

АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕЙ НАГРУЗКИ*

В.В. Шадрин, *Институт механики сплошных сред УрО РАН; Пермский государственный национальный исследовательский университет*

К.А. Мохирева, *Институт механики сплошных сред УрО РАН; Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Л.А. Комар, *Институт механики сплошных сред УрО РАН*

Проведены испытания эластомерных материалов с разными видами наполнителя – техническим углеродом и смесью технического углерода и углеродных нановолокон – на последовательное растяжение сначала по одной оси, потом по другой. Испытания проводились на двухосной растягивающей машине фирмы «Zwick», универсальной одноосной испытательной машине Testometric FS100kN-CT. Показано, что структурная перестройка при растяжении происходит по-разному в эластомере с зернистым наполнителем и с углеродными нановолокнами.

Ключевые слова: вулканизат, технический углерод, углеродные нановолокна, циклическое растяжение, ортогональные направления.

Интерес материаловедов к новым углеродным наноструктурам, используемым в качестве активных наполнителей при создании эластомерных композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами, в настоящее время неуклонно растет. С одной стороны, вновь создаваемый эластомерный композитный материал может приобрести уникальные физико-механические свойства, с другой – при испытаниях он может проявить различного рода нежелательные эффекты [1–9]. При этом перед разработчиками возникает ряд вопросов, связанных со стремлением максимально ослабить эти эффекты. Поиск причин их проявления – это особый перечень задач, который может распространяться от изучения влияния геометрических характеристик углеродных наноструктур (нано-

размерность в одном направлении и микроразмерность – в другом [10–13]) до особенностей производства.

К одному из нежелательных эффектов относится проявление анизотропии под воздействием внешней нагрузки – так называемая наведенная анизотропия механических свойств. Изучение ее проявления осуществлялось нами с помощью четырехвекторного испытательного стенда Zwick (двухосная машина). Исследовались два материала. Это бутадиен-стирольный каучук SBR1502 – 100 м.ч., наполненный 60 м.ч. технического углерода П514 и SBR1502 – 100 м.ч., наполненный 60 м.ч. ТУ П514 плюс 5 м.ч. углеродных нановолокон VGCF.

Для испытаний на двухосной машине из плоской прямоугольной пластины вырезались крестообразные образцы с дли-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Пермского края (грант № 14-08-96013).

ной и шириной рукавов, равных соответственно 50 и 30 мм (рис. 1). Рабочее поле при этом составляло 30×30 мм. Для достижения однородного поля напряжений в центральной части образца его рукава рассекались на полоски [14–17]. Расстояние между захватами по обеим осям (зажимные длины при стартовой позиции) равнялись 59,3 мм. Образцы подвергались трем циклам нагружения-разгрузки вдоль двух взаимно-перпендикулярных направлений OX и OY . Деформации образцов замерялись по меткам белого цвета (см. рис. 1). Для обеспечения одноосного растяжения вдоль одной оси образец

вдоль ортогональной оси поджимался движением захватов так, чтобы нагрузка на боковой поверхности образца равнялась нулю.

Образцы поочередно нагружались сначала по одной, затем по другой – ортогональной оси (рис. 2).

Результаты испытаний показали, что сразу же после первого цикла нагружения во всех образцах наблюдается ярко выраженное размягчение механических свойств, известное в литературе как «эффект Маллинза» [18–19]. В работе [20] эффект размягчения объясняют внутренними дефектами и особенностями струк-

