

高体积百分比颗粒增强聚合物材料的有效粘弹性性质*

李 丹¹, 胡更开^{1,2}

(1. 北京理工大学 应用力学系, 北京 100081;

2. 北京理工大学 爆炸灾害预防、控制国家重点实验室, 北京 100081)

(本刊编委胡更开来稿)

摘要: 聚合物材料通常表现为粘弹性性质. 为了改进聚合物材料的力学性能, 通常将某种无机材料以颗粒或纤维的形式填充到聚合物中, 从而得到增强、增韧的聚合物基复合材料. 提出了一个新的细观力学模型, 用于预测颗粒增强聚合物复合材料的有效粘弹性性质, 尤其针对高体积百分比的颗粒夹杂复合材料, 该方法基于 Laplace 变换和双夹杂相互作用的弹性模型. 计算了玻璃微珠/ED-6 复合材料的有效松弛模量以及恒应变率下的应力应变关系. 计算结果表明在高体积百分比下该文方法比基于 Mori-Tanaka 方法预测的粘弹性效应明显减弱.

关键词: 颗粒增强; 聚合物基复合材料; 粘弹性; 细观力学; 高体积百分比

中图分类号: O345; TB332 **文献标识码:** A

引 言

复合材料的力学性质由复合材料的内部微观结构以及各组分材料的性质决定. 由于聚合物基体具有粘弹性性质, 聚合物基复合材料通常也表现出粘弹性行为, 特别是颗粒增强复合材料, 例如玻璃微珠增强树脂材料、塑料粘结炸药^[1-3]等. 近年来描述聚合物基复合材料的粘弹性性质成为力学家们研究的一个热点, 尤其是通过复合材料的组成材料和微结构信息来预测其整体粘弹性性质. 根据弹性和线性粘弹性的对应原理^[4], Wang 和 Weng^[5]将 Mori-Tanaka (MT) 法^[6]推广到拉氏变换空间, 并且讨论了夹杂形状对复合材料整体粘弹性性质的影响.

Brinson 和 Lin^[7]比较了 MT 法和有限元计算的结果后得出结论: 当复合材料的夹杂含量较少时, MT 法可以很好的预测出复合材料整体的粘弹性性质. 一般来讲 MT 法在体积百分比不大于 30% 时能给出比较好的预测结果^[8-9]. 然而一些聚合物基复合材料的夹杂含量非常高, 例如: 塑料泡沫^[10], PBX 等. 因此提出一个新的细观力学方法来预测高体积百分比聚合物基复合材料的有效粘弹性性质是非常有意义的, 这也正是本文的目地.

* 收稿日期: 2006-10-10; 修订日期: 2006-12-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10325210)

作者简介: 李丹(1982—), 女, 山西人, 博士;

胡更开(1964—), 男, 黑龙江人, 教授, 博士, 博士生导师(联系人, Tel: + 86-10-68912731; Fax: + 86-10-68914780; E-mail: hugeng@bit.edu.cn).

根据对应性原理^[4], 线性粘弹性问题的解可以通过相应的弹性问题而得到. 因此问题的关键是选择一个可以解决高体积百分比问题的弹性细观力学模型. 目前已经提出了许多能够预测出复合材料有效弹性性质的细观力学方法, 例如前面提到的 MT 法, 此外自洽法^[11]、广义自洽法^[12]也都是比较常用的方法. 新近的一些细观力学方法在它们的公式中包含了夹杂的分布信息, 这类方法包括 PCW 法^[13](它的等价方法 KT 模型^[14-15])、双夹杂模型^[16]、有效自洽法^[17]等. 最近胡更开等人讨论了这些方法之间的联系^[18-19]. 上述所有方法都是通过选择一个单构型(椭球夹杂或椭球夹杂与椭球基体胞元), 把此单构型置于一个无限大的参考介质中来建立局部化关系^[20], 夹杂项之间的直接相互作用仅通过一个平均值来体现.

另一类方法是直接考虑两个夹杂间的相互作用, 例如: Molinari 和 Mouden^[21] 建议近似求解多夹杂问题并得到了相应的局部化关系; Ju 和 Chen^[8]近似的求解了双夹杂问题并结合统计概率分布函数得到了局部化关系; 马鸿磊^[9]等人提出了考虑多构型相互作用的广义 KT 模型. 上述方法得到了复合材料模量解析表达式, 并且适用于较高体积含量的复合材料.

本文将根据马鸿磊等人^[9]提出的弹性细观力学方法, 并利用 Ju 和 Chen^[8]给出的近似双球解及统计平均方法, 给出一种能够预测高体积百分比颗粒复合材料粘弹性有效性质的方法. 在论文第 1 节, 我们将给出理论公式的推导. 首先介绍了线性粘弹性材料在 Laplace 变换空间的本构方程; 接着推导出 Laplace 变换空间中双夹杂问题的近似解, 并基于此近似解在 Laplace 变换空间中推导出复合材料的有效性质. 在第 2 节, 我们给出了一些数值计算例子, 得到了玻璃微珠/ED-6 复合材料的应力-应变曲线和蠕变曲线. 第 3 节阐述了结论.

1 理论公式

1.1 线性粘弹性材料在 Laplace 变换空间(TD)中的本构方程

我们关心的复合材料由线性粘弹性聚合物基体和弹性夹杂复合而成, 基体和夹杂都是各向同性材料, 球形夹杂随机分布于基体中, 因此复合材料在整体上也是各项同性的.

