = 0.43$ , предварительно ориентированном и без ориентации анизометрических частиц в исходном состоянии, в различных условиях течения (результаты представлены в таблице и на рис. 4) показали в целом удовлетворительное их соответствие теоретическим значениям, полученным согласно работе [2] и соотношению (29). При этом относительный размер зоны 2 определяли как  $\hat{l}/x_0 = 1 - \hat{x}/x_0$ . При теоретической оценке величины  $\hat{l}/x_0$  учитывали также, что в зависимости от условий формирования в зоне 2 плотность некоторой части КМ равна насыпной; это снижало среднее значение  $\bar{\rho}_k$  по сравнению с полученным из кривой значением  $\rho = \rho(p)$ . Экспериментальные величины  $\hat{l}/x_0$  приближенно определяли из кривой  $S(x)$  при  $S(x) = 0$ . Этим обстоятельством объясняются несколько большие, как правило, значения  $\hat{l}/x_0$  по сравнению с теоретическими значениями.

Следует отметить чрезвычайную сложность и трудоемкость экспериментального определения степени ориентации  $S$  анизометрических частиц (методика проведения таких экспериментов описана в работе [2]). Поэтому результаты экспериментальных исследований характеризуются большим разбросом, как это видно из рис. 4. Тем не менее, они отчетливо группируются около теоретической зависимости (кривая 1) степени ориентации  $S$  от величины коэффициента деформации [2]  $\lambda = x^*/x_n$ , где  $x_n$  – размер слоя КМ в исходном состоянии в момент времени  $t = 0$  при прямолинейном течении. Кривая 2 показывает изменение степени ориентации  $S(x/x_0)$  в зависимости от относительной координаты  $x/x_0$  вдоль линии тока предварительно ориентированного КМ с начальной степенью ориентации  $S_0 \approx 0.30$  в тех же условиях течения. Видно, что в зоне 2 в этом случае происходит только дезориентация, и поток не успевает переориентироваться в направле-

нии, перпендикулярном линии тока, т.е. приобрести отрицательную степень ориентации вдоль линии тока. Если КМ в исходном состоянии не ориентирован, то во всех исследованных случаях течения (таблица) в зоне 2 наблюдали отрицательную степень ориентации. Это относится и к течению в плоскости и к пространственному течению, когда линии тока переходили в полости, образующие некоторый угол с исходной плоскостью течения, – как в одномерном, так и в двумерном случае.

Возникновение неоднородного поля тензора ориентации, а особенно наличие в нем зон с отрицательной степенью ориентации всегда сопровождается появлением нежелательных ориентационных напряжений и деформаций, которые можно в значительной степени изменять в желаемом направлении, как показано в работах [3, 4].

### ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ТЕЧЕНИЯ

Нестационарность температурного поля влияет на процесс течения через зависимость реологических констант  $\mu_0 = \mu_0(T)$  и  $n = n(T)$  от температуры  $T$  и диссиацию механической энергии. Экспериментально исследованные зависимости  $\mu_0(T)$  и  $n(T)$  для полиэтилен-каолинового полимеризационно-наполненного композита при массовой концентрации каолина 30% приведены на рис. 2, из которого видна сильная зависимость  $\mu_0$  от  $T$  и относительно слабая зависимость  $n$  от  $T$ . Учитывая сравнительно малое отношение начальной толщины слоя композита к его наибольшему размеру в плане  $2h_0/b$  (обычно  $2h_0/b \leq 0.1$ ), нас будет интересовать изменение средней температуры слоя от времени в процессе течения композита. Обычная схема твердофазного формования заключается в том, что нагретый до температуры  $T_h$  ( $T_h < T_g$  или  $T_h < T_m$ ) КМ, помещается между пластины, имеющими температуру  $T_0 < T_h$ , и пластины сдавливаются вертикальной силой  $F_3(t)$ . В процессе течения, с одной стороны, средняя температура слоя уменьшается за счет передачи тепла формующим пластинам, а с другой стороны, увеличивается вследствие диссиации механической энергии. Зависимость средней температуры слоя от времени  $T(t)$  можно получить из уравнения сохранения энергии (4), если его проинтегрировать по объему  $V$  слоя композита и вос-

