

УДК 539.31; 539.32

**ОСОБЕННОСТИ ВЯЗКОГИПЕРУПРУГИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ,  
УПРОЧНЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДА**

© 2011 г.

*Ю.П. Зезин*

НИИ механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

yuzezin@gmail.com

*Поступила в редакцию 24.08.2011*

Представлены результаты экспериментального исследования особенностей вязкогиперупругих свойств полимерных композитов с эластомерной матрицей на основе гидрированного нитрил-бутадиенового каучука, содержащего 50% по массе технического углерода марки N 110. Проведены испытания образцов двух модификаций композита на релаксацию напряжений в условиях растяжения и сжатия при различных значениях температуры, а также в режиме монотонного нагружения при растяжении и сжатии с постоянной скоростью деформации. Температурный диапазон исследований составлял от 20 до 150 °С. Показано, что релаксационные свойства композита существенно нелинейны. Установлена немонотонная зависимость релаксационного модуля от температуры. Для описания экспериментальных данных использованы интегральные определяющие соотношения, позволяющие одновременно учесть как гиперупругие, так и вязкоупругие свойства материала, что является необходимым условием при моделировании реального поведения эластомерных композитов. Соотношения предполагают представление полного напряжения в образце в виде суммы двух составляющих: гиперупругой и вязкоупругой. Для описания гиперупругой составляющей использовано представление напряжения через высокоэластический потенциал определенного вида, для описания вязкоупругой – нелинейный аналог интегрального соотношения Больцмана–Вольтерра. Разработан метод определения параметров взаимосвязанных гиперупругих и реологических характеристик деформирования материала. Проведен ряд независимых экспериментов на сжатие цилиндрического образца эластомера в жесткой обойме с последующей релаксацией напряжений. Проведено сравнение результатов натуральных испытаний с результатами численного моделирования. Установлено удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей.

*Ключевые слова:* гиперупругость, вязкоупругость, температура, эластомеры наполненные, наночастицы, определяющие соотношения, эксперименты, численное моделирование.

Наполненные эластомеры представляют широкий класс полимерных композиционных материалов, основой которых являются различные каучуки и порошкообразные наполнители, придающие композитам необходимый комплекс физико-механических и эксплуатационных характеристик. Наиболее перспективными материалами этого класса являются эластомеры, модифицированные наполнителями с наноразмерными частицами. В настоящее время широкое применение получили композиты, содержащие в качестве наполнителей диоксид кремния с размерами частиц 5–40 нм (Аэросил) и технический углерод с частицами 13–120 нм. Полимерные композиты с эластомерной матрицей на основе силиконовых каучуков, усиленных диоксидом кремния, находят применение в эндопротезировании и медицинском оборудовании. Различные каучуки, усиленные наноразмерными частицами технического углерода широко применяются в резинотехнических изделиях различного назначения. Введение нано-

частиц в состав каучука приводит к формированию регулярной пространственной структуры материала и при этом не подавляет в полной мере молекулярную подвижность полимерных цепей. В результате существенно повышается сопротивление каучука деформированию и разрушению, проявляются эффекты нелинейного вязкоупругого поведения.

Цель настоящей работы – исследование термовязкогиперупругих свойств полимерных композитов с эластомерной матрицей на основе гидрированного нитрил-бутадиенового каучука, содержащего 50% по массе технического углерода марки N 110. Этот наполнитель характеризуется узким распределением частиц по размерам в пределах 20–25 нм, удельной поверхностью  $1.25 \cdot 10^5$  м<sup>2</sup>/кг и истинной плотностью 1850 кг/м<sup>3</sup>.

