

сопротивление вулканизата, содержащего 1,0 мас.ч. УНМ характеризуется наименьшим значением, причем практически втрое меньшим, чем для образца, содержащего немодифицированный ТУ.

И, наконец, несколько более высокие значения условного напряжения при удлинении 100 % обусловлены дополнительными контактами наполнитель—наполнитель, которые носят физический характер и разрушаются при дальнейшем растяжении образцов и тем быстрее, чем выше содержание УНМ. Уменьшение контактов каучук—наполнитель, в свою очередь, снижает прочность вулканизатов при разрыве с одной стороны и увеличивает эластичность, т.е. долю эластичной матрицы в вулканизате, с другой. Кроме того, увеличение доли эластичной матрицы может быть связано и с уменьшением доли окклюдированного каучука, чему способствует, судя по величине фрактальной размерности периметра, более компактная структура агрегатов в вулканизате содержащем 0,001 мас.ч. УНМ.

Библиографический список

1. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. — 383 с.
2. Федер Е. Фракталы. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. — 260 с.
3. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002. — 512 с.
4. Золотухин И.В. // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 7. С.108.
5. Тугорский И.А., Ролдугин В.И., Затевалов А.М., Вишняков И.И. // Каучук и резина. 2005. № 2. С.30.
6. Аракелян С.М., Кучерик А.О., Прокошев В.Г. и др. // Оптический журнал. 2007. Т. 74. № 8. С. 73.
7. Herd C.R., McDonald G.C., Hess W.M. // Rubber chemistry and technology. 1991. V. 65. P. 107.
8. Morozov I., Lauke B., Heinrich G. // Computational material science. 2010. V. 47. N 3. P. 817.
9. Никитин Ю.Н. // Каучук и резина. 2005. № 4. С. 18.
10. Морозов И.А. // Механика композиционных материалов и конструкций. 2009. Т.15. №.1. С. 83.

Поступила в редакцию 23.12.2009.

К ВОПРОСУ О ПОСТАНОВКЕ ЗАДАЧИ РАСЧЕТА ПОЛЯ НАПРЯЖЕНИЙ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ЭЛАСТОМЕРНОГО НАНОКОМПОЗИТА

Гамлицкий Ю.А*, Левин В.А.***, Филиппенко Е.В.**, Яковлев М.Я**. (*ООО «Научно-технический центр «НИИШП», Москва; **Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

Эластомерные композиты, к которым, в частности, относятся, резины, наполненные активным наполнителем (АН), составляют основную массу

материалов, из которых изготавливаются резиновые технические изделия. Создание физических и механических моделей, описывающих масштабные эффекты в эластомерных композитах, и позволяющих адекватно моделировать их аномальные свойства, а также расчет локальных напряжений в них является весьма важной задачей.

Наполнитель является активным, если его наличие в составе резины приводит к многократному повышению уровня эксплуатационных характеристик: износостойкости, усталостной выносливости, прочности, и т.д. К активным наполнителям относятся технический углерод и двуокись кремния, в основном, осажденную (силика). С точки зрения структуры эластомерного композита основным является то, что частицы АН имеют малые размеры. Можно считать, что для индивидуальных частиц активных наполнителей это наноразмеры. Чем меньше размеры частиц, тем больше их удельная поверхность, с которой взаимодействуют макромолекулы каучуковой матрицы. Это взаимодействие может быть химическим и физическим. Известно, что активность наполнителя растет с величиной удельной поверхности. Кроме величины поверхности, большое значение имеют плотность химически активных центров и потенциальная энергия поверхности.

В настоящее время проблема математического, в том числе численного (компьютерного) моделирования и прогнозирования свойств эластомерных нанокompозитов в полном объеме не решена. Фактически отсутствует, в частности, возможность дать адекватное предсказание свойств наноструктур и соответствующих композитов на теоретической основе [1]. Для описания и прогнозирования свойств современных и перспективных материалов требуется построение новых макроскопических и микроскопических физических моделей таких сред.

Развиваются подходы, позволяющие строить модели «сплошных» сред с помощью последовательных естественных усложнений — иерархическое адаптивное моделирование [2]. Было показано, что при описании макроскопических механических свойств гетерогенных композиционных материалов необходимо учитывать характеристику межфазных слоев и их микроструктуру [2–3].

Для моделирования макромеханического поведения микрон неоднородной среды [4] был предложен подход, позволяющий моделировать напряженно-деформированное поведение и предсказывать механические характеристики структурно-сложных и неоднородных полимерных сред и композитов с учетом структурной иерархии в микро-, мезо- и макро-масштабе. При этом была использована, в частности, оригинальная объектно-ориентированная версия метода конечных элементов — МКЭ [5].