由于基体是线性粘弹性材料, 其积分形式的本构方程可以写作:

$$\sigma_{kk}^0 = \int_{-\infty}^t 3K_0(t-\tau) \frac{d\varepsilon_{kk}^0(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad s_{ij}^0 = \int_{-\infty}^t 2G_0(t-\tau) \frac{de_{ij}^0(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (1a)$$

或者

$$\varepsilon_{kk}^0 = \int_{-\infty}^t \frac{I_0(t-\tau)}{3} \frac{d\sigma_{kk}^0(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad e_{ij}^0 = \int_{-\infty}^t \frac{H_0(t-\tau)}{2} \frac{ds_{ij}^0(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (1b)$$

其中 σ_{kk}^0 、 s_{ij}^0 分别是应力 σ_{ij}^0 的球量部分和偏量部分, $K_0(t)$ 、 $G_0(t)$ 分别是体积和剪切松弛模量. ε_{kk}^0 、 e_{ij}^0 分别是应变 ε_{ij}^0 的球量和偏量部分, $I_0(t)$ 、 $H_0(t)$ 分别是体积和剪切蠕变柔量. 脚标 0 指关于基体材料的量, 脚标 1 指关于夹杂的量.

$f(s)$ 表示对函数 $f(t)$ 做拉氏变换, 即:

$$f(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt. \quad (2)$$

对(1)式做拉氏变换得:

$$\sigma_{kk}^0(s) = 3sK_0(s) \varepsilon_{kk}^0(s), \quad s_{ij}^0(s) = 2sG_0(s) e_{ij}^0(s), \quad (3a)$$

$$\varepsilon_{kk}^0(s) = \frac{sI_0(s)}{3} \sigma_{kk}^0(s), \quad e_{ij}^0(s) = \frac{sH_0(s)}{2} s_{ij}^0(s). \quad (3b)$$

定义基体材料在拉氏变换空间中相应的体积和剪切模量分别为 $\kappa_0^{\text{TD}}(s)$ 、 $\mu_0^{\text{TD}}(s)$ ，这样拉氏变换空间中的本构方程可以写成^[5]

$$\sigma_{kk}^0(s) = 3\kappa_0^{\text{TD}}(s)\varepsilon_{kk}^0(s), \quad s_{ij}^0(s) = 2\mu_0^{\text{TD}}(s)e_{ij}^0(s). \quad (4)$$

基体材料在拉氏变换空间中的体积和剪切模量分别是^[5]

$$\kappa_0^{\text{TD}}(s) = sK_0(s) = \frac{1}{sI_0(s)}, \quad \mu_0^{\text{TD}}(s) = sG_0(s) = \frac{1}{sH_0(s)}. \quad (5)$$

基体材料在拉氏域中的弹性模量和泊松比可被定义为:

$$E_0^{\text{TD}} = 9\kappa_0^{\text{TD}}\mu_0^{\text{TD}}/(3\kappa_0^{\text{TD}} + \mu_0^{\text{TD}}), \quad \nu_0^{\text{TD}} = (3\kappa_0^{\text{TD}} - 2\mu_0^{\text{TD}})/(6\kappa_0^{\text{TD}} + 2\mu_0^{\text{TD}}).$$

弹性夹杂的本构方程做拉氏变换后可写为:

$$\sigma_{kk}^1(s) = 3\kappa_1\varepsilon_{kk}^1(s), \quad s_{ij}^1(s) = 2\mu_1e_{ij}^1(s), \quad (6)$$

其中 κ_1 、 μ_1 分别是夹杂的体积和剪切模量, 从(6)式我们可以看出弹性材料在拉氏域中的体积和剪切模量与在时域中的一致, 即:

$$\kappa_1^{\text{TD}} = \kappa_1, \quad \mu_1^{\text{TD}} = \mu_1. \quad (7)$$

有了上面的准备工作, 接下来我们就可以计算复合材料在拉氏域中的有效模量.

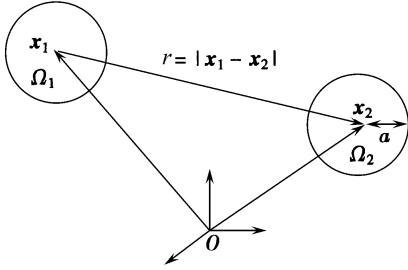


图1 双夹杂相互作用问题

1.2 拉氏域中双夹杂相互作用问题的近似解

在本节, 我们将近似的求解下面的问题: 一个无限大的基体内含有两个同样大小的球形夹杂, 其中基体是各项同性线性粘弹性材料, 夹杂是各项同性弹性材料, 整体在无穷远处受到均匀应变 ε^0 , 如图1所示. 以下的所有分析过程都将在拉氏域中进行.

根据 Zeller 和 Dederichs^[22] 提出的方法, 夹杂(1)的应变为:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(1)}(\mathbf{x}) = & \varepsilon^0 + \int_{\Omega_1} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : d\mathbf{L}^{\text{TD}} : \varepsilon^{(1)}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}' + \\ & \int_{\Omega_2} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : d\mathbf{L}^{\text{TD}} : \varepsilon^{(2)}(\mathbf{x}') d\mathbf{x}', \end{aligned} \quad (8)$$

上式中 Γ^{TD} 是 Γ 张量在拉氏空间中对应的张量, 对于各向同性材料:

$$\Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = \frac{-1}{16\pi\mu_0^{\text{TD}}(1 - \nu_0^{\text{TD}})r^3} \mathbf{F}(-15, 3\nu_0^{\text{TD}}, 3, 3, -1, 1 - 2\nu_0^{\text{TD}}), \quad (9)$$

$\mathbf{F}(B_m)$ 是依赖于参数 $(B_1, B_2, B_3, B_4, B_5, B_6)$ 的四阶张量^[81]:

$$\begin{aligned} F_{ijkl}(B_m) = & B_1 n_i n_j n_k n_l + B_2 (\delta_{ik} n_j n_l + \delta_{ij} n_k n_l + \delta_{kl} n_i n_j + \delta_{jl} n_i n_k) + \\ & B_3 \delta_{ij} n_k n_l + B_4 \delta_{kl} n_i n_j + B_5 \delta_{ij} \delta_{kl} + B_6 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}), \end{aligned} \quad (10)$$

$d\mathbf{L}^{\text{TD}} = \mathbf{L}_1^{\text{TD}} - \mathbf{L}_0^{\text{TD}}$, $r = |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|$, $\mathbf{n} = (\mathbf{x} - \mathbf{x}')/r$. \mathbf{L}_0^{TD} 、 \mathbf{L}_1^{TD} 分别是基体和夹杂的模量.

