

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЯВЛЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ДВУХОСНОГО НАГРУЖЕНИЯ*

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

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

И.А. Морозов, *Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Проводилось исследование появления анизотропных свойств у образцов полимерного нанокompозита, усиленного различными углеродными наночастицами. Образцы подвергались одноосному и двухосному нагружению с помощью одноосной машины Testometric FS100kN СТ и четырехвекторного испытательного стенда Zwick.

Ключевые слова: анизотропия, композит, технический углерод, углеродные нановолокна, графен, двухосное нагружение.

ВВЕДЕНИЕ

Применение современных углеродных наноструктур в качестве наполнителя приводит к созданию новых композиционных материалов с уникальными свойствами. Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что даже малая массовая доля наполнителя приводит к тому, что свойства композита значительно улучшаются, повышаются его прочностные и усталостные характеристики. Одна-

ко при этом могут обнаружиться нежелательные эффекты, например, размягчение материала при циклическом нагружении (эффект Маллинза [1–2]), которое может привести к анизотропии механических свойств [3]. В одном случае анизотропия может проявляться изначально, в другом – под воздействием внешней нагрузки (наведенная анизотропия).

I. ИЗУЧЕНИЕ АНИЗОТРОПНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВУЛКАНИЗАТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Рассматривался композит на каучуковой основе (85 массовых частей (м.ч.) каучука СКМС-30АРК и 15 м.ч. каучука

СКД), содержащий 40 м.ч. частиц технического углерода (ТУ) марки П 514. Первоначально он обладал изотропными

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-01-96016.

свойствами. На рис. 1 показаны результаты экспериментов на двухосной машине. Вначале крестообразный образец [4] растягивался по первой оси до деформации 80% в рабочей области. В это время другая ось оставалась свободной от нагрузки. При достижении заданной деформации образцу давалась выдержка в течение 10 минут по времени для завершения основных релаксационных процессов. С целью исследования свойств размягченного материала проводился второй цикл нагрузки по данной оси с той же амплитудой нагружения. Далее, после предварительной тренировки, образец растягивался аналогично по другой оси до 80% деформаций. Пунктирными линиями на рис. 1 показаны первые два цикла нагружения по первой оси, сплошными линиями – два последующих цикла нагружения по второй оси. Совпадение линий говорит о том, что история нагружения образца в одном направлении практически не повлияла на его свойства в ортогональном направлении. То есть нагружение материала в одном направлении вызывает ориентационную перестройку его структуры только в этом направлении. С на-

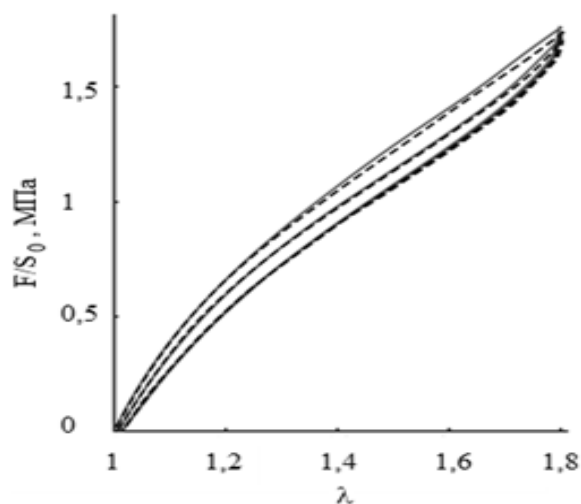


Рис. 1. Кривые растяжения эластомерного нанокompозита с 40 массовыми частями наполнителя на 100 частей полимерного материала. В качестве наполнителя использован ТУ марок П 514. Пунктирными линиями показаны первые два цикла нагружения по первой оси, сплошными линиями – два последующих цикла нагружения по второй оси

шей точки зрения, это означает, что появилась наведенная анизотропия, которая будет сохраняться, если материал не будет подвергнут дальнейшему нагружению в этом направлении.

