

УДК 539.2:678.01:620.171

ОЦЕНКА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИПЕРУПРУГИХ КОМПОЗИТОВ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ¹

Власов А.Н., Волков-Богородский Д.Б., Яновский Ю.Г.,
Корнев Ю.В., Карнет Ю.Н.

ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия

РЕЗЮМЕ

В работе представлен метод оценки эффективных параметров упругого потенциала гиперупругих полимерных нано- и микронаполненных композитов с учётом контактного слоя, определяемого поверхностью наполнителя. При этом был подобран упругий потенциал, описывающий деформационное поведение бутадиен-стирольного каучука. Применяемый метод основан на решении периодических задач на ячейке с включением, которые решались в объёмной постановке методом конечных элементов в блочной аналитико-численной реализации. При решении задачи определения эффективных характеристик использовались результаты экспериментальных исследований структуры и свойств наполнителя, матрицы и контактного слоя, полученные в ИПРИМ РАН.

Ключевые слова: эластомерные композитные материалы; задача на ячейке периодичности; обобщённый потенциал Муни-Ривлина, эффективные механические характеристики эластомерных материалов

EVALUATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF HYPERELASTIC COMPOSITES WITH SMALL ADDITIONS OF DISPERSED FILLERS

Vlasov A.N., Volkov-Bogorodsky D.B., Yanovsky Yu.G.,
Kornev Yu.V., Karnet Yu.N.

Institute of Applied Mechanics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

SUMMARY

The paper presents a method of evaluating the effective elastic parameters of the hyper elastic potential of polymeric nano- and micro-filled composites taking into account the contact layer is defined by the surface of the filler. This was selected the elastic potential describing the deformation behavior of styrene butadiene rubber. The applied method based on the solution of periodic problem on the cell with the inclusion that was solved in the 3D formulation of the finite element method in block analytical numerical realization. To solve the problem of determining the effective characteristics were used the results of experimental tests of the structure and properties of the filler, matrix and the contact layer received in the IAM of RAS.

Key words: elastomeric composite materials; problem on the periodic cell; the generalized potential of the Mooney-Rivlin material; effective mechanical properties of elastomeric materials

¹ Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 01-14-0457.

ВВЕДЕНИЕ

Механические (деформационные и прочностные) характеристики композитных материалов определяются свойствами матрицы и природой дисперсных частиц наполнителя (технический углерод, силикаты, органоглины и др.). При этом существенное влияние в наноразмерной области оказывает размер частиц наполнителя, что напрямую связано с их удельной поверхностью.

Поиск наполнителей с точки зрения размеров и активности их поверхности для полимерных композитов можно вести используя теоретические разработки [1]. Тем не менее, экспериментальные подтверждения на конкретных композитах и другие необходимые теоретические построения и уточнения представляют важный этап создания обобщённой теоретико-экспериментальной концепции механизма усиления полимерных композитов.

Цель настоящей работы – оценка эффективных параметров упругого потенциала гиперупругих полимерных нано- и микронаполненных композитов с учётом контактного слоя на основе развиваемых авторами аналитико-численных и экспериментальных методов. Объектами исследования были эластомерные композиты на основе бутадиенстирольной матрицы, наполненные частицами минерала шунгит. Для оценки эффективных параметров упругого потенциала композитных материалов использовалась идея метода асимптотического усреднения [2], основанная на сведении задачи определения эффективных свойств неоднородной среды с периодической структурой к решению последовательности задач на ячейке с периодическими краевыми условиями. Предлагаемая процедура определения эффективных свойств композитных материалов по существу является численно-аналитическим аналогом решения задачи на ячейке параметрического метода асимптотического усреднения [3]. Возможность применимости подобной процедуры усреднения к оценке механических свойств структурно неоднородных сред показана в работах [4,5].

Оценка деформационных характеристик (параметров упругого потенциала) эластомерных композитных материалов осуществлялась в объёмной постановке с использованием развиваемых аналитико-численных методов, которые реализуют аналитические решения в виде конечного ряда с привлечением численных методов. Численное решение получено с помощью программного комплекса UWay [6], разработанного на основе объектно-ориентированного подхода в программировании метода конечных элементов, в котором также реализована и аналитико-численная модификация метода конечных элементов, именуемая блочным аналитико-численным методом [6,7].