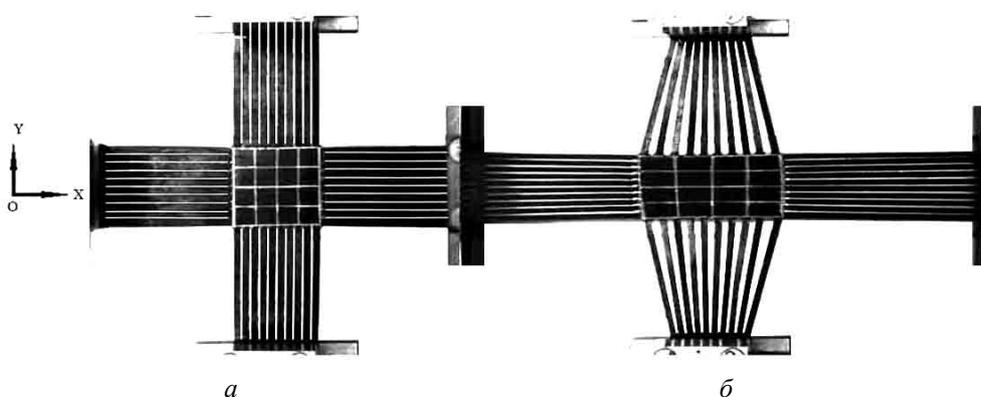


Рис. 1. Форма крестообразного резинового образца, подвергаемого нагружению на двухосном испытательном стенде Zwick; состояние образца: а – начальное; б – растянутое по оси OX

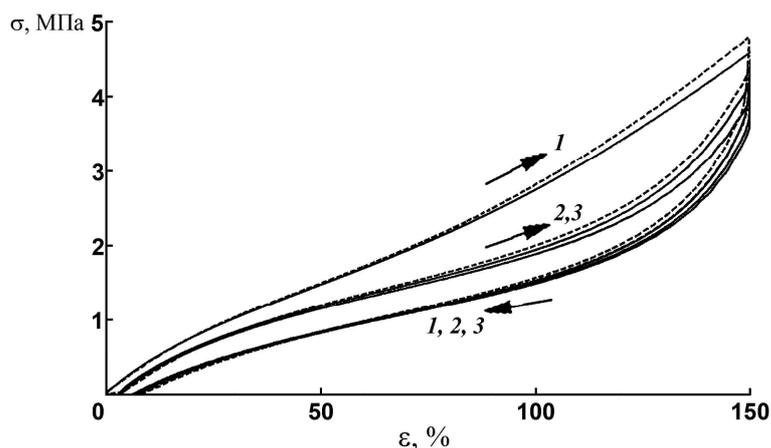


Рис. 2. Кривые нагружения крестообразных образцов, наполненных ТУ, полученные на двухосной машине; сплошная линия – нагружение по оси OY ; пунктирная – нагружение по ортогональной оси OX . Стрелками, указывающими движение слева направо, показаны кривые нагружения образца, а стрелками, указывающими движение справа налево, показаны кривые разгрузки образца; 1 – первый цикл нагружения, 2, 3 – второй и третий циклы нагружения-разгрузки

туры полимерной сетки, имеющей свободные концы, спутанные концы, переплетенные петли, ослабленные петли. Эти дефекты и приводят к размягчению материала после его растяжения.

С нашей точки зрения, такую особенность материала частично объясняет гипотеза о сползании полимерных молекул с поверхности наполнителя и ориентация их вдоль направления нагрузки [21–22]. При разгрузке, с течением времени, полимерные молекулы возвращаются в исходное положение, но это происходит гораздо медленнее, чем под нагрузкой, и зависит от температуры образца [22]. Таким образом, реализуется вязкоупругий механизм поведения наполненного эластомера. Эта гипотеза подтверждается тем, что в ненаполненном эластомере размягчение материала почти не наблюдается и гистерезис при нагрузке разгрузке очень мал. Чем больше наполнение резины твёрдыми наночастицами, тем больше проявляется эффект Маллинза и гистерезисные потери.

После третьего цикла образцы достигали полного размягчения, и кривые циклического нагружения стали повторяться.

При этом вулканизат, наполненный техническим углеродом, доведенный до полного размягчения в одном направлении, при нагружении его в другом ортогональном направлении повел себя так, словно он и не подвергался ранее никакой нагрузке (см. рис. 2).

В этом заключается анизотропия механических свойств этого материала. Циклические испытания вулканизированной резины, содержащей ТУ, проявили особенность в образовании наведенной анизотропии. Причину этих особенностей разные исследователи объясняют по-разному. В работе [23] представлены результаты применения математической модели с определяющими уравнениями для изучения анизотропного поведения изначально изотропного материала. Предлагаемая модель применима к одноосному растяжению, всестороннему сжатию и простому сдвигу. Этот же автор для опи-

сания эффекта Маллинза в несжимаемых каучукоподобных материалах предлагает феноменологическую трехмерную анизотропную модель с использованием функция повреждаемости [24]. Авторы работ [25, 26] имеют основания предполагать, что в основе механической анизотропии лежит вязкоупругое поведение композитов, зависящее от молекулярных и структурных параметров межфазных слоев, образующихся на границе между наполнителем и матрицей.