II. ИЗУЧЕНИЕ АНИЗОТРОПНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВУЛКАНИЗАТОВ НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ

Экспериментальные работы были проведены на бутадиен-стирольном каучуке SBR-1500, содержащем зернистый наполнитель (30 м.ч. частиц технического углерода N220) и углеродные нановолокна (УНВ) (5 м.ч. VGCF). Эксперименты на двухосной машине показали, что данный материал обладает начальной анизотропией свойств. Затем работа велась с пластинами, тренированными в одном направлении. Из них вырезались небольшие образцы в форме прямоугольных полосок в двух взаимно-перпендикулярных направлениях. Они были испытаны на одноосной машине Testometric FS100kN CT и динамо-механическом анализаторе DMA/SDTA861e.

Испытания этих образцов проводилось через сутки после их вырезания. За это время в материале должны были закончиться релаксационные процессы. Анализ экспериментальных данных позволил предположить, что начальная ориентация наполнителя нарушилась незначительно, то есть 5 м.ч. УНВ не привели к существенному проявлению наведенной анизотропии.

С этим материалом было проведено дополнительное исследование с помощью сканирующего зондового микроскопа Dimension ICON. На рис. 2 показано распределение частиц наполнителя ТУ и УНВ, полученные с разным масштабом на двух разных участках среза деформи-

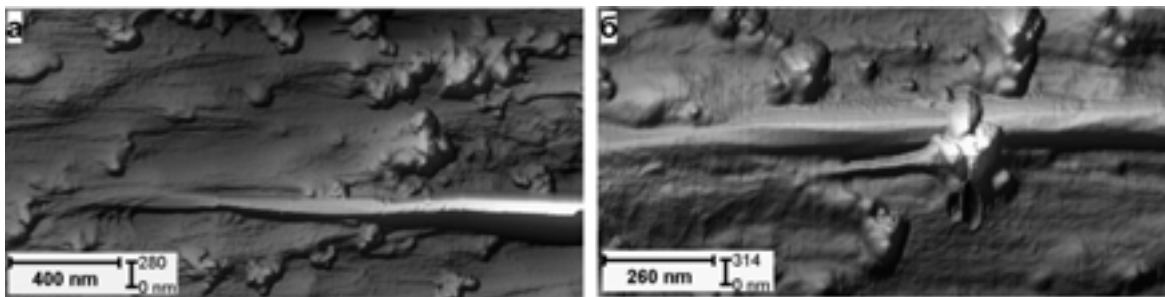


Рис. 2. Распределение частиц наполнителя на структурном уровне в вулканизате, наполненном частицами ТУ и УНВ, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа Dimension ICON

рованного образца (рис. 2, а и рис. 2, б) в момент, когда он находился в предразрывном состоянии, при этом деформации образца достигли 350%.

В зазорах между частицами наполнителя отчетливо видны «тяжи» (ориентированные вдоль нагрузки полимерные молекулы). Тяжи формируются из той

части полимерных молекул, которые прикреплены к поверхности наполнителя. При растяжении они ориентируются и упрочняют материал. С нашей точки зрения, частично это происходит за счет сползания их с поверхности наполнителя, а после отдыха, вероятно, в материале происходит обратный процесс.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗНОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ НА ПРОЯВЛЕНИЕ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ

Исследовались композиты, в которых в качестве эластомерной основы был взят бутадиен-стирольный каучук (БСК), синтезированный в растворе (BunaVSL 5025-0H), который широко используется при производстве автомобильных шин. Этот каучук характеризуется малыми энергетическими потерями (небольшая петля гистерезиса) и высоким сопротивлением к проскальзыванию на мокрой дороге. В качестве наполнителя в одном композите использовались частицы наноалмазов (НА), в другом – графеновые нанопластины (ГНП), в третьем – многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Их массовая доля равнялась 7 м.ч. на 100 м.ч. каучука.

Частицы наноалмазов имеют сферическую форму и обладают сложной структурой, состоящей из нескольких слоев. Внутри НА находится ядро размером 4–5 нм с высокой плотностью $\rho = 3,25 \div 3,4 \text{ г/см}^3$. Поверх него размещаются графитовые поверхностные структуры, затем – активная оболочка из функциональных групп с не-

парными электронами. Благодаря высокой плотности ядра НА занимают малую объемную долю в композите, составляющую примерно 2%. Наполнители ГНП и МУНТ обладают высоким коэффициентом соотношения их характерных размеров. Графеновые нанопластины представляют собой небольшие блоки графеновых атомарных слоев диаметром 15 мкм и толщиной от 5 до 10 нм с плотностью $2,1 \text{ г/см}^3$. Диаметр и длина многослойных нанотрубок равны, соответственно, 10 нм и 1,5 мкм. Из-за низкой плотности, равной $1,66 \text{ г/см}^3$, МУНТ занимают большую объемную долю в эластомерной матрице (около 4%) по сравнению с ГНП. В ходе испытаний из резиновых пластин вырубались крестообразные образцы [4], которые деформировались последовательно вдоль двух взаимно-перпендикулярных направлений OX и OY до 50% (рис. 3).

