

УДК 539.3

© 2000 г. Г.В. КОЗЛОВ, А.К. МИКИТАЕВ, В.У. НОВИКОВ

ОПИСАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ПРИ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ НАГРУЖЕНИИ

В рамках фрактального формализма предложен вариант экспоненциальной зависимости для описания упругих свойств наполненных полимеров, позволяющий прогнозировать их при высокоскоростном нагружении.

В последние годы большое внимание уделяется исследованию процессов релаксации в сложных конденсированных системах [1]. К таким системам следует отнести и дисперсно-наполненные полимерные материалы, в которых ход релаксационных процессов видоизменяется при введении наполнителя [2]. Интерес к этому вопросу связан с тем экспериментальным фактом, что во многих различных системах спадание корреляционных функций следует одному и тому же экспоненциальному закону [1]:

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad 0 < \beta < 1 \quad (1)$$

где t – время, τ и β – параметры процесса релаксации (τ – время релаксации, β – постоянная, определяющая форму спектра релаксации). Параметры τ и β зависят от материала и могут быть функциями внешних переменных, например, температуры. Закон (1) был впервые предложен Кольраушем, а в 1970 г. был использован Уильямом и Уоттсом для описания диэлектрической релаксации в полимерах [1]. Основным затруднением в случае полимеров и полимерных материалов является определение параметров уравнения (1) в рамках структуры этих материалов. В настоящей работе такая идентификация будет выполнена в рамках фрактального анализа на примере двух серий наполненного полигидроксиэфира (ПГЭ–Г_p).

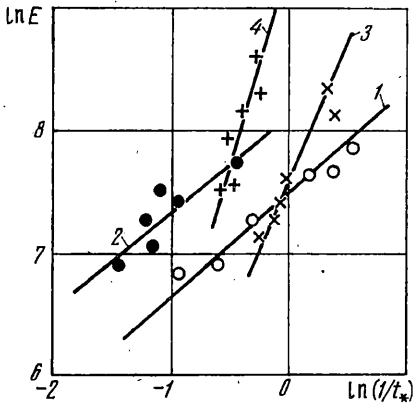
В работе использованы образцы полигидроксиэфира наполненного графитом: – неактивированным (ПГЭ–Г_p–I) и активированным смесью серной и азотной кислот (ПГЭ–Г_p–II). В каждую группу входили образцы с содержанием наполнителя φ_n : 0,0088, 0,0176, 0,022, 0,044, 0,088, 0,176. Методика изготовления образцов, а также ударных испытаний и исследования структуры представлены в [3, 4]¹. Величины фрактальной размерности каркаса частиц наполнителя и структуры полимерной матрицы d_f определялись согласно [5, 6] соответственно.

Как известно [7, 8], величина модуля упругости E в ударных испытаниях полимеров растет по мере снижения времени до разрушения t_* и описывается эмпирическим соотношением [7]:

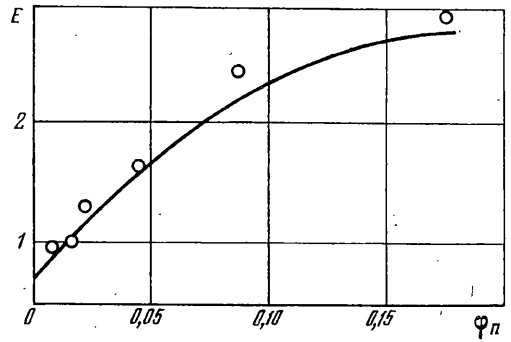
$$E = E_0 f_*^{-m} \quad (2)$$

где E_0 – "единичный" модуль, т.е. величина E при $t_* = 1$ в выбранном временном мас-

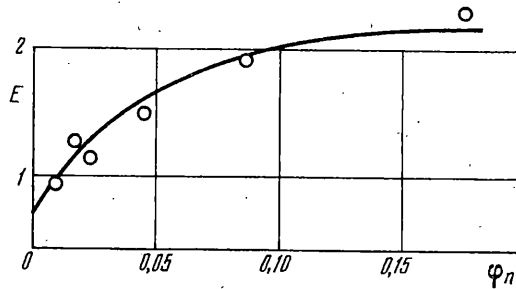
¹ См. также Козлов Г.В., Микитаев А.К., Абаев А.М. и др. Механические свойства полигидроксиэфира, наполненного графитом, в условиях ударного нагружения. Чебоксары, 1993. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 12.11.93, № 2786–В93.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

штабе, m – эмпирический показатель, характеризующий завершенность протекания релаксационных процессов.