如果我们不考虑夹杂间的相互作用, 根据 Eshelby^[23], 夹杂内的应变可以表示为:

$$\varepsilon_1^0 = \varepsilon^0 - \mathbf{P}^{\text{TD}} : d\mathbf{L}^{\text{TD}} : \varepsilon_1^0, \quad (11)$$

其中 \mathbf{P}^{TD} 是 \mathbf{P} 张量在拉氏空间中对应的张量: $\mathbf{P}^{\text{TD}} = - \int_{\Omega_1} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\mathbf{x}'$. 对于各向同性材料, \mathbf{P}^{TD} 具有下面的形式:

$$P_{ijkl}^{\text{TD}} = - \frac{1}{30\mu_0^{\text{TD}}(1 - \nu_0^{\text{TD}})} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{4 - 5\nu_0^{\text{TD}}}{30\mu_0^{\text{TD}}(1 - \nu_0^{\text{TD}})} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}). \quad (12)$$

方程(8)减去方程(11),可以得到夹杂(2)对夹杂(1)的扰动应变:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}^{(1)}(\mathbf{x}) = & \left[\int_{\Omega_2} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : \mathbf{dL}^{\text{TD}} \mathrm{d}\mathbf{x}' \right] : \boldsymbol{\varepsilon}_1^0 + \\ & \int_{\Omega_1} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \mathbf{d}^{(1)}(\mathbf{x}') \mathrm{d}\mathbf{x}' + \\ & \int_{\Omega_2} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \mathbf{d}^{(2)}(\mathbf{x}') \mathrm{d}\mathbf{x}'. \end{aligned} \quad (13)$$

此处扰动应变被定义为: $\mathbf{d}^{(i)}(\mathbf{x}) = \boldsymbol{\varepsilon}^{(i)}(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\varepsilon}_i^0$, $i = 1, 2$. 上式在夹杂(1)上做平均可得:

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{d}}^{(1)} = & \frac{1}{\Omega} \left[\int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathrm{d}\mathbf{x}' \mathrm{d}\mathbf{x} \right] : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \boldsymbol{\varepsilon}_1^0 + \\ & \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_1} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \mathbf{d}^{(1)}(\mathbf{x}') \mathrm{d}\mathbf{x}' \mathrm{d}\mathbf{x} + \\ & \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \mathbf{d}^{(2)}(\mathbf{x}') \mathrm{d}\mathbf{x}' \mathrm{d}\mathbf{x} \Big], \end{aligned} \quad (14)$$

其中 $\bar{\mathbf{d}}^{(1)}$ 是由夹杂(2)引起的夹杂(1)内的平均扰动应变

$$\bar{\mathbf{d}}^{(i)} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_i} \mathbf{d}^{(i)}(\mathbf{x}) \mathrm{d}\mathbf{x}.$$

假定夹杂内的应变是均匀的,则上式可变为:

$$\bar{\mathbf{d}}^{(1)} \approx - \mathbf{P}_2^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \boldsymbol{\varepsilon}_1^0 - \mathbf{P}^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \bar{\mathbf{d}}^{(1)} - \mathbf{P}_2^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \bar{\mathbf{d}}^{(2)}, \quad (15)$$

其中:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_2^{\text{TD}}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) = & - \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega_1} \int_{\Omega_2} \Gamma^{\text{TD}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \mathrm{d}\mathbf{x}' \mathrm{d}\mathbf{x} = \\ & \frac{1}{60\mu_0^{\text{TD}}(1 - \nu_0^{\text{TD}})} (\rho^3 \mathbf{H}^0 + 2\rho^5 \mathbf{H}^2), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\mathbf{H}^0(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) = 5\mathbf{F}(-15, 3\nu_0^{\text{TD}}, 3, 3, -1, 1 - 2\nu_0^{\text{TD}}),$$

$$\mathbf{H}^2(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) = 3\mathbf{F}(35, -5, -5, -5, 1, 1), \quad \rho = a/r_0, r_0 = |\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|,$$

\mathbf{x}_i 是 Ω_i 的球心, a 是夹杂半径, Ω 是夹杂的体积.

对夹杂(2)式应用相同的方法,可以得到: $\bar{\mathbf{d}}^{(1)} = \bar{\mathbf{d}}^{(2)} = \bar{\mathbf{d}}_1$, 因此最后我们可以得到:

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{d}}_1 = & - [\mathbf{I} + \mathbf{P}^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}} + \mathbf{P}_2^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}}]^{-1} : \mathbf{P}_2^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \boldsymbol{\varepsilon}_1^0 = \\ & - \mathbf{L}_0^{\text{TD}} : (\mathbf{L}_0^{\text{TD}} + \mathbf{P}^{\text{TD}} : \mathbf{L}_0^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}})^{-1} : \mathbf{R}^{-1} : \mathbf{P}_2^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \boldsymbol{\varepsilon}_1^0, \end{aligned} \quad (17)$$

其中: $\mathbf{R} = (\mathbf{I} + \mathbf{P}_2^{\text{TD}} : \mathbf{L}_0^{\text{TD}} : \mathbf{Q})$, $\mathbf{Q} = \mathbf{dL}^{\text{TD}} : (\mathbf{L}_0^{\text{TD}} + \mathbf{P}^{\text{TD}} : \mathbf{L}_0^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}})^{-1}$.