Проблема описания комплекса эксплуатационных свойств технических резин, исходя из первых принципов, многогранна. При этом необходимо учитывать, что в состав такого многокомпонентного эластомерного композита, как резина, входят ком-

поненты, находящиеся в разных агрегатных состояниях: в твердом (например, активный наполнитель, высокоэластическом (каучук), жидком (пластификатор). Структурные характеристики и, следовательно, свойства, существенно зависят от режимов смешения и вулканизации ингредиентов.

Математическое описание и анализ свойств эластомерных композитов требует учета того, что резина является вязкоупругим материалом, способным к большим деформациям, а ее механическое поведение существенно нелинейно. Эти особенности механического поведения резины определяют как величину диссипации энергии деформации, так и ее эксплуатационные характеристики. К их числу относятся такие как износостойкость и сцепные свойства, важнейшие для шин. Резина, как правило, работает в условиях многократных циклических негармонических нагрузок, подвергаясь усталостному утомлению, которое происходит на фоне разных видов старения — теплового, озонного, и др.

Существуют подходы, позволяющие оценить механические свойства наполненных резин, например [6, 7]. Однако всеобъемлющая молекулярная теория, позволяющая всесторонне описать весь комплекс механических свойств наполненных резин (в том числе прочностных и, в особенности, усталостных) до настоящего времени отсутствует.

Решение задач механики деформирования эластомерных нанокомпозитов может быть осуществлено с использованием трехфазных моделей структурной наномеханики [8]. В этом подходе деформация каждой фазы вынужденно принимается однородной, что заведомо не соответствует действительности, однако возможность аналитического описания основных соотношений механики деформирования композита оправдывает такой подход, позволяющий не только

на качественном, но и на количественном уровне моделировать влияние различных структурных факторов на свойства композита.

В предлагаемой работе рассматривается постановка и пути решения задачи исследования напряженно-деформированного состояния (НДС) каучуковой матрицы между частицами (или агрегатами) наполнителя методом конечных элементов (МКЭ). Использован пакет «ANSYS». Структура агрегатов наполнителя в рассчитываемых моделях постепенно усложняется. Вначале это одинаковые сферы, затем сферы разных размеров, затем эллипсоиды, затем агрегаты, состоящие из нескольких сферических частиц. Существенной особенностью рассматриваемых моделей является наличие на поверхности частиц наполнителя тонкого слоя каучуковой матрицы, находящейся в псевдостеклообразном состоянии.

Характеристики поверхностной активности частиц наполнителя (невалентное взаимодействие поверхности наполнителя с макромолекулами каучуковой матрицы), которые влияют на толщину пограничного псевдостеклообразного слоя, обычно рассчитываются методами квантовой механики. В качестве исходных используют параметры химического строения конкретных макромолекул каучука и атомную структуру АН.

Толщина слоя каучука в псевдостеклообразном состоянии может быть оценена как экспериментально [4, 5], так и численно методами молекулярной динамики (МД) [9]. Анализ конформационной подвижности методом МД даст ответ на вопрос о наличии вблизи поверхности АН слоя каучуковой матрицы в псевдостеклообразном состоянии. Следует, однако, учесть, что зависимость параметров указанного слоя от строения АН и макромолекул каучука исследована недостаточно.