Испытания материалов при растяжении проводились на образцах-лопатках с длиной рабочей части 40 мм. Образцы вырезались из пластин материалов толщиной около 2 мм с применением

специального шанцевого ножа. Для испытаний на сжатие использовались образцы-цилиндры диаметром 10 мм и высотой 12 мм, которые вырезались из заготовок-дисков с применением специального резца, представляющего собой тонкостенный цилиндр с внутренним диаметром 10 мм. Экспериментальные исследования проводились на установке для испытаний полимерных материалов, разработанной и изготовленной в Институте механики МГУ. Это электромеханическая установка, позволяющая задавать режим испытания материала при постоянной скорости перемещения активного захвата. При этом эксперименты могут проводиться в диапазоне скорости деформации от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  с $^{-1}$ . Испытания на сжатие проведены с использованием реверса силы. Установка оснащена термокамерой, позволяющей проводить испытания материалов в широком диапазоне значений температуры. Представлены результаты испытаний образцов двух модификаций эластомерного композита на релаксацию напряжений в условиях растяжения и сжатия при деформациях до 0.5 в диапазоне значений температуры 20–150 °С. Получены также диаграммы одноосного растяжения и одноосного сжатия в указанном температурном диапазоне. На основании экспериментальных данных отмечена зависимость релаксационных свойств исследуемых эластомеров от уровня деформации.

Для описания полученных результатов использованы интегральные определяющие соотношения, позволяющие одновременно учесть как гиперупругие, так и вязкоупругие свойства, что является необходимым условием при моделировании реального поведения эластомерных материалов и конструкций. Предполагается, что полное напряжение в эластомере  $\sigma_{ij}$  может быть представлено в виде суммы двух составляющих: гиперупругой  $\sigma_{ij}^h$  и вязкоупругой  $\sigma_{ij}^v$ .

Гиперупругая составляющая тензора напряжений для изотропного несжимаемого материала может быть получена дифференцированием по соответствующим компонентам тензора деформаций упругого потенциала  $W(I_1, I_2)$ , представленного в виде полинома по инвариантам тензора конечных деформаций  $(I_1 - 3)$  и  $(I_2 - 3)$ . Так, пятиконстантный полиномиальный гиперупругий потенциал будет иметь вид:

$$W = c_{10}(I_1 - 3) + c_{01}(I_2 - 3) + c_{20}(I_1 - 3)^2 + c_{11}(I_1 - 3)(I_2 - 3) + c_{02}(I_2 - 3)^2, \quad (1)$$

где  $c_{10}$ ,  $c_{01}$ ,  $c_{20}$ ,  $c_{11}$ ,  $c_{02}$  – константы.

Вязкоупругая составляющая может быть представлена обобщением определяющего соотношения

линейной теории Больцмана–Вольтера на случай конечных деформаций:

$$\sigma_{ij}^v = -p^v \cdot \delta_{ij} + F_{ij}(t) \int_0^t G(t - \tau) dE_{ij}(\tau) F_{ij}^T(t), \quad (2)$$

где  $p^v$  – среднее вязкоупругое напряжение,  $F_{ij}$  – градиент движения,  $E_{ij}$  – тензор деформаций Коши–Лагранжа,  $t$  – время,  $G(t)$  – ядро релаксации. Для ядра релаксации выбрано широко используемое в механике полимеров представление в виде суммы экспонент:

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i \exp(-t/a_i),$$

где  $G_i$  и  $a_i$  – постоянные с размерностью напряжения и времени соответственно,  $N = 5$ . Методика определения параметров взаимосвязанных гиперупругих и реологических характеристик деформирования материалов основана на обработке экспериментальных данных по релаксации напряжений и монотонному нагружению методом наименьших квадратов. Гиперупругая составляющая  $\sigma^h$  при фиксированном значении деформации определялась значением полного напряжения в эксперименте на релаксацию. В этом случае подобная обработка серии кривых релаксации при различных уровнях деформации дает экспериментальную зависимость  $\sigma^h(\lambda)$ , которая затем аппроксимируется с использованием соотношения (1). Предложенные определяющие соотношения с экспериментально полученными значениями параметров использованы для расчета серии кривых релаксации и зависимостей напряжения от деформации при растяжении и сжатии, которые сопоставлены с соответствующими экспериментальными данными.