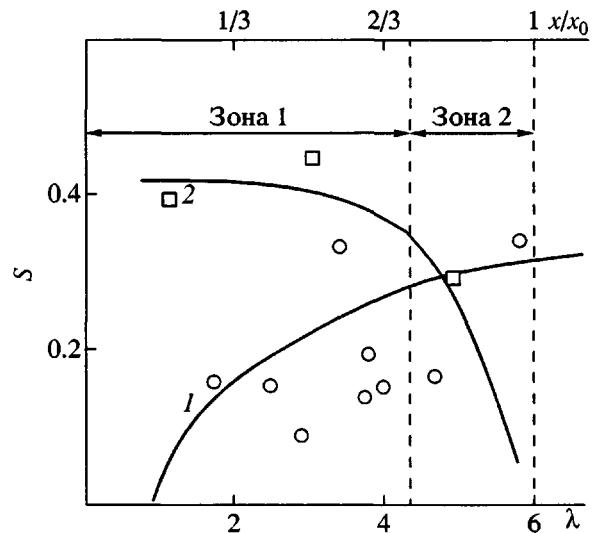


Рис. 4. Зависимость степени ориентации  $S(\lambda)$  от коэффициента деформации  $\lambda = x^*/x_0$  (1) и  $S(x/x_0)$  от относительной координаты  $x/x_0$  вдоль линии тока (2). Сплошные линии 1, 2 – теоретические кривые [2], точки – эксперимент. Размеры зон 1 и 2 вычислены по выражению (29).

пользоваться соотношениями, связывающими между собой интегралы по объему и по поверхности. В результате получим уравнение

$$\rho C_p V \frac{dT}{dt} = -2\alpha \frac{V(T - T_0)}{2h(t)} + \\ + 2F_3(t) \frac{dh(t)}{dt} + 2h(t) \frac{dF_3(t)}{dt}, \quad (30)$$

где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи в единицах механической энергии.

Интегрирование в уравнении (30) производится при начальных условиях:  $t = 0$ ,  $h(0) = h_0$ ,  $T(0) = T_h$ ,  $F_3(0) = 0$  и  $d[2h(t)]/dt = W$ . Интегрирование должно быть связанным с уравнениями (19) и (22) каким-либо численным способом и может быть достаточно просто осуществлено.

Если в процессе формования линии тока переходят из горизонтальной плоскости в наклонные полости, симметричные относительно осей симметрии исходного слоя КМ, то на границе горизонтально расположенного слоя появляется неравномерно распределенное давление  $p_0^*$ , которое можно привести к равномерному за счет перенормировки полуосей эллипса в каждый момент времени, что позволяет на следующем шаге по времени использовать решение, полученное

для плоского течения. Таким образом, представляется возможным для указанных случаев анализировать и пространственное течение в процессе формования КМ.

С помощью выражения (30) можно следить за процессом течения, подбирая условия формования таким образом, чтобы температура композита не превосходила  $T_g$  или  $T_m$  в зависимости от вида матричного полимера. Известно [9, 10], что указанные температуры возрастают с увеличением давления. Это открывает перспективу ведения процесса при повышенных усилиях и более низких температурах, однако при сверхвысоких давлениях есть опасность возникновения спонтанной ориентации матричного полимера в непредсказуемом направлении [11]. Анализируя различные варианты условий формования предлагаемым способом, можно выявить оптимальные в соответствии с выбранными для каждого конкретного случая критериями.

Предлагаемый анализ течения также полностью соответствует компрессионному формированию полимерных композитов на основе термореактивных матричных полимеров. Однако в этом случае в правую часть уравнения (30) следует добавить член, учитывающий экзотермический эффект реакции отверждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Покровский Е.М. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 35.
2. Мотавкин А.В., Покровский Е.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 980.
3. Мотавкин А.В., Покровский Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2156.
4. Мотавкин А.В., Покровский Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 78.
5. Городничева Г.Н., Мотавкин А.В. // Динамика вязкой жидкости. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. С. 109.
6. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
7. Торнер Р.В. Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1977.
8. Мотавкин А.В., Ениколовов Н.С. // Механика композит. материалов. 1988. № 4. С. 616.
9. Скородумов В.Ф. // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1988.
10. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 33. № 4. С. 214.
11. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. Малкина А.Я., Папкова С.П. М.: Химия, 1980.

## Rheological Analysis of Solid-State Molding and the Structure of Polymer Composites

**A. V. Motavkin, V. F. Skorodumov, and E. M. Pokrovskii**

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

**Abstract**—The rheological analysis was applied to consider the flow of a layer of a nonlinearly viscous polymer composite of an elliptic shape compressed by parallel plates, taking into account the composite compressibility and the temperature-field nonstationarity. Solution was obtained in two steps. In the first step, the composite was assumed to be incompressible; at the second step, the obtained solution was refined by taking account of the composite compressibility. On this basis, two regions in the tensor field of orientation of anisometric reinforcing particles were distinguished and their relative sizes were determined. The theoretical conclusions were confirmed experimentally.