Изучение механики деформирования компо-

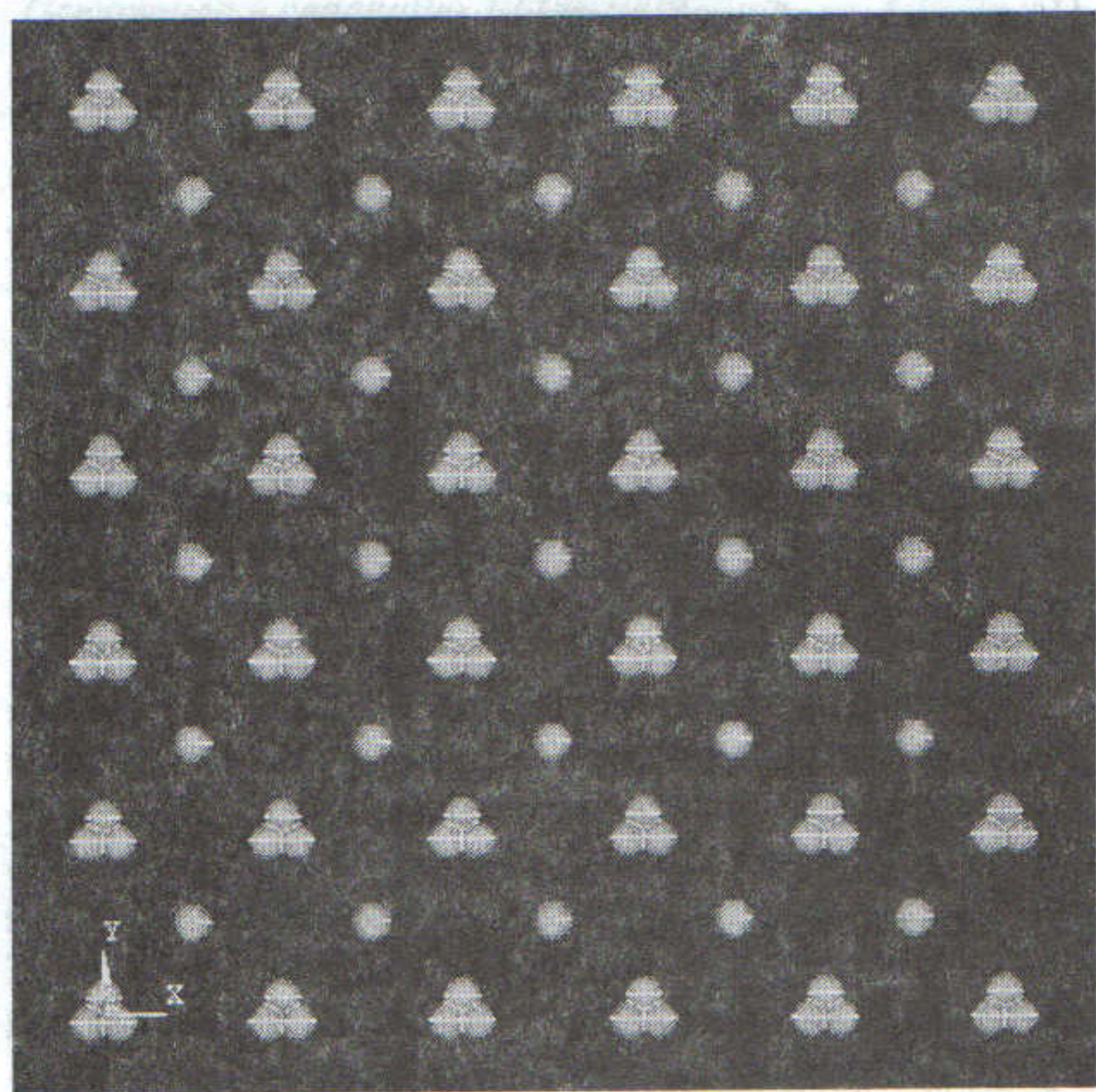


Рис. 1. Плоская проекция расположения агрегатов и частиц наполнителя для одного из вариантов расчета (кубическая объемноцентрированная решетка из агрегатов разных размеров)