Для анализа влияния температуры на вязкоупругие свойства эластомерных композитов результаты испытаний представлены в виде изохронных зависимостей релаксационного модуля от температуры. Такое представление дает возможность наиболее отчетливо проследить немонотонную зависимость релаксационного модуля исследуемого материала от температуры: релаксационный модуль эластомеров традиционно для полимерных материалов уменьшается при повышении температуры до 50 °С и увеличивается при дальнейшем повышении температуры до 125 °С. Следует отметить, что немонотонное изменение вязкоупругих свойств эластомеров, наполненных наночастицами, наблюдалось и ранее на каучуках различной природы, усиленных частицами Аэросила. Показано, что для этих материалов при неизотермической ползучести существует температурный интервал, в котором их податливость прак-

тически не изменяется. В настоящем исследовании для учета немонотонного изменения релаксационного модуля наполненных эластомеров предложено использовать широко применяющийся в механике полимеров метод температурно-временной аналогии. Для исследуемых материалов функция температурно-временного смещения определена в виде полинома третьей степени. Показано, что формальное применение принципа температурно-временной эквивалентности позволяет прогнозировать изменение релаксационного модуля материала при длительных режимах эксплуатации.

Проведен ряд независимых экспериментов для обоснования целесообразности использования предложенного варианта определяющих соотношений для оценки напряженно-деформированного состояния элементов конструкций из наполненных эластомеров. В этих экспериментах образцы в виде сплошных цилиндров диаметром 30 мм и высотой 11 мм подвергались стесненному сжатию в жесткой обойме с последующей релаксацией напряжений. Внутренний диаметр

обоймы составлял 32 мм. Таким образом, в эксперименте реализован сложный двухступенчатый режим деформирования исследуемого материала. В процессе испытания регистрировалось изменение во времени сжимающей силы и геометрических размеров образца. Численное моделирование данного эксперимента проведено методом конечных элементов в пакете LS-DYNA с использованием предложенных определяющих соотношений и экспериментально установленных значений гиперупругих и вязкоупругих констант материала. Полученное удовлетворительное соответствие между экспериментальными и расчетными зависимостями изменения сжимающей силы и геометрических размеров образца свидетельствует о приемлемости предложенного подхода к описанию нелинейных гипервязкоупругих свойств усиленных наночастицами эластомеров.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №09-08-00502) и при непосредственном участии доцента Т.А. Беляковой и члена-корреспондента РАН Е.В. Ломакина (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова).*

#### THE FEATURES OF VISCOELASTIC PROPERTIES OF THE ELASTOMERES REINFORCED BY CARBON NANOPARTICLES

*Yu.P. Zezin*

The results of experimental investigation of the viscoelastic properties of polymeric elastomer composites on the base of the nitril-butadien rubber are presented. The elastomeres contained about 50% by weight of the technical carbon N 110. The tests on the stress relaxation under tension and compression of the specimens of two types of composites were carried out for different temperatures. The tension and compression tests with monotonic regimes of loading with the constant strain rate were also carried out. The temperature range of the investigation was from 20 to 150 °C. It was shown that the relaxation properties of the composites are essentially nonlinear. The non-monotonic dependence of the relaxation modulus on the temperature was determined. The integral constitutive equations were used for the description of the experimental data. These equations enable us to take into account both the hyperelastic and viscoelastic properties of materials. The suggested equations represent the total stress in the specimen as a sum of two terms: the hyperelastic and the viscoelastic. The representation of the stress by the hyperelastic potential was used to describe the hyperelastic term of the stress. The nonlinear analog of the integral equation of Boltzman–Volterra was used for the description of viscoelastic part of total stress. The method of the identification of the coupled hyperelastic parameters and the viscoelastic characteristics of material was developed. The experiments on confined compression of cylindrical specimens of the elastomers in a rigid yoke with following stress relaxation were carried out. The experimental data was compared with the results of the numerical modeling. Good agreement between the experimental relations and the calculated ones was found.

*Keywords:* hyperelastisity, viscoelasticity, temperature, filled elastomers, nanoparticles, constitutive equation, experiments, numerical modeling.