Значение деформаций измерялось по меткам, нанесенным вдоль осей симметрии. Первоначально образцы растягивались по оси OX , в это время ось OY оста-

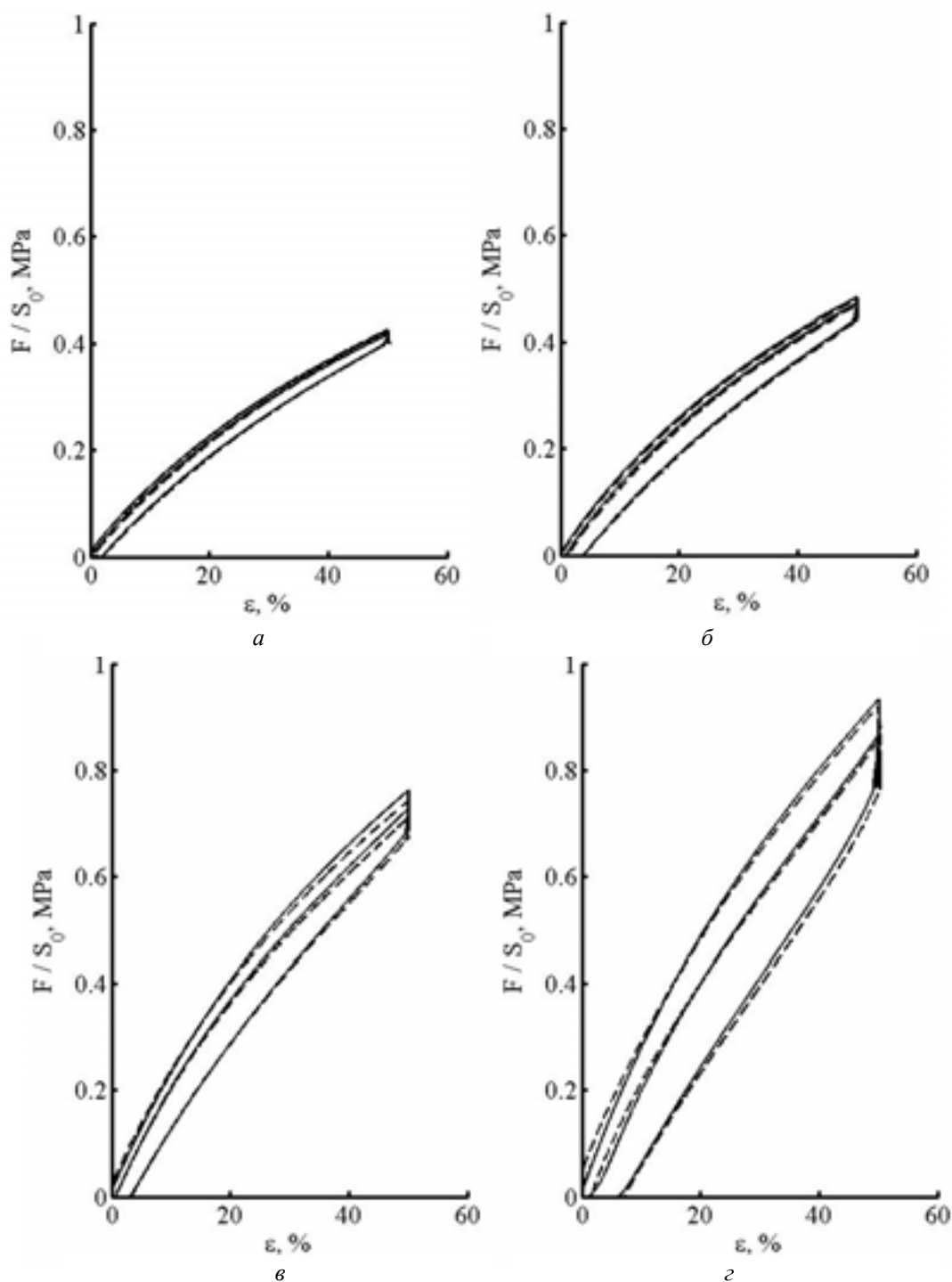


Рис. 3. Кривые нагружения крестообразных образцов при циклическом деформировании на 50 % вдоль двух взаимно-перпендикулярных направлений OX и OY . Сплошная линия – нагружение по оси OX ; пунктирная – нагружение по ортогональной оси OY .
Наполнитель: а – без наполнителя; б – HA; в – ГНП; г – МУНТ