令: $\mathbf{Q} = \mathbf{F}(0, 0, 0, 0, \alpha, \beta)$, 则有:

$$\alpha = \frac{3(1 - \nu_0^{\text{TD}})(1 - 5\nu_0^{\text{TD}}) \mathrm{d}\mathbf{k}^{\text{TD}} \mathrm{d}\mu^{\text{TD}} + 15(1 - \nu_0^{\text{TD}})^2 (\mathrm{d}\mathbf{k}^{\text{TD}} \mu_0^{\text{TD}} - \mathrm{d}\mu^{\text{TD}} \mathbf{k}_0^{\text{TD}})}{l(1 + \nu_0^{\text{TD}}) \mathrm{d}\mathbf{k}^{\text{TD}} + 3(1 - \nu_0^{\text{TD}}) \mathbf{k}_0^{\text{TD}} l [15(1 - \nu_0^{\text{TD}}) \mu_0^{\text{TD}} + 2(4 - 5\nu_0^{\text{TD}}) \mathrm{d}\mu^{\text{TD}}]}, \quad (18a)$$

$$\beta = \frac{15(1 - \nu_0^{\text{TD}}) \mathrm{d}\mu^{\text{TD}}}{30(1 - \nu_0^{\text{TD}}) \mu_0^{\text{TD}} + 4(4 - 5\nu_0^{\text{TD}}) \mathrm{d}\mu^{\text{TD}}}, \quad (18b)$$

$$\mathrm{d}\mathbf{k}^{\text{TD}} = \mathbf{k}_1^{\text{TD}} - \mathbf{k}_0^{\text{TD}}, \quad \mathrm{d}\mu^{\text{TD}} = \mu_1^{\text{TD}} - \mu_0^{\text{TD}}.$$

对 \mathbf{R} 求逆, 然后将 \mathbf{R}^{-1} 在 $\rho = 0$ 做泰勒展开得: (四阶张量 \mathbf{F} 的双点乘和求逆运算公式可以参考文献 Ju 和 Chen^[8] 的附录)

$$\mathbf{R}^{-1} = \mathbf{I} + \rho^3 \mathbf{M} + \dots, \quad (19)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) = - \frac{\beta}{3(1 - \nu_0^{\text{TD}})} \left\{ -15, 3\nu_0^{\text{TD}}, 3, 3(1 - 2\nu_0^{\text{TD}}) - \frac{3(1 + \nu_0^{\text{TD}})\alpha}{\beta}, \right. \\ \left. -1 + 2\nu_0^{\text{TD}} + \frac{(1 + \nu_0^{\text{TD}})\alpha}{\beta}, 1 - 2\nu_0^{\text{TD}} \right\}. \quad (20)$$

代入 \mathbf{R}^{-1} 和 \mathbf{P}_2^{TD} 的表达式, 平均扰动应变最后可以写成:

$$\bar{\mathbf{d}}_1(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) = - \frac{\mathbf{L}_0^{\text{TD}}}{60\nu_0^{\text{TD}}(1 - \nu_0^{\text{TD}})} : (\mathbf{L}_0^{\text{TD}} + \mathbf{P}^{\text{TD}} : \mathbf{L}_0^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}})^{-1} : \mathbf{A} : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \boldsymbol{\varepsilon}_1^0, \quad (21)$$

$$\mathbf{A} = (\rho^3 \mathbf{H}^0 + 2\rho^5 \mathbf{H}^2) + \rho^6 \mathbf{M} : \mathbf{H}^0 + o(\rho^8) \approx (\rho^3 \mathbf{H}^0 + 2\rho^5 \mathbf{H}^2) + \rho^6 \mathbf{M} : \mathbf{H}^0. \quad (22)$$

1.3 多夹杂问题的近似解

为了得到多夹杂问题的解, 我们将引用 Ju 和 Chen^[8] 提出的总体平均方法, 即固定夹杂(1) (球心位于 \mathbf{x}_1), 在夹杂(2) 的所有可能位置上进行积分. 积分表达式如下:

$$\langle \bar{\mathbf{d}}_1 \rangle(\mathbf{x}_1) = \int_{V - \Omega_1} \bar{\mathbf{d}}_1(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2) P(\mathbf{x}_2/\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_2, \quad (23)$$

其中 $\langle \bar{\mathbf{d}}_1 \rangle$ 是总体平均扰动应变, 尖括号表示总体平均, $P(\mathbf{x}_2/\mathbf{x}_1)$ 是条件概率分布函数, 它的含义是: 当夹杂(1) 的球心位于 \mathbf{x}_1 时, 夹杂(2) 的球心位于 \mathbf{x}_2 的概率. 如果我们假定 $P(\mathbf{x}_2/\mathbf{x}_1)$ 是统计各向同性, 有:

$$P(\mathbf{x}_2/\mathbf{x}_1) = \begin{cases} \frac{N}{V} g(r), & r \geq 2a, \\ 0, & \text{其它}, \end{cases} \quad (24)$$

此处 N/V 是复合材料中夹杂的数密度.

本文将考虑两种概率分布函数, 平均分布函数 ($g(r) = 1$) 和 PY 分布函数^[24-25]. 当复合材料内的夹杂为随机分布, 且夹杂之间没有重叠时, PY 分布函数目前被认为是最好的一种分布函数. 图 2 出示了体积百分比分别为 $\varphi = 0.05$, $\varphi = 0.25$, $\varphi = 0.5$ 时, 所得到的 PY 分布函数的曲线.

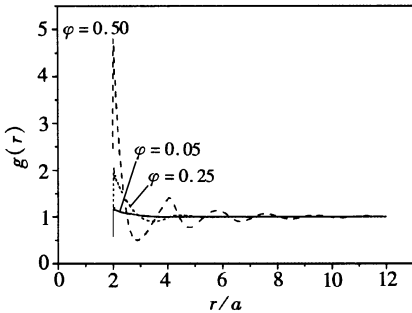


图 2 Percus-Yevick 分布函数

代入 $\bar{\mathbf{d}}_1$ 和 $P(\mathbf{x}_2/\mathbf{x}_1)$ 的表达式, 总体平均扰动应变可写成:

$$\langle \bar{\mathbf{d}}_1 \rangle(\mathbf{x}_1) = - \frac{N}{V} \frac{\mathbf{L}_0^{\text{TD}}}{60\nu_0^{\text{TD}}(1 - \nu_0^{\text{TD}})} : (\mathbf{L}_0^{\text{TD}} + \mathbf{P}^{\text{TD}} : \mathbf{L}_0^{\text{TD}} : \mathbf{dL}^{\text{TD}})^{-1} : \mathbf{A}_1 : \mathbf{dL}^{\text{TD}} : \boldsymbol{\varepsilon}_1^0, \quad (25)$$

$$\mathbf{A}_1 = \int_{2a}^{\infty} \rho^3 g(r) \int_{\Xi} \mathbf{H}^0(\mathbf{n}) d\Xi dr + 2 \int_{2a}^{\infty} \rho^5 g(r) \int_{\Xi} \mathbf{H}^2(\mathbf{n}) d\Xi dr + \\ \int_{2a}^{\infty} \rho^6 g(r) \int_{\Xi} \mathbf{M} : \mathbf{H}^0(\mathbf{n}) d\Xi dr, \quad (26)$$

其中 Ξ 表示半径为 r 的球面, \mathbf{n} 表示 Ξ 上一点的法向量.