Все высказанные объяснения правдоподобны и не противоречат друг другу, но пока остаются на уровне предположений.

По аналогичной программе испытаний были проведены эксперименты с резиной, с добавлением 5 м.ч. углеродных нановолокон VGCF, на универсальной одноосной испытательной машине Testometric FS100kN-CT.

Сначала образец прямоугольной формы циклически нагружался до 150% деформации вдоль одной оси OX – четыре цикла. Как видно из графика (рис. 3), на третьем цикле деформирования образец размягчается и его свойства стабилизируются.

Затем тренированный образец вынимался из захватов и вырубались образцы для испытаний по ISO 527-2 5B в двух взаимно-перпендикулярных направлениях – OX (вдоль оси тренировки) и OY (в ортогональном направлении). Полученные образцы подвергались циклическому растяжению три раза (рис. 4). Из рисунка 4 видно, что в материале с нановолокнами тренировка материала по одной оси привела к размягчению его по всем направлениям.

Заключение

В работе приведены результаты исследования способности наполненной вулканизированной резины к проявлению анизотропии механических свойств при нагружении в одном направлении. Испытания показали, что вулканизаты проявляют анизотропию механических свойств под воздействием внешней нагрузки. При этом было обнаружено, что характер проявления

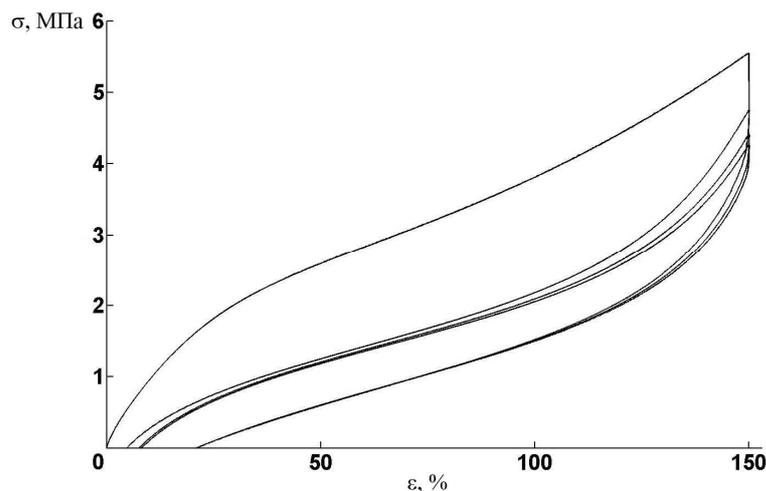


Рис. 3. Кривые циклического деформирования резины с углеродными нановолокнами вдоль оси OX на одноосной растягивающей машине

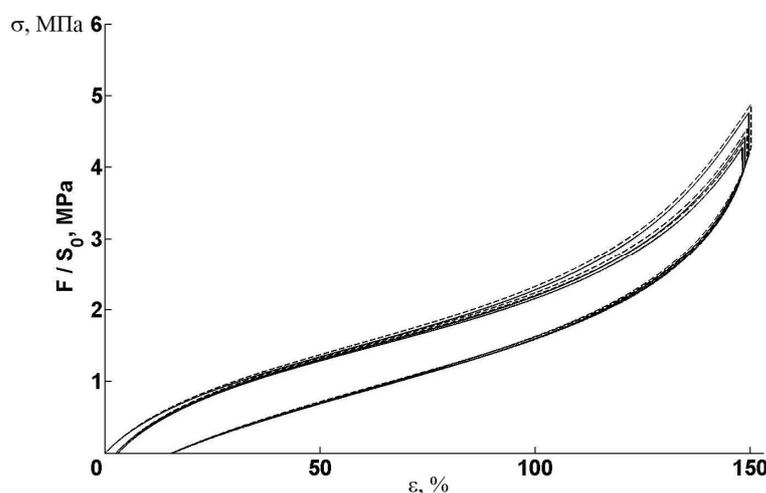


Рис. 4. Кривые циклического растяжения по двум взаимно-перпендикулярным осям тренированной резины с углеродными нановолокнами; сплошная линия – образец, вырубленный вдоль оси OX , пунктирная – образец вдоль оси OY

анизотропии зависит от вида наполнителя. Циклические испытания в одном направлении вулканизата с зернистым наполнителем не приводят к изменениям его свойств в другом направлении. А именно: материал, доведенный до полного размягчения в одном направлении, при нагружении его в другом ортогональном направлении ведет себя так, словно он и не подвергался ранее никакой нагрузке. В этом заключается наведённая в процессе испытания анизотропия механических

свойств этого материала.