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе объектами прямых экспериментальных исследований были структура эластомерных композитов на основе бутадиен-стирольной матрицы, макросвойства матрицы, а также нано- и микродеформационные свойства нано- и микроразмерного наполнителя. Наполнитель представлял собой частицы минерала шунгит (полученны из промышленно добываемого минерала обработкой по технологии, разработанной в ИПРИМ РАН [8]).

Структура композитов с массовой долей наполнения шунгитом 65% изучалась на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Easy Scan DFM в режиме модуляции силы. В результате таких исследований были получены параметры структуры эластомерных композитов, которые представлены в Табл.1. В режиме

модуляции силы, который учитывает упругие свойства составляющих композит ингредиентов, были зафиксированы при анализе данных АСМ сканов межфазные слои в композите на границе эластомерная матрица – твёрдый наполнитель, что соответствует ступенькам на кривых рис.1.

Таблица 1.

Структурные характеристики композитов и частиц наполнителей.

Свойства	Наполнитель	
	Наношунгит	Микрошунгит
Средний диаметр исходных частиц, нм	40	200
Средние размеры агломератов в композите, нм	170	240
Средние расстояния между частицами в композите, нм	320	560

При сопоставлении параметров структуры (Табл.1) видно, что исходный размер частиц наполнителя играет существенную роль в формировании размеров и плотности упаковки агрегатов частиц в матрице, образованных в процессе получения эластомерных композитов. Действительно, наименьшее расстояние между агрегатами частиц в матрице наблюдаются у наноразмерных частиц с минимальным исходным диаметром.