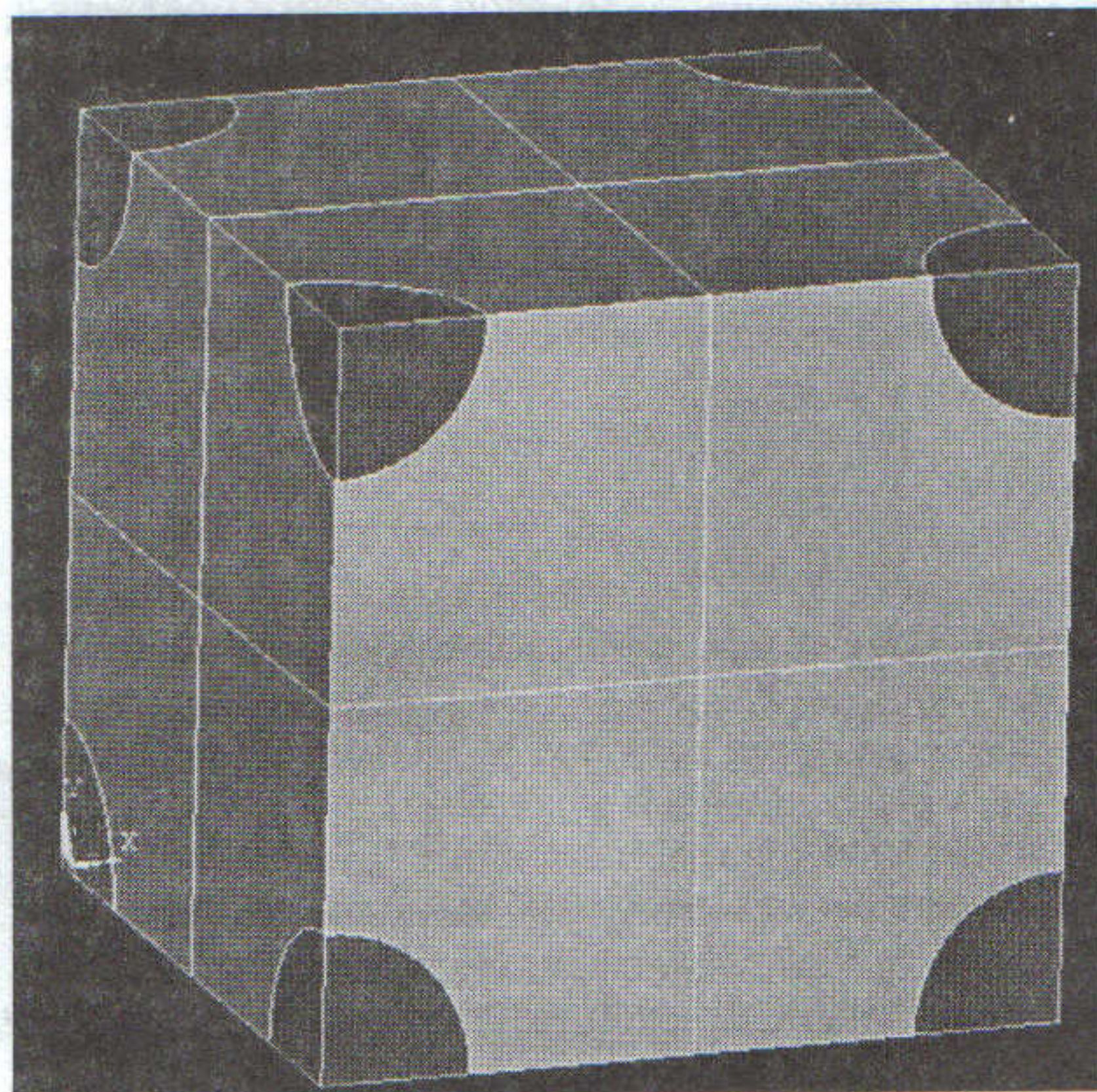


Рис. 2. Объемное изображение элементарной ячейки

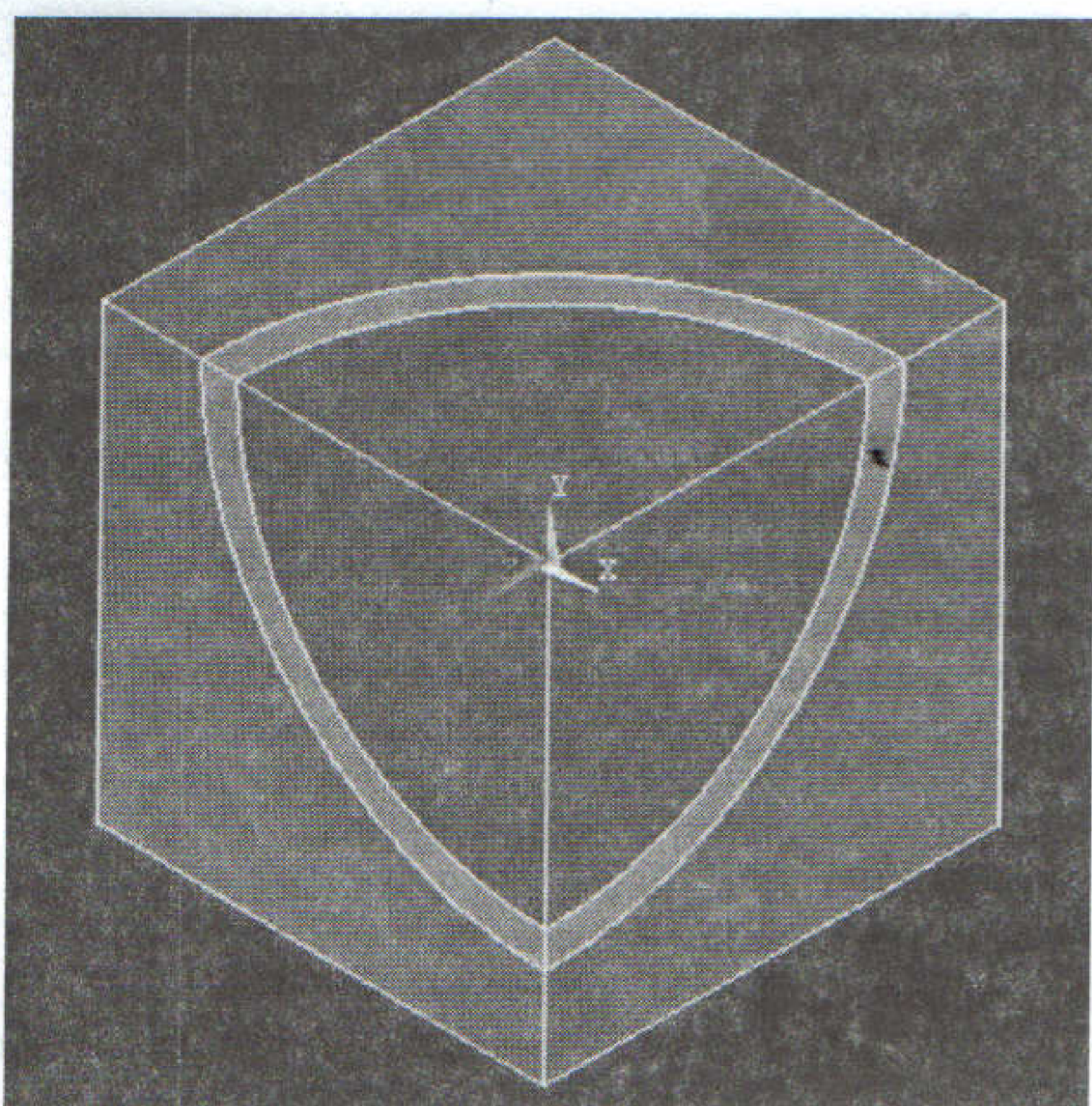


Рис. 3. Восьмая часть частицы наполнителя с псевдостеклообразным граничным слоем и каучуковой матрицей в высокоэластическом состоянии

зита «каучуковая матрица — приграничный слой — частица АН» можно проводить на феноменологическом уровне с помощью МКЭ. При этом каждый из трех указанных структурных элементов композита следует рассматривать, как континуум с определенными свойствами, без привлечения понятия «макромолекула». Из сравнения с реальным экспериментом можно оценить адекватность той или иной феноменологической модели, определяющей зависимость плотности энергии деформации от инвариантов тензора больших деформаций [10], а также вид определяющих соотношений для описания нелинейных термовязкоупругих свойств эластомерного композита [11].

Для описания упругих свойств каучуковой матрицы предлагается использовать простейшие модели вулканизированной резины: однопараметри-