Циклические испытания вулканизированной резины, содержащей технический углерод совместно с небольшим количеством углеродных нановолокон, показали, что размягчение материала в одном направлении повлияло на его размягчение в другом ортогональном направлении. Это отличительная особенность материала с наполнением углеволоконками по сравнению с материалом, в котором присутствует только зернистый наполнитель.

Библиографический список

1. *Dyer S.R.A., Lord D., Hutchinson I.J., Ward I.M., Duckett R.A.* Elastic anisotropy in unidirectional fibre reinforced composites // *J. of Physics D: Applied Physics.* – 1992. – Vol. 25, № 1. P. 66–73.
2. *Darras O., Duckett R.A., Hine P.J., Ward I.M.* Anisotropic elasticity of oriented polyethylene materials // *Composites Science and Technology.* – 1995. – Vol. 55, № 2. – P. 131–138.
3. *Ward I.M.* Mechanical anisotropy of highly oriented polymers // *J. of Computer-Aided Materials Design.* – 1997. – Vol. 4, № 1. – P. 43–52.
4. *Fu S.-Y., Lauke B.* An analytical characterization of the anisotropy of the elastic modulus of misaligned short-fiber-reinforced polymers // *Composites Science and Technology.* – 1998. – Vol. 58, № 12. – P. 1961–1972.
5. *Fu S.-Y., Lauke B.* Strength anisotropy of misaligned short-fibre-reinforced polymers // *Composites Science and Technology.* – 1999. – Vol. 59, № 5. – P. 699–708.
6. *Fu S., Li L.* Strength and modulus anisotropy of short fiber reinforced polymer composites // *Chinese Journal of Materials Research.* – 2003. – Vol. 17, № 4. – P. 408–414.
7. *Lopez-Manchado M.A., Biagiotti J., Valentin L., Kenny J.M.* Dynamic Mechanical and Raman Spectroscopy Studies on the Interaction between Single-Walled Carbon Nanotubes and Natural Rubber // *J. of Applied Polymer Science.* – 2004. – Vol. 92, № 5. – P. 3394–3400.
8. *Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S.* A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // *Composites Science and Technology.* – 2003. – Vol. 63, № 15. – P. 2223–2253.
9. *Machado G., Chagnon G., Favier D.* Induced anisotropy by the Mullins effect in filled silicone rubber // *Mechanics of Materials.* – 2012. – Vol. 50. – P. 70–80.
10. *Luo D., Wang W.-X., Takao Y.* Effects of the distribution and geometry of carbon nanotubes on the macroscopic stiffness and microscopic stresses of nanocomposites // *Composites Science and Technology.* – 2007. – Vol. 67, № 14. – P. 2947–2958.
11. *Fu S.-Y., Hu X., Yue C.-Y.* Effects of fiber length and orientation distributions on the mechanical properties of short-fiber-reinforced polymers – a review // *Materials Science Research International.* – 1999. – Vol. 5, № 2. – P. 74–83.
12. *Chin W.-K., Liu H.-T., Lee Y.-D.* Effects of fiber length and orientation distribution on the elastic modulus of short fiber reinforced thermoplastics // *Polymer Composites.* – 1988. – Vol. 9, № 1. – P. 27–35.
13. *Fu S.-Y., Lauke B.* Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers // *Composites Science and Technology.* – 1996. – Vol. 56, № 10. – P. 1179–1190.
14. *Шляников В.Н., Захаров А.П.* Образцы для испытаний при двухосном циклическом нагружении // *Труды Академэнерго.* – 2013. – № 3. – С. 70–79.
15. *Helpenstain J., Hollenstein M., Mazza E.* Investigation on the optimal specimen design for planar-biaxial materials testing of soft materials // *Constitutive Models for Rubber VI.* – Ed. *G. Heinrich, M. Kaliske, A. Lion, S. Reese.* – CRS Press, 2010. – P. 371–376.
16. *Мохирева К.А., Свистков А.Л., Шадрин В.В.* Способ изготовления образцов и испытание их на двухосное растяжение: патент № 2552121, зарегистр. в Гос. реестре изобретений РФ 29.04.2015 г.
17. *Мохирева К.А., Свистков А.Л., Шадрин В.В.* Определение оптимальной формы образцов для экспериментов на двухосное растяжение // *Вычисл. мех. сплош. сред.* – 2014. – Т. 7, № 4. – С. 353–362.
18. *Mullins L., Tobin N.R.* Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to prescribe the elastic behavior of filler reinforced vulcanized rubber // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1965. – Vol. 9. – P. 2993–3005.
19. *Harwood J.A.C., Mullins L., Payne A.R.* Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part II. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1965. – Vol. 9. – № 9. – P. 3011–3021.
20. *Vilgis T.A., Heinrich G., Klüppel M.* Reinforcement of polymer nano-composites. Theory, Experiments and Applications. – New York: Cambridge University Press, 2009. – 222 p.
21. *Шадрин В.В., Корнев Ю.В., Гамлицкий Ю.А.* Изменение свойств резины в результате модификации поверхности частиц углеродного наполнителя // *Механика композиционных материалов и конструкций.* – 2009. – Т. 17, № 3. – С. 401–410.
22. *Шадрин В.В.* Восстановление механических свойств резин в результате термостатирования // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* – 2005. – Т. 47, № 7. – С. 1237–1240.
23. *Shariff M.H.B.M.* Anisotropic stress-softening model for compressible solids // *Zeitschrift fur angewandte mathematik und physik.* – 2009. – Vol. 60. – P. 1112–1134.
24. *Shariff M.H.B.M.* An anisotropic model of the Mullins effect // *J. of Engineering Mathematics.* – 2006. – Vol. 56, № 4. – P. 415–435.
25. *Згаевский В.Э., Яновский Ю.Г.* Зависимость вязкоупругих свойств композитов с высокоэластической матрицей и жесткими частицами наполнителя от молекулярных и структурных параметров