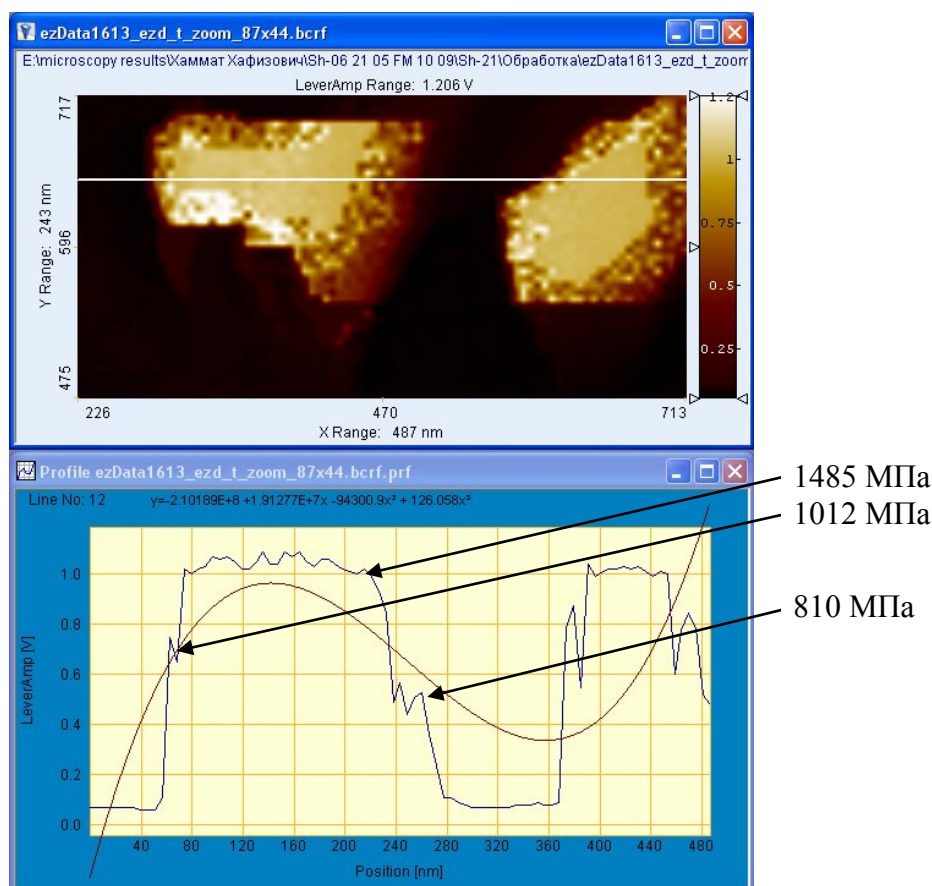


Рис.1. Скан поверхности полимерного композита с наночастицами минерала шунгит (показан межфазный слой) и деформационные характеристики межфазного слоя.

Результаты атомно-силовой микроскопии также были обработаны с помощью специализированного программного обеспечения SPIP (Scanning Probe Image Processor, Дания) [9]. С использованием этой программы были получены средние фрактальные размерности d_f геометрической структуры поверхности композитов с нано- и микрошунгитом, которые составили соответственно: 2,45, 2,48.

Нано- и микродеформационные свойства наполнителя композитов определялись нано- и микроиндентированием на приборе NanoTest 600 по методу Оливера-Фарра [10] в широком диапазоне нагрузок [11]. На рис.1 представлены результаты расчёта модулей упругости частиц наполнителя и межфазных слоёв, полученных в ходе интерполяции данных наноиндентирования.

В соответствии с результатами экспериментов упругий потенциал эластомерной матрицы, представляющей собой бутадиен-стирольный каучук, соответствовал обобщённому потенциалу Муни-Ривлина

$$U = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_1 - 3)^2 + C_4(I_2 - 3)^2, \quad (1)$$

коэффициенты которого определялись методом наименьших квадратов. Их значения составили: $C_1 = 0,20049$ МПа, $C_2 = 0,07162$ МПа, $C_3 = 0,00057$ МПа, $C_4 = -0,03148$ МПа. Здесь, в зависимости (1), $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ и $I_2 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2$ есть первый и второй инварианты тензора удлинений соответственно.

На рис.2 приведено сравнение результатов экспериментальных исследований бутадиен-стирольного каучука на одноосное растяжение и графика зависимости напряжение – относительное удлинение при одноосном растяжении, полученного с использованием потенциала (1). Здесь на рис.2 символ T обозначает тензор физических (инженерных) напряжений, а индексы при нём – соответствующие компоненты тензора. Заметим, что значения, полученные по зависимости, соответствующей обобщённому потенциалу Муни-Ривлина и представляющей собой аппроксимацию результатов экспериментов на одноосное растяжение, лежат в пределах точности экспериментальных исследований.

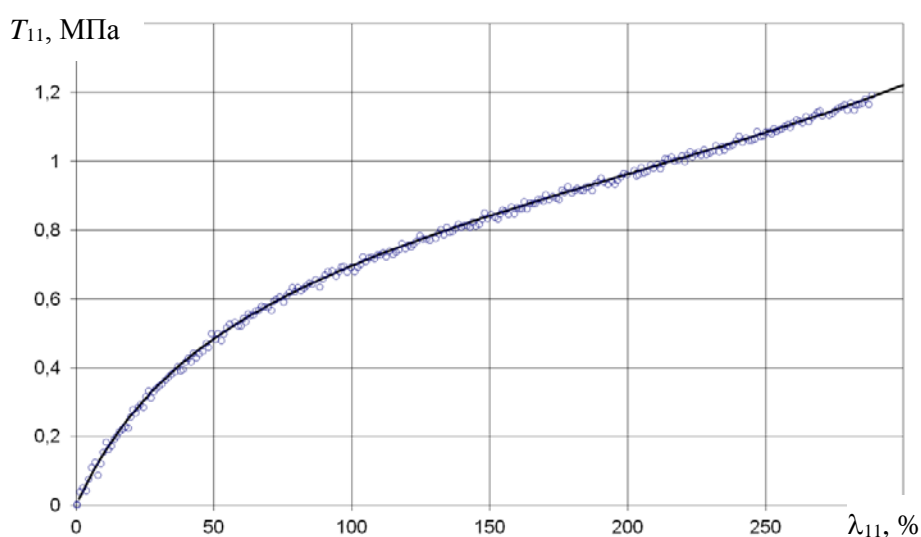


Рис.2. Одноосное растяжение бутадиен-стирольного каучука: \circ – результаты экспериментов; – – аппроксимация с использованием обобщённого потенциала Муни-Ривлина.