通过简单计算, 我们可以证明下面两个积分公式成立^[8]:

$$\int_{\Xi} n_i n_j d\Xi = \frac{4\pi r^2}{3} \delta_{ij}, \quad \int_{\Xi} n_i n_j n_k n_l d\Xi = \frac{4\pi r^2}{15} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}).$$

从而我们可以很容易的推出积分公式:

$$\int_{\Xi} F_{ijkl} (B_m) d\Xi = 4\pi[\eta_1 \delta_j \delta_{kl} + \eta_2(\delta_{ik} \delta_l + \delta_{il} \delta_k)] r^2,$$

其中 $\eta_1 = \frac{B_1}{15} + \frac{B_3 + B_4}{3} + B_5, \eta_2 = \frac{B_1}{15} + \frac{2B_2}{3} + B_6.$

因此就有: $\int_{\Xi} \mathbf{H}^0 d\Xi = 0, \int_{\Xi} \mathbf{H}^2 d\Xi = 0,$ 且 A_1 可被简化为:

$$A_1 = \int_{2a}^{\infty} \rho^6 g(r) \int_{\Xi} \mathbf{M}: \mathbf{H}^0(\mathbf{n}) d\Xi dr. \tag{27}$$

从上式我们可以看出 A_1 具有 $F(0, 0, 0, 0, B_5, B_6)$ 的形式, 因此 $A_1: d\mathbf{L}^{TD} = d\mathbf{L}^{TD}: A_1$ 成立, 总体平均扰动应变可被简化为:

$$\langle \bar{\mathbf{d}}_1 \rangle(\mathbf{x}_1) = -\frac{N}{V} \frac{\mathbf{L}_0^{TD}}{60\mu_0^{TD}(1-\nu_0^{TD})} : \mathbf{Q}: A_1: \boldsymbol{\varepsilon}_1^0. \tag{28}$$

最终总体平均扰动应变可以被表示为:

$$\langle \bar{\mathbf{d}}_1 \rangle(\mathbf{x}_1) = Y(g) \mathbf{W}: \boldsymbol{\varepsilon}_1^0, \tag{29}$$

其中 $Y(g) = \int_{2a}^{\infty} \frac{a^3}{r^4} g(r) dr = \int_0^{1/2} \rho^3 g(\rho) d\rho, W_{ijkl} = \xi_1 \delta_j \delta_{kl} + \xi_2(\delta_{ik} \delta_l + \delta_{il} \delta_k).$

$$\xi_1 = \frac{2\beta\varphi}{15(1-\nu_0^{TD})^2} \left\{ 8\alpha[1-\nu_0^{TD} - 2(\nu_0^{TD})^2] - 4\beta[2 - 2\nu_0^{TD} + 5(\nu_0^{TD})^2] \right\}, \tag{30a}$$

$$\xi_2 = \frac{2\beta\varphi}{15(1-\nu_0^{TD})^2} \left\{ 3\alpha[1-\nu_0^{TD} - 2(\nu_0^{TD})^2] + 2\beta[11 - 11\nu_0^{TD} + 5(\nu_0^{TD})^2] \right\}, \tag{30b}$$

其中 φ 是夹杂的体积百分比.

根据扰动应变的定义, 夹杂项的总体平均应变可以写作:

$$\langle \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_1 \rangle = (\mathbf{I} + Y(g) \mathbf{W}): \boldsymbol{\varepsilon}_1^0 = \mathbf{K}^{TD}: \boldsymbol{\varepsilon}_1^0, \tag{31}$$

其中 $K_{ijkl}^{TD} = \nu_1 \delta_j \delta_{kl} + \nu_2(\delta_{ik} \delta_l + \delta_{il} \delta_k), \nu_1 = \xi_1 Y(g), \nu_2 = 1/2 + \xi_2 Y(g).$

1.4 复合材料的有效模量

为了得到复合材料的有效模量, 我们将借鉴 Kuster 和 Togsöz 提出的方法(详细叙述可参见马鸿磊等人^[9]的论文). 主要思想大概可以表述为: 把复合材料当作夹杂放入无限大基体材料中, 远处受到与前面一样的均匀应变 $\boldsymbol{\varepsilon}^0$, 如图 3 所示. 复合材料的形状描述了复合材料中夹杂的分布特征. 在本文假定它为球形, 用来描述各向同性分布.

假定复合材料也表现为线性粘弹性性质, 其本构方程在拉氏空间中可以写作:

$$\sigma_{kk}^c(s) = 3K_c^{TD}(s) \varepsilon_{kk}^c(s), s_{ij}^c(s) = 2\mu_c^{TD}(s) e_{ij}^c(s), \tag{32}$$

其中 c 表示有关复合材料的量.

同样根据 Eshelby^[23], 复合材料夹杂内的应变为:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_c = [\mathbf{I} + \mathbf{P}^{TD}: (\mathbf{L}_c^{TD} - \mathbf{L}_0^{TD})]^{-1}: \boldsymbol{\varepsilon}^0, \tag{33}$$

其中 L_c^{TD} 是拉氏空间中复合材料的模量.