межфазного слоя // Механика композиционных материалов и конструкций. – 1998. – Т. 4, № 3. – С. 106–117.

26. *Комар Л.А., Мохирева К.А.* Теоретическое и экспериментальное исследование анизотропии механических свойств усиленных эластомерных нанокомпозитов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2014. – Т. 20, № 2. – С. 283–291.
27. *Комар Л.А., Шадрин В.В., Беляев А.Ю., Морозов И.А., Мохирева К.А.* Комплексное исследование структуры и механических свойств наполненных эластомеров // Вест. Пермского ун-та. Сер. Математика, механика, информатика. – 2014. – Т. 25, № 2. – С. 32–37.

ANISOTROPY OF MECHANICAL PROPERTIES OF FILLED VULCANIZATES SUBJECTED TO EXTERNAL LOADING

V.V. Shadrin^{1,2}, K.A. Mokhireva^{1,2}, L.A. Komar¹

¹ *Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS*

² *Perm State National Research University*

We have carried out a series of experiments on elastomeric materials with different types of reinforcing fillers (carbon black and mixture of carbon black and nanofibers) subjected to successive stretches first along one axis, and then along the second one. The tests were performed on a biaxial testing machine Zwick and a uniaxial testing machine Testometric FS100kN-CT. The use of a scanning probe microscope Dimension Icon allowed us to investigate the structure of the stretched material. It is shown that the structural rearrangement of elastomers filled with carbon black and carbon nanofibers proceeds differently during stretching.

Keywords: vulcanizate, carbon black, carbon nanofibers, cyclic stretching, orthogonal directions.

Сведения об авторах

Шадрин Владимир Васильевич, ведущий специалист, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; инженер, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: shadrin@icmm.ru

Мохирева Ксения Александровна, младший научный сотрудник, ИМСС УрО РАН; инженер, ПГНИУ; e-mail: lyadovaka@icmm.ru

Комар Людмила Андреевна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИМСС УрО РАН; e-mail: komar@icmm.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.