На фиг. 1 показаны зависимости $E(t_*)$, соответствующие уравнению (2), в логарифмических координатах, для обеих серий композитов ПГЭ – Γ_p (образцы без надреза – кривые 1, 2 и с острым надрезом – кривые 3, 4). Первой серии соответствуют кривые 1, 3, а второй – 2, 4. Как можно видеть, получены линейные зависимости, которые обнаруживают излом при некоторой величине $t_*(\tau)$. При $t_* < \tau$ величина E растет быстрее, чем при $t_* > \tau$, что отражается в увеличении показателя m . Этот эффект связан со степенью завершенности релаксационных процессов: при $t_* > \tau$ эта степень высока и соответственно увеличение E невелико, а при $t_* < \tau$ незавершенность указанных процессов приводит к быстрому росту модуля упругости. Таким образом, величина E в ударных испытаниях образцов ПГЭ – Γ_p контролируется релаксационными процессами [7]. Трудность описания поведения E в рамках уравнений (2) заключается в наличии двух эмпирических констант (E_0 и m), которые к тому же могут дискретно изменять свои величины. Поэтому выбран альтернативный метод, который заключается в использовании уравнения Кольрауша (1). Это уравнение для конкретных условий ударного нагружения можно записать так

$$E = E'_0 \exp[-(t_* / \tau)^\beta], \quad 0 < \beta < 1 \quad (3)$$

где E'_0 – новая константа, τ – время релаксации.

Рассмотрим физический смысл входящих в уравнение (3) параметров. Величина E'_0 представляет собой максимальный модуль упругости композита E_{\max} , достигаемый при $t_* = 0$. Как известно [9], величина модуля упругости композитов зависит от объемной

степени наполнения ϕ_n и относительный модуль упругости E/E_m (E_m – модуль упругости матричного полимера) композита при больших ϕ_n (порядка 0,8) достигает значений примерно 7, независимо от того, какой полимер выбран в качестве матричного [9]. Это означает, что в качестве E'_0 можно выбрать величину $E_{\max} = 7E_m$, что для рассматриваемых композитов составит $\sim 5,6$ ГПа. В качестве времени релаксации следует выбрать величину t_* , соответствующую точке излома линейных графиков, показанных на фиг. 1, т.е. величину τ . Этот выбор следует из приведенного выше краткого обсуждения графиков фиг. 1. И наконец, показатель β , характеризующий форму релаксационного спектра, может быть выбран из следующих соображений. Как известно [9], показатель β в уравнении (1) характеризует пространственный беспорядок системы. Эту же характеристику можно выразить с помощью фрактальной размерности структуры d_f , которая измеряется в пределах $2 < d_f < 3$ [6]. В этом случае $d_f = d - 3$ означает евклидово твердое тело, характеризуемое полным беспорядком (истинный каучук) [11]. Очевидно, что в такой трактовке β может быть ассоциирован с дробной частью d_f , т.е. $d_f - 2$.

По аналогии с обобщенным законом Гука–Ньютона [12] можно сделать следующий вывод. В указанном законе показатель d (по физическому смыслу идентичный показателю β в уравнении Кольрауша) варьируется в пределах $0 < d < 1$ и при $d = 0$ получаем закон Гука, а при $d = 1$ – закон вязкого течения Ньютона. Таким образом, в приведенной выше трактовке предельные случаи поведения дают евклидовы размерности ($d = 2-3$ для законов Гука и Ньютона соответственно), а поведение реального полимера описывается промежуточными (фрактальными) размерностями в пределах $2 < d_f < 3$.

Поскольку релаксационные процессы протекают в полимерной матрице, то следует выбрать для использования в уравнении (3) фрактальную возможность именно этой компоненты полимерного композита. Отметим, что форма релаксационного спектра связана с распределением размеров полостей флуктуационного свободного объема [13], а в рамках фрактального анализа последняя характеристика описывается размерностью областей локализации избыточной энергии² D_f , которая связана с D_f соотношением [6]:

$$D_f = 1 + 1/(d - d_f) \quad (4)$$

Таким образом, увеличение d_f означает рост D_f , уширение распределения размеров полостей флуктуационного объема, расширение спектра времен релаксации полимера и соответственно рост β . Отметим, что и β ; и $d_f - 2$ изменяются в одинаковых пределах. Следовательно, исходя из приведенных выше соображений можно записать окончательный вариант уравнения Кольрауша для определения модуля упругости полимеров при высокоскоростном нагружении (хрупкое разрушение):