由(11)式、(31)式和(33)式, 最终可得到局部化关系:

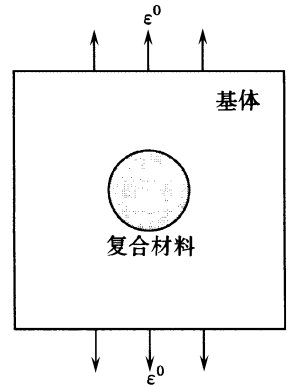


图 3 K-T 模型

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \mathbf{K}^{\text{TD}} : (\mathbf{I} + \mathbf{P}^{\text{TD}} : d\mathbf{L}^{\text{TD}})^{-1} : [\mathbf{I} + \mathbf{P}^{\text{TD}} : (\mathbf{L}_c^{\text{TD}} - \mathbf{L}_0^{\text{TD}})] : \varepsilon_c. \quad (34)$$

因此复合材料的有效模量在拉氏空间中最终可以表示为:

$$\mathbf{L}_c^{\text{TD}} = \mathbf{L}_0^{\text{TD}} : [\mathbf{I} + \Phi \cdot ((\mathbf{K}^{\text{TD}} : \mathbf{Q})^{-1} - \Phi \cdot \mathbf{P}^{\text{TD}} : \mathbf{L}_0^{\text{TD}})^{-1}]. \quad (35)$$

对应的有效体积模量和剪切模量为:

$$\frac{\kappa_c^{\text{TD}}}{\kappa_0^{\text{TD}}} = \frac{3(1 - \nu_0^{\text{TD}}) + 2\Phi(1 - 2\nu_0^{\text{TD}})(3\nu_1 + 2\nu_2)(3\alpha + 2\beta)}{3(1 - \nu_0^{\text{TD}}) - \Phi(1 + \nu_0^{\text{TD}})(3\nu_1 + 2\nu_2)(3\alpha + 2\beta)}, \quad (36a)$$

$$\frac{\mu_c^{\text{TD}}}{\mu_0^{\text{TD}}} = \frac{15(1 - \nu_0^{\text{TD}}) + 4\Phi(7 - 5\nu_0^{\text{TD}})\beta \cdot \nu_2}{15(1 - \nu_0^{\text{TD}}) - 8\Phi(4 - 5\nu_0^{\text{TD}})\beta \cdot \nu_2}. \quad (36b)$$

复合材料的体积和剪切松弛模量可以通过对上式做逆变换而得到, 即:

$$K_c(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\kappa_c^{\text{TD}}(s)}{s} \right], \quad G_c(t) = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\mu_c^{\text{TD}}(s)}{s} \right], \quad (37)$$

其中 \mathcal{L}^{-1} 表示做拉氏逆变换.

2 数值应用

在本节, 我们考虑一种含有随机分布玻璃微珠的 ED-6 树脂基复合材料. Wang 和 Weng^[5] 用 4 参数模型拟合了由 Skudra 和 Auzukalns^[26] 得到的 ED-6 树脂的蠕变实验数据 (见图 4), 并且得到了基体蠕变柔量

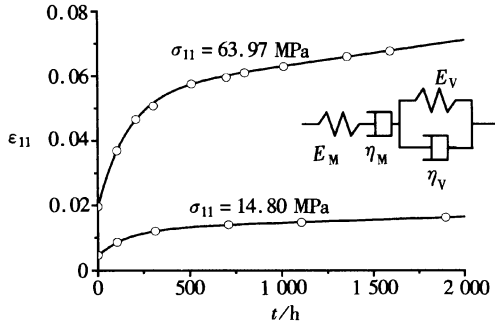


图 4 用 4 参数模型模拟 ED-6 树脂的蠕变实验数据

$$J(t) = \frac{1}{E_M} + \frac{t}{\eta_M} + \frac{1}{E_V} (1 - e^{-(E_V/\eta_V)t})$$

的 4 个常数:

$$\begin{cases} E_M = 3.27 \text{ GPa}, & E_V = 1.8 \text{ GPa}, \\ \eta_M = 8000 \text{ GPa} \cdot \text{h}, \\ \eta_V = 300 \text{ GPa} \cdot \text{h}. \end{cases} \quad (38)$$

假定基体的泊松比是常数, 即 $\nu_0^{\text{TD}} = \nu_0 = 0.38$. 基体的体积和剪切蠕变柔量可由下面两式得到:

$$I(t) = 3(1 - 2\nu_0)J(t), \quad H(t) = 2(1 + \nu_0)J(t).$$

根据 (5) 式, 基体材料在拉氏空间中相应的体积和

剪切模量分别为:

$$\kappa_0^{\text{TD}}(s) = \frac{E_M \eta_M (E_V + \eta_V s)}{3(1 - 2\nu_0) (E_M E_V + s(E_M \eta_M + E_M \eta_V + E_V \eta_M) + s^2 \eta_M \eta_V)}, \quad (39a)$$

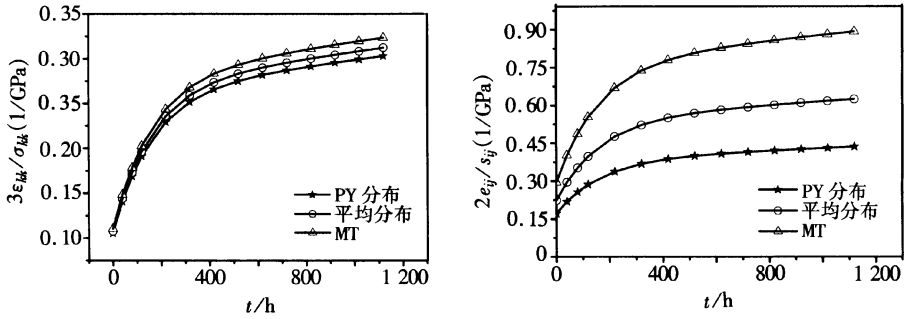
$$\mu_0^{\text{TD}}(s) = \frac{E_M \eta_M (E_V + \eta_V s)}{2(1 + \nu_0) (E_M E_V + s(E_M \eta_M + E_M \eta_V + E_V \eta_M) + s^2 \eta_M \eta_V)}. \quad (39b)$$