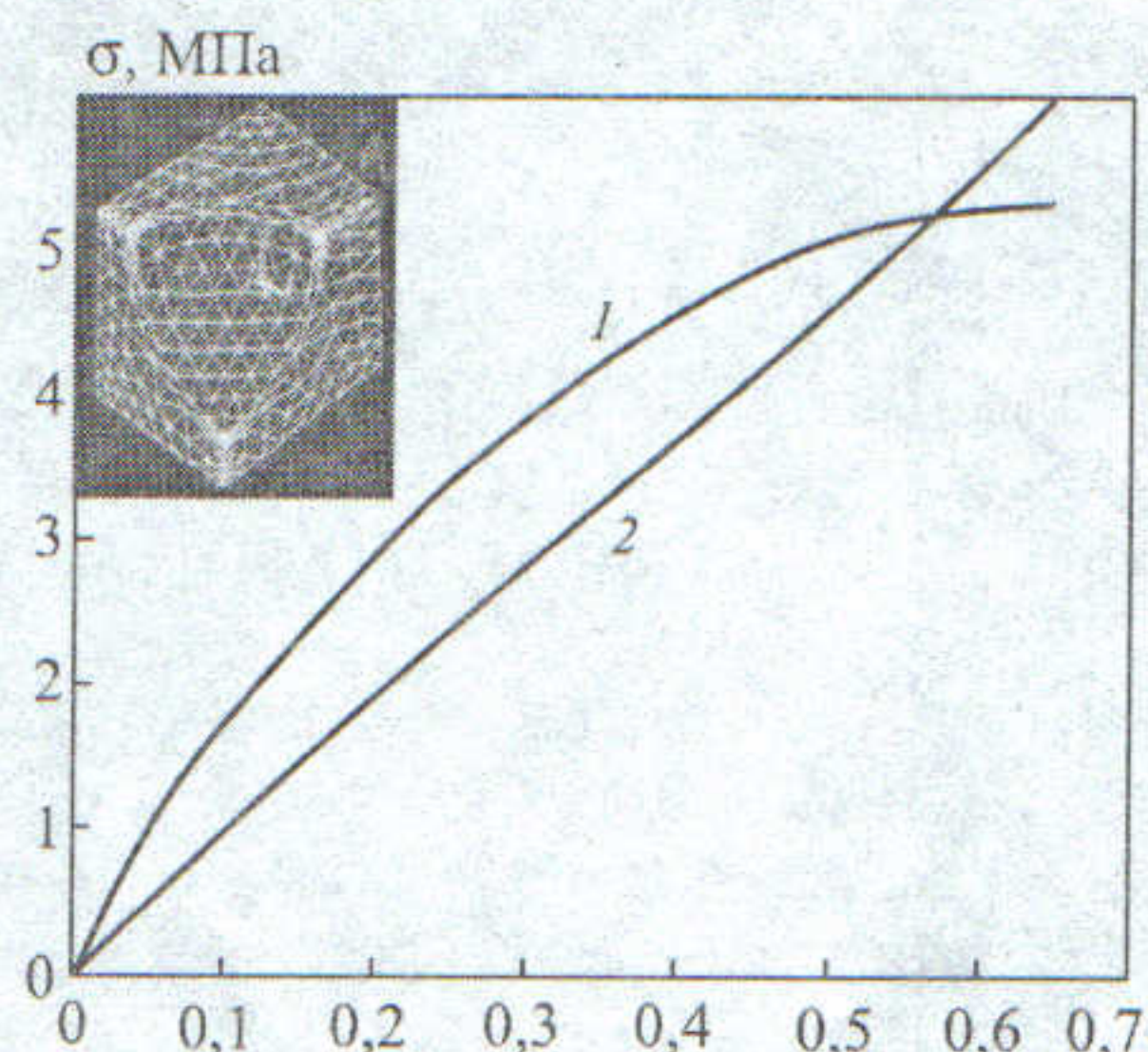


Рис. 5. Зависимость напряжения в точке А от удлинения ячейки при степени наполнения 18%:

1 — напряжение в точке А, 2 — на границе дефекта

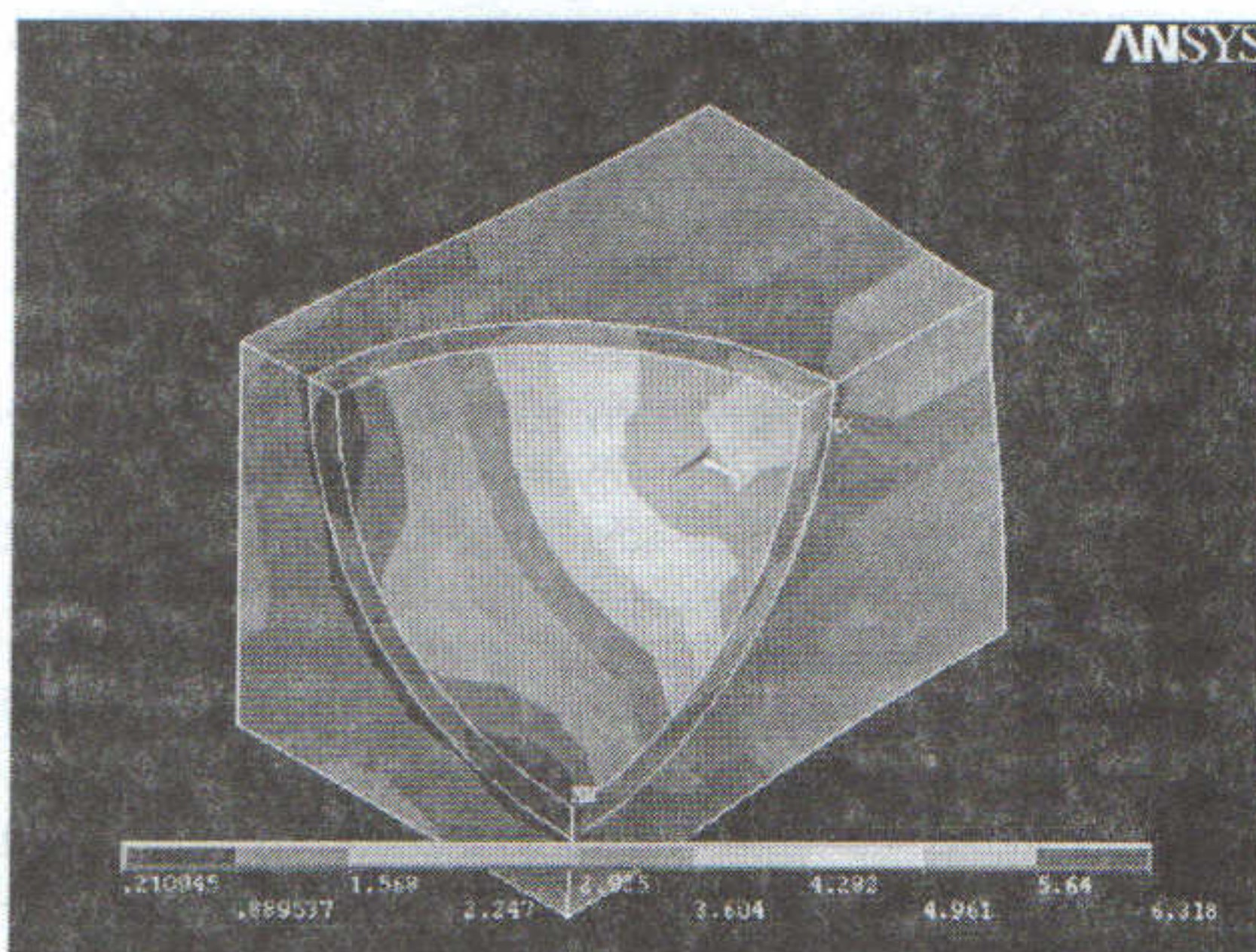


Рис. 4. Распределение напряжений вблизи частицы наполнителя

ческие потенциалы Ривлина (неогуковский или Трилора), и потенциал Хазановича — Бартенева; двухпараметрический потенциал Муни — Ривлина. Используются основные соотношения теории упругости при конечных деформациях [12].

Предварительные расчеты осуществлены для различных видов нагружения, формы и размеров частиц наполнителя, при разных степенях наполнения, для граничных слоев разной толщины. На рис. 1 изображена одна из использованных для расчета структур. В соответствии с ней те агрегаты наполнителя, которые состоят из трех частиц, расположены в узлах простой кубической решетки; в центре каждого из элементарных кубиков расположен агрегат, состоящий из одной частицы. Соотношение размеров частиц и периода решетки определяет объемную степень наполнения композита. На рис. 2 изображена исходная ячейка. Частицы наполнителя в каждом узле входят в элементарную ячейку 1/8 частью. На рис. 3 изображена часть элементарной ячейки, симметричная по НДС при однородном деформировании узлов.

Построение объемных полей напряжений представляет основную задачу и основной результат применения МКЭ для расчета эластомерных нанокомпозитов. Первые результаты такого расчета представлены на рис. 4 и 5. На рис. 4 показан характерный вид распределения напряжений в рассчитываемой ячейке при ее деформировании. Видно, что напряжения в разных точках отличаются существенно. Зависимость напряжения от деформации для одной из точек ячейки (рис. 5, а) приведена на рис. 5, б.

Разработанный пакет программ позволяет также исследовать напряжения вблизи дефектов в виде отслоений, которые могут образоваться при деформировании композита.

Таким образом, разработан работоспособный пакет программ на основе ANSYS для анализа НДС эластомерных нанокомпозитов. Дальнейшие шаги предполагают введение прочностных (адгезионных и когезионных) критериев прочности и анализ прочности композита в зависимости от варьируемых параметров. Совместное использование МКЭ с

другими инструментами экспериментального, теоретического и компьютерного анализа структуры и свойств резин [13] позволит прогнозировать свойства резин на стадии их создания.

Библиографический список

1. Meng-Jiao Wang // Rubb.Chem. Technol., Rubb. Reviews. 1998. V.71. №3. P.520.
2. Yanovsky Yu.G. Polymer rheology: theory and practice: London, Chapman and Hall, 1993. — 320 p.
3. Анфимова Э.А., Лыкин А.С. // Каучук и резина. 1984. № 11. С.39.
4. Власов А.Н., Потапов В.Н., Яновский Ю.Г. // Механика композиционных материалов и конструкций. 1996. Т. 2. № 1. С. 94.
5. Яновский Ю.Г., Власов А.Н., Воронин А.В. // Там же. 1996. Т. 2. № 3-4. С.125.
6. Гамлицкий Ю.А., Басс Ю.П. // Инженерно-физ. журн. 2003. Т. 76. № 5. С. 101.
7. Гамлицкий Ю.А., Швачич М.В. // Высокомол.соед. Сер. А. 2005. Т. 47. № 4. С. 660.
8. Гамлицкий Ю.А., Богомолова Н.А., Косичкина М.В., Сапрыкина Л.М. // Тез. докл. II Всес.симп. (Москва, 1990). С. 121.
9. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. — 272 с.
10. Гамлицкий Ю.А., Мудрук В.И., Швачич М.В., Басс Ю.П. // Каучук и резина. 2002. № 3. С. 29.
11. Адамов А.А., Матвеев В.П., Труфанов Н.А., Шардаков И.Н. Методы прикладной вязкоупругости. ИМСС УрО РАН, 2003. — 412 с.
12. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980. — 512 с.
13. Яновский Ю.Г., Гамлицкий Ю.А., Згаевский В.Э., Басс Ю.П. // Каучук и резина. 2002. № 5. С. 21.

Поступила в редакцию 17.09.2009.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА В РЕЦЕПТУРЕ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ЭТОГО КАУЧУКА

Адов М.В.* , Зуев А.В.* , Пичхидзе С.Я.* , Юровский В.С.**
(*ОАО «Балаковорезинотехника», г. Балаково; **ООО «НИИЭМИ», Москва)

С момента зарождения резиновой промышленности, большое внимание уделяется проблеме использования отходов производства и потребления, в том числе изношенных резинотехнических изделий и шин.

Проводятся значительные теоретические исследования и практические эксперименты по переработке и утилизации отходов резинового производства. В производстве резинотехнических изделий достижения по переработке и использованию неиз-

бежных отходов значительно скромнее, чем в шинной промышленности, что объясняется очень большим ассортиментом выпускаемых изделий, различными условиями их эксплуатации, разнообразием для производства РТИ материалов [1].

Одним из путей повышения эффективности производства РТИ, улучшения экологичности производства, снижения себестоимости продукции является использование резиновой крошки в резиновых смесях [2].

Ранее были показаны возможности введения 10 % (мас.) мелкодисперсного порошка фтористых резин фракции < 0,14 мм в резиновую смесь на основе эписхлоргидринового каучука [3] и 15 % (мас.) порошка фракции < 0,3 мм, полученного из изношенных шин, в составы протекторных резин [4]. Также показана возможность ввода резинового активированного этиленпропиленового порошка в количестве до 20 % (мас.) в рецептуры серийных резиновых смесей на основе этиленпропиленового каучука Dutral TER 4038 с незначительным повышением вязкости резиновых смесей, устраняемой введением 1 % (мас.) технологической добавки ВЦ-20КП, и сохранением деформационно-прочностных свойств [5].

Целью данного исследования является определение возможности использования активированного резинового порошка в рецептурах серийных резиновых смесей на основе хлоропренового каучука марки СХН-26 ПВХ-30 с сохранением показателей свойств резиновых смесей. Резиновые смеси используются при производстве формовых деталей автомобилей.

Использовались активированные и неактивированные порошки фракции < 0,5 мм, полученные по технологии турецкой фирмы АВВ из вулканизованных отходов резин ОАО «Балаковорезинотехника» на основе каучука марки СХН-26 ПВХ-30. Активацию порошков проводили в установке «Disa-Ahmat» в электромагнитном поле [5].

Резиновый порошок вводился в готовую резиновую смесь 9003-54 на лабораторных вальцах ПД-320 в количестве 5–40 % (мас.) к общему количеству резиновой смеси на основе хлоропренового каучука. Образцы для испытания вулканизовались на прессе ПВ-65 при температуре 160 °С в течение 10 мин.

Определение прочностных свойств резин проводили на разрывной машине Zwick/Roell в соответствии с ГОСТ 270-75, вязкости — на вискозиметре Муни MV 2000, кинетики и вулканизационных характеристик — на реометре MDR 2000 (фирма Alpha Technologies).

Было изготовлено 11 составов резиновых смесей, отличающихся количеством и фракционным составом вводимого резинового порошка и дозировкой вводимой добавки КН-20 — ZnO. Составы опытных резиновых смесей представлены в табл. 1.

Введение активированного порошка до 20 % (мас.) (составы 2–5) несколько повышает вязкость резиновой смеси. Существенное увеличение вяз-

Каучук и резина ^{4/2010}

Журнал издаётся с ноября 1927 г.