$$E = E_{\max} \exp[-(t_*/\tau)^{d_f-2}], \quad 0 < d_f < 1 \quad (5)$$

На фиг. 2, 3 приведено сравнение экспериментальных (светлые точки) и рассчитанных по уравнению (5) зависимостей E ГПа для композитов ПГЭ–Г_p–I и ПГЭ–Г_p–II, соответственно, из которого видно, что максимальное расхождение не превышает $\sim 10\%$, а это соответствует обычной точности механических испытаний по методу Шарпи. Сравнивая уравнения (2) и (5), можно видеть, что в первом из них требуется определение (для исследуемых двух серий композитов ПГЭ–Г_p) четырех значений m и столько же $-E_0$, которые к тому же являются чисто эмпирическими показателями. В уравнении (5) только один параметр (E_{\max}), который к тому же имеет четко определенный физический смысл и может быть оценен независимо, а величина d_f харак-

² См. Козлов Г.В., Новиков В.У., Сандитов Д.С. и др. Свободный объем в эпоксиполимерах аминного и ангидридного отверждения. – Деп. в ВИНТИ 21.11.95, № 3073–В95.

теризует состояние структуры полимерной матрицы. Можно показать, что показатель m в уравнении (2) также связан с d_f . Как известно [14], величина m связана с параметром Грюнайзена γ следующим соотношением:

$$m = 0,027\gamma \quad (6)$$

В свою очередь, γ является функцией коэффициента Пуассона μ [13]:

$$\gamma = 0,74[(1 + \mu)/(1 - 2\mu)] \quad (7)$$

Сочетание уравнений (2), (6) и (7) позволяет получить следующее соотношение:

$$m \cong 0,0122d_f / (3 - d_f) \quad (8)$$

Если d_f варьируется в типичном для стеклообразных полимеров пределах 2,50–2,85, то величина m согласно уравнению (8) изменяется в пределах 0,061–0,232, что является типичной, экспериментально подтвержденной вариацией m для указанного класса полимеров [7].

Таким образом, предложен вариант экспоненциальной зависимости, хорошо описывающий поведение модуля упругости таких сложных конденсированных систем, как дисперсно-наполненные полимерные композиты, в условиях ударного нагружения. Этот вариант зависимости дает точную структурную идентификацию параметров, входящих в уравнение Кольрауша, что позволяет ее применение для описания свойств полимерных композитов при высокоскоростном нагружении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлезингер М., Клафтер Дж. Природа временных иерархий, определяющих релаксацию в неупорядоченных системах // Фракталы в физике / Ред. Л. Пьетронеро, Тозатти Л. М.: Мир, 1988. С. 553–560.
2. Chow N.S. Prediction of stress-strain relationship in polymer composites // Polymer. 1991. V. 32. № 1. P. 29–33.
3. Козлов Г.В., Микитаев А.К. Новый подход к фрактальным размерностям структуры полимерных дисперсно-наполненных композитов // Механика композитных материалов. 1996. Т. 2. № 3–4. С. 144–157.
4. Козлов Г.В., Микитаев А.К., Шетов Р.А. Методика измерения модуля упругости в ударных испытаниях полимеров // Высокомолек. соединения А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1109–1111.
5. Ishikawa K. Fractals in dimple patterns of ductile // J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 9. № 4. P. 400–402.
6. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. Ч. 1. М.: МО СССР, 1991. 404 с.
7. Williams J.G., Marshall G.P. Environmental crack and craze growth phenomena in polymers // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1975. V. 342. № 1628. P. 55–77.
8. Козлов Г.В., Шетов Р.А., Микитаев А.К. Изменение механических свойств в области β -перехода // Высокомолек. соединения А. 1987. Т. 29. № 1. С. 62–66.
9. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.Г. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 153 с.
10. Блюмен А., Клафтер Дж., Цумофен Г. Реакция в фрактальных модулях неупорядоченных систем // Фракталы в физике / Под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти. М.: Мир, 1988. С. 561–574.
11. Козлов Г.В., Газаев М.А., Новиков В.У., Микитаев А.К. Моделирование структуры аморфных полимеров как перколяционного кластера // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 16. С. 31–38.
12. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
13. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 256 с.
14. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физикомеханические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.