玻璃微珠在室温下可被看成一种弹性材料, 它的弹性常数为:

$$\kappa_1^{\text{TD}} = \kappa_1 = 39.43 \text{ GPa}, \quad \mu_1^{\text{TD}} = \mu_1 = 28.35 \text{ GPa}. \quad (40)$$

知道了各项组分材料材料常数后, 就可以根据 (36) 式和 (37) 式去计算玻璃微珠/ED-6 树脂复合材料的粘弹性性质. 本方法将采用平均分布函数或 PY 分布函数来对复合材料的粘弹性有效性质进行分析并与基于 MT 法得到的结果进行比较. 图 5 给出了体积百分比为 0.5 时复合材料的蠕变曲线, 其中图 5(a) 是在静水应力载荷下的蠕变曲线, 图 5(b) 给出了在纯剪切载荷下的蠕变曲线. 从图中可以看出在静水应力载荷下本论文所提方法预测的响应与基于

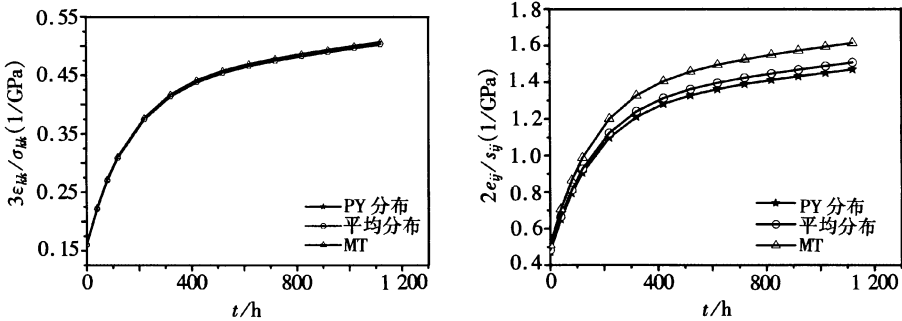
MT 法预测的结果接近;但在纯剪切载荷下本文所提方法的粘性预测结果比基于 MT 法明显小 (即蠕变柔度要小)。这主要是因为本文所提出的方法能够考虑夹杂间的直接相互作用。另外 PY 分布比平均分布预测的蠕变柔度要小,这可能是因为 PY 分布中在第一个夹杂的附近范围内存在第二个夹杂的概率比平均分布大。当体积百分比为 0.25 时也有相同的趋势,如图 6 所示。通过比较图 5 和图 6,还可以发现随着体积百分比减小,两种方法预测的结果趋于一致。



(a) 静水应力加载

(b) 纯剪切加载

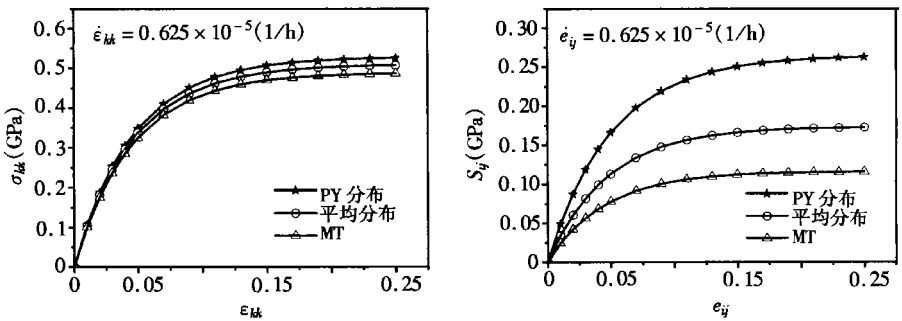
图 5 蠕变曲线($\varphi = 0.5$)



(a) 静水应力加载

(b) 纯剪切加载

图 6 蠕变曲线($\varphi = 0.25$)



(a) 静水应力加载

(b) 纯剪切加载

图 7 恒应变率下复合材料的应力-应变曲线($\varphi = 0.5$)

图 7 给出了恒应变率下复合材料的应力-应变曲线。其中图 7(a) 和图 7(b) 分别是静水应力加载和纯剪切加载时的曲线。正如所希望的,本文方法预测结果比 MT 法预测的结果偏硬 (粘性小)。

图 8 给出了应变率对复合材料应力-应变曲线的影响。可以看出对于粘弹性基体复合材

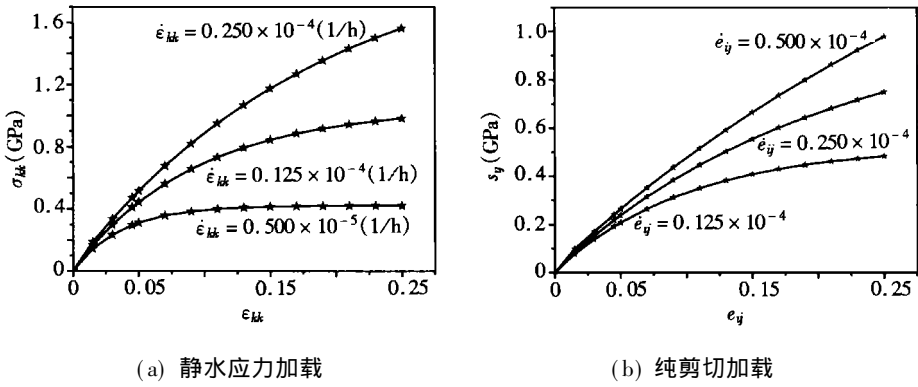


图 8 应变率对复合材料应力-应变曲线的影响(P-Y 分布, $\varphi = 0.5$)

料,应变率对复合材料宏观应力应变关系有着显著的影响。

3 结 论

利用广义 KT 模型的思想,及双夹杂相互作用的近似解,本文提出了一个新的解析细观力学模型。该方法由于考虑了夹杂之间的直接相互作用,因此可以用来预测高体积百分比颗粒增强聚合物基复合材料的有效粘弹性性质。数值计算结果表明:

- 1) 当体积百分比比较大时,本文方法预测的复合材料粘性效应明显小于基于 MT 法的结果。
- 2) 在静水应力载荷下,本文方法与基于 MT 法预测的结果接近。而在纯剪切载荷下,所提的方法比基于 MT 法预测的粘性效应明显减小。

致谢 本文工作得到国家自然科学基金的支持(10325210),特感谢。

[参 考 文 献]

- [1] Johnson H D. Mechanical properties of high explosives[R]. Mason and Hanger-Silas Mason Company Inc, Pantex Plant Report, , 1974, 15.
- [2] Johnson H D. Mechanical properties of LX-10-1 evaluated with diametric disc test[R]. Mason and Hanger-Silas Mason Company Inc, Pantex Plant Report, 1979, 14.
- [3] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [4] Hashin Z. Complex moduli of viscoelastic composite-I. General theory and application to particulate composites[J]. Int J Solids Struct, 1970, 6(5): 539-552.
- [5] Wang Y M, Weng G J. Influence of inclusion shape on the overall viscoelastic behavior of composites [J]. J Appl Mech, 1992, 59(3): 510-518.
- [6] Mori T, Tanaka K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions[J]. Acta Metall Mater, 1973, 21(5): 571-574.
- [7] Brinson L C, Lin W S. Comparison of micromechanical methods for effective properties of multiphase viscoelastic composites[J]. Composite Structures, 1998, 41(3/4): 353-367.
- [8] Ju J W, Chen T M. Effective elastic moduli of two-phase composites containing randomly dispersed spherical inhomogeneities[J]. Acta Mech, 1994, 103(1/4): 123-144.
- [9] Ma H L, Hu G K, Huang Z P. A micromechanical method for particulate composites with finite particle concentration[J]. Mech Mater, 2004, 36(4): 359-368.

- [10] Naguib H E, Park C B, Panzer U, et al. Strategies for achieving ultra low- density polypropylene foams [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2002, **42**(7): 1481-92.
- [11] Hershey A V. The elasticity of an isotropic aggregate of anisotropic cubic crystals[J]. *J Appl Mech*, 1954, **21**(3): 226-240.
- [12] Christensen R M, Lo K H. Solutions for effective shear properties in three phase space and cylinder model[J]. *J Mech Phys Solids*, 1979, **27**(4): 315-330.
- [13] Ponte, Castaneda P, Willis J R. Effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media[J]. *J Mech Phys Solids*, 1995, **43**(12): 1919-1951.
- [14] Berryman J G, Berge P A. Critique of two explicit schemes for estimating elastic properties of multiphase composites[J]. *Mechanics of Materials*, 1996, **22**(2): 149-164.
- [15] Kuster G T, Toksoz M N. Velocity and attenuation of seismic waves in two-phase media: I Theoretical formulation[J]. *Geophysics*, 1974, **39**(5): 587-606.
- [16] Hori M, Nemat-Nasser S. Double-inclusion model and overall moduli of multi-phase composite[J]. *Mech Mater*, 1993, **14**(3): 189-206.
- [17] Zheng Q S, Du D X. An explicit and universally applicable estimate for the effective properties of multiphase composite which accounts for inclusion distribution[J]. *J Mech Phys Solids*, 2001, **49**(11): 2765-2788.
- [18] Hu G K, Weng G J. The connections between the double inclusion model and the Ponte Castaneda-Willis, Mori-Tanaka, and Kuster-Toksoz Model[J]. *Mech Mater*, 2000, **32**(8): 495-503.
- [19] Hu G K, Weng G J. Some reflections on the Mori-Tanaka and Ponte Castaneda-Willis methods with randomly oriented ellipsoidal inclusions[J]. *Acta Mechanica*, 2000, **140**(1): 31-40.
- [20] 胡更开, 郑泉水, 黄筑平. 复合材料有效弹性性质分析方法[J]. *力学进展*, 2001, **31**(3): 361-393.
- [21] Molinari A, Mouden M E. The problem of elastic inclusion at finite concentration[J]. *Int J Solids Structures*, 1996, **33**(20/22): 3131-3150.
- [22] Zeller R, Dederichs P H. Elastic constant of polycrystals[J]. *Phys Status Solidi B*, 1973, **55**(2): 831-842.
- [23] Eshelby J D. The determining of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problem[J]. *Proc Roy Soc Lond Ser A*, 1957, **241**(1226): 376-396.
- [24] Percus J K, Yevick G J. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates [J]. *Physical Review*, 1958, **110**(1): 1-13.
- [25] 周萧明, 胡更开. 高体积分数颗粒增强复合材料有效线性与非线性介电性质的研究[J]. *应用数学和力学*, 2006, **27**(8): 891-898.
- [26] Skudra A M, Auzikalns Ya V. Creep and long-term strength of unidirectional reinforced plastics in compression[J]. *Poly Mech*, 1970, **6**(5): 718-722.

Effective Viscoelastic Behavior of Particulate Polymer Composites at Finite Concentration

LI Dan¹, HU Geng-kai^{1,2}

(1. Department of Applied Mechanics, Beijing Institute of Technology,
Beijing 100081, P. R. China

2. National Key Laboratory for the Prevention and Control of Explosion Disaster, BIT,
Beijing 100081, P. R. China)

Abstract: Polymeric materials usually present some viscoelastic behavior. To improve the mechanical behavior of these materials, ceramics materials are often filled into the polymeric materials in form of fiber or particle. A micromechanical model was proposed to estimate the overall viscoelastic behavior for particulate polymer composites, especially for high volume concentration of filled particles. The method is based on Laplace transform technique and an elastic model including two-particle interaction. The effective creep compliance and the stress and strain relation at a constant loading rate were analyzed. The results show that the proposed method predicts a significantly stiffer response than those based on Mori-Tanaka's method at high volume concentration of particles.

Key words: particulate polymer composite; viscoelasticity; micromechanics; finite concentration