

УДК 539.3

*И.А. МОРОЗОВ**Институт механики сплошных сред УрО РАН***МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ
МАТЕРИАЛА ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ
НАПОЛНЕННОГО ЭЛАСТОМЕРА***

На основе компьютерной модели исследуется изменение структуры сетки наполнителя эластомерного материала при пятикратном растяжении. Материал несжимаем, сетка наполнителя представлена сферическими частицами разного размера, случайным образом заполняющих призматический объем. Пересечения частиц в процессе растяжения запрещены.

Было установлено, что число контактов между частицами в слабо наполненном материале увеличивается в процессе растяжения, в плотно заполненном материале эта величина падает. Анализ размера незаполненного наполнителем пространства в матрице связующего показал появление существенных структурных неоднородностей в сетке наполнителя. Показано, что в плотно заполненном материале при растяжении имеет место перемешивание наполнителя: изменение расстояния между первоначально соседними частицами может в несколько раз превышать макроскопическое удлинение материала.

Введение

Изделия из наполненных эластомерных материалов – резин нашли самое широкое применение в жизни человека. Из них делают покрышки и камеры автомобилей, изоляторы, различные трубки и шланги и многое другое. Основными компонентами резин являются вулканизированный каучук и наполнитель – чаще всего это технический углерод или белая сажа [1]. Взаимодействие каучука и наполнителя придает резине многие замечательные свойства: размягчение материала при приложении напряжений (эффект Патрикеева–Маллинза), зависимость вязкоупругого модуля