Таким образом, для оценки эффективных свойств гиперупругих полимерных нано- и микронаполненных композитов на основе бутадиен-стирольного каучука на основе экспериментальных исследований был получен полный набор необходимых для расчётов физико-механических и геометрических параметров матрицы и включений.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ЧИСЛЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Задача определения эффективных параметров упругого потенциала эластомерного композитного материала решалась в объёмной постановке. Объёмная доля наполнителя матрицы определялась в соответствии с Табл.1. Отметим, что при решении поставленной задачи наполнитель матрицы моделировался шаровым включением с приведённым радиусом, определяемым объёмной долей.

Толщину межфазного слоя определяли в соответствии с зависимостью [12]

$$l = l_0 C_\infty \left(\frac{R}{l_0 C_\infty} \right)^{2(d-d_f)/d} \quad (2)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, C_∞ – кинетическая гибкость полимерной молекулярной цепи, R – радиус включения, $d=3$ – размерность пространства, d_f – хаусдорфова (фрактальная) размерность поверхности наполнителя.

Неизвестные константы в зависимости (2), определяющие толщину межфазного слоя композита в бутадиен-стирольной матрице, наполненной шунгитом, принимали в соответствии с [12] равными $C_\infty = 12.5$, $l_0 = 1.54$ нм.

Наполнитель матрицы шунгит и контактный слой моделировались упругим материалом с коэффициентом Пуассона $\nu_l = \nu_L = 0.3$ и модулем Юнга для наполнителя $E_l = 1.5$ ГПа (среднее значение, полученное в ходе экспериментальных исследований) и для матрицы E_L .

Из анализа задачи по определению упругого потенциала эластомерного композита следует, что необходимо решать задачу об одноосном растяжении ячейки для симметрично расположенных включений сферической формы при сохранении параллельности боковых граней. Последняя достигалась заданием соответствующих ограничений на перемещения граней в направлениях ортогональных этим граням.

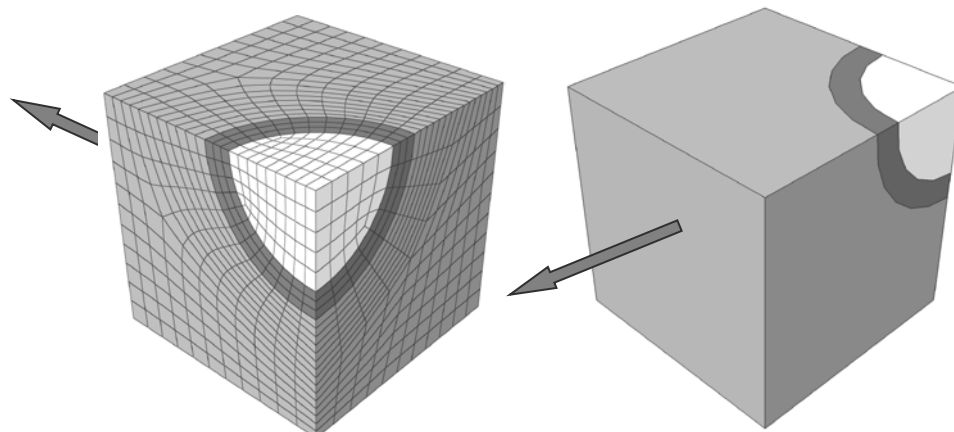


Рис.3. Расчётная схема для вычисления эффективного модуля Юнга (микрошунгит).

Используя симметрию рассматриваемой области и граничных условий задачи на одноосное растяжение, в качестве расчётной области была взята 1/8 часть ячейки периодичности (рис.3).

Затем, на этой части ячейки из решения задачи на одноосное растяжение определялись все необходимые данные для вычисления эффективных параметров упругого потенциала эластомерного композита.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ

В соответствии с изложенной схемой были проведены расчёты эффективных параметров обобщённого упругого потенциала Муни-Ривлина гиперупругих полимерных нано- и микронаполненных композитов, а также средних растягивающих напряжений \hat{T}_{11} , в зависимости от относительного удлинения ячейки λ_1 , при этом заметим, что компонента растягивающих напряжений \hat{T}_{11} будет выражаться через эффективный упругий потенциал следующим образом

$$\hat{T}_{11} = 2 \left\{ \left[\hat{C}_1 + 2\hat{C}_3 \left(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3 \right) \right] + \left[\frac{\hat{C}_2}{\lambda_1} + 2\hat{C}_4 \left(\frac{1}{\lambda_1^3} - \frac{3}{\lambda_1} + 2 \right) \right] \right\} \left(\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1} \right). \quad (3)$$

В графическом виде результаты расчётов напряжение – относительное удлинение при одноосном растяжении представлены на рис.4.

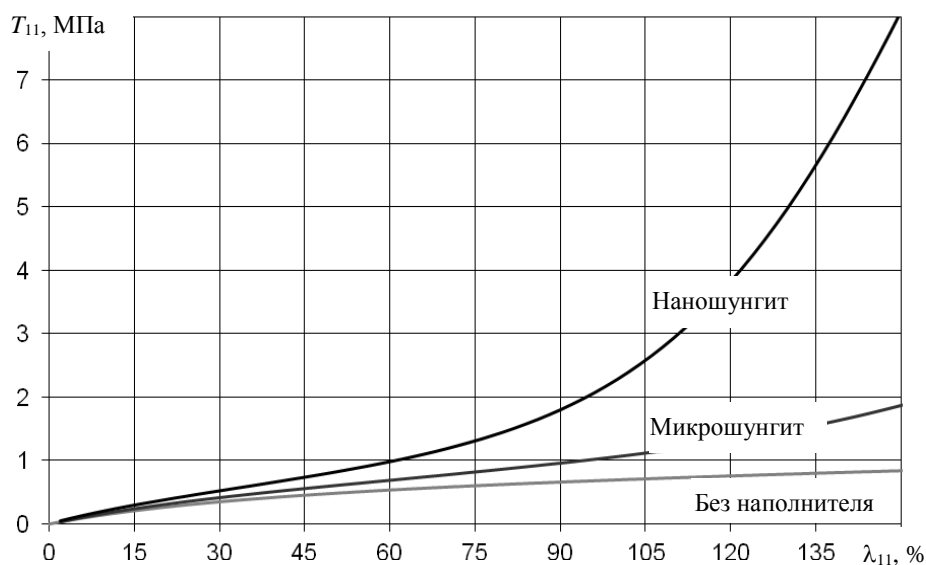


Рис.4. Диаграммы напряжений при одноосном растяжении бутадиен-стирольного каучука и эластомерного композита с дисперсным наполнителем.

Результаты расчётов были обработаны с использованием метода наименьших квадратов. В итоге были получены следующие значения эффективных параметров упругих потенциалов для полимерных композитов:

- с наношунгитом – $\hat{C}_1 = 3.55192$ МПа, $\hat{C}_2 = -3.45932$ МПа, $\hat{C}_3 = 0.434159$ МПа, $\hat{C}_4 = -2.31458$ МПа;
- с микрошунгитом – $\hat{C}_1 = 0.755418$ МПа, $\hat{C}_2 = -0.496947$ МПа, $\hat{C}_3 = 0.0480307$ МПа, $\hat{C}_4 = -0.315823$ МПа.

С использованием полученных значений эффективных параметров упругих потенциалов по зависимости (3) определялись значения напряжений от относительных удлинений при одноосном растяжении. Сопоставление результатов с использованием численных и аналитических расчётов по зависимости (3) показало их практическое совпадение и поэтому на рис.4 не показаны.

Результаты расчётов показали, что для эластомерных композитных материалов при малой доле наполнения и при уменьшении размера частиц с сохранением объёмной доли наполнителя в матрице, наблюдается эффект усиления. При этом механические свойства таких композитов существенно зависят от размеров включений и, следовательно, агрегирование частиц существенно уменьшает эффект усиления, т.к. увеличивает эффективный радиус частиц наполнителя.

ВЫВОДЫ

Использованный в работе подход к определению эффективных параметров (коэффициентов) упругого потенциала позволяет определить их в полном объёме.

Предложенный метод оценки свойств гиперупругих полимерных композитных материалов описывает эффект усиления механических свойств материала при уменьшении размеров частиц наполнителя в диапазоне от микроразмерного до наноразмерного уровня, а агрегация частиц наноразмерного наполнителя снижает эффект усиления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Шустов Г.Б., Козлов Г.В., Яновский Ю.Г.* К вопросу выбора усиливающих наполнителей для эластомеров // II-я Всеросс. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». Сборник материалов. – Нальчик: Изд-во Каб.-Балк. Университета, 2005. – С.156-160.
2. *Бахвалов Н.С., Панасенко Г.П.* Осреднение процессов в периодических средах. – М.: Наука, 1984. – 352 с.
3. *Власов А.Н., Волков-Богородский Д.Б.* Параметрический метод асимптотического усреднения для нелинейных уравнений термоупругости с быстроосциллирующими коэффициентами // 2-я Всеросс. конф. «Механика наноструктурированных материалов и систем». Сборник трудов. – М.: ИПРИМ РАН, 2013. – Т.3. – С.52-68.
4. *Власов А.Н., Мерзляков В.П.* Усреднение деформационных и прочностных свойств в механике скальных пород. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2009. – 208 с.
5. *Беляев А.Ю.* Усреднение в задачах теории фильтрации. – М.: Наука, 2004. – 200 с.
6. *Власов А.Н., Волков-Богородский Д.Б., Мнушкин М.Г.* Программный комплекс UWay / Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011611833.
7. *Волков-Богородский Д.Б.* Аналитико-численный метод оценки эффективных характеристик структурно-неоднородных материалов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского. Серия: Математическое моделирование и оптимальное управление. – 2011. – №4. – Ч.2. – С.407-409.

8. Яновский Ю.Г., Корнев Ю.В., Семёнов Н.А., Юмашев О.Б., Жогин В.А. Способ получения частиц наноразмеров из материала шунгит / Патент на изобретение № 2442657. – Гос. Реестр изобретений РФ. – 20 февраля 2012.
9. User's and Reference Guide. The Scanning Probe Image Processor (SPIP). Ver. 4.7. Image Metrology. – 2008. – 392 p.
10. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. of Materials Research. – 1992. – Vol.7. – N6. – P.1564-1583.
11. Корнев Ю.В., Яновский Ю.Г., Боко О.В. Особенности наноиндентирования эластомерных композитов: размерный фактор // Второй международный конкурс научных работ молодых учёных в области нанотехнологий в рамках Международного форума по нанотехнологиям Rusnanotech 09. Сборник тезисов докладов участников. – Москва, 6-8 октября 2009. – С.146-148.
12. Карнет Ю.Н., Козлов Г.В., Яновский Ю.Г. Механизм формирования межфазных областей в эластомерных дисперсно-наполненных композитах и его описание в рамках фрактального подхода // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2011. – Т.17. – №3. – С.351-361.

Поступила в редакцию 8 июня 2015 года.

Сведения об авторах:

Власов Александр Николаевич – д.т.н., дир., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: BAH1955@yandex.ru

Волков-Богородский Дмитрий Борисович – к.ф.-м.н., с.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: v-b1957@yandex.ru

Яновский Юрий Григорьевич – д.т.н., проф., гл.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия

Корнев Юрий Витальевич – к.т.н., с.н.с., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: yurikornev@mail.ru

Карнет Юлия Николаевна – к.ф.-м.н., уч.секр., ФГБУН Институт прикладной механики РАН, г. Москва, Россия; e-mail: iam@iam.ras.ru