валась свободной от нагрузки (близкой к нулевой). Затем задавалась 20-минутная выдержка по времени для завершения релаксационных процессов, и образцы разгружались с последующей 10-минутной

выдержкой для завершения процессов ползучести в образце. Такая «нагрузка–разгрузка» по оси OX повторялась еще один раз. Аналогичная программа поведения задавалась по оси OY .

Анализ экспериментальных данных показал, что история нагружения образцов в одном направлении в рассматриваемом диапазоне деформаций практически не повлияла на их свойства в ортогональном направлении. Это следует из того, что сплошные и пунктирные линии на рис. 3, как на первом, так и на втором цикле нагружения практически совпали. То есть под воздействием нагрузки вдоль одного направления материал размягчается только вдоль этого направления. В ортогональном направлении при первом нагружении образцы продолжают сохранять свои первоначальные свойства – появилась наведенная анизотропия, которая будет сохраняться, если материал не подвергнется дальнейшему нагружению в этом направлении. С нашей точки зрения, такое проявление свойств может быть связано с тем, что нагружение материала в одном направлении вызывает ориентационную перестройку его структуры только в этом направлении. Отличительной особенностью обладает композит с МУНТ. Он проявил

самые высокие прочностные свойства, но самую низкую деформируемость. Высокая спутанность клубков МУНТ привела к наибольшим гистерезисным потерям и к наиболее яркому проявлению эффекта размягчения (рис. 3, *з*).

Вероятно, что в этом материале произошла более серьезная перестройка структуры наполнителя по сравнению с БСК, наполненным ГНП (рис. 3, *в*). В случае с НА (рис. 3, *б*) следует заметить, что характер поведения этого материала сравним с поведением ненаполненной резины (рис. 3, *а*).

Характер проявления наведенной анизотропии у всех материалов на малом диапазоне деформаций оказался идентичным: история нагружения образцов в одном направлении практически не повлияла на их свойства в ортогональном направлении. Нагружение материала в одном направлении вызывает ориентационную перестройку его структуры только в этом направлении.

Библиографический список

1. *Mullins L., Tobin N.R.* Stress softening in rubber vulcanizates. P. 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.
2. *Harwood J.A.C., Mullins L., Payne A.R.* Stress softening in natural rubber vulcanizates. P. II. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1965. – Vol. 9. – № 9. – P. 3011–3021.
3. *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.
4. *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.

**THE STUDY OF THE APPEARANCE OF ANISOTROPIC PROPERTIES
OF POLYMER NANOCOMPOSITES DUE TO PRELIMINARY DEFORMATION
UNDER BIAXIAL LOADING**

L.A. Komar¹, K.A. Mokhireva^{1,2}, I.A. Morozov^{1,2}

¹ *Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS*

² *Perm State National Research University*

Investigation of mechanical properties of anisotropic elastomer composites reinforced with carbon black particles of different brands showed a significant difference in the behavior of samples for both strength characteristics and the degree of softening. The cross-shaped samples were subjected to uniaxial and biaxial tension in two orthogonal directions on the Zwick biaxial testing machine. Anisotropy of the mechanical properties is strongly marked for the samples, which have larger hysteresis loop during the first loading-unloading cycle.

Keywords: anisotropy, composites, carbon black, carbon nanofibers, graphene, biaxial loading.

Сведения об авторах

Комар Людмила Андреевна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт механики сплошных сред УрО РАН (ИМСС УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1; e-mail: komar@icmm.ru

Мохирева Ксения Александровна, младший научный сотрудник, ИМСС УрО РАН; инженер, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: lyadovaka@icmm.ru

Морозов Илья Александрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИМСС УрО РАН; инженер, ПГНИУ; e-mail: imorozov@icmm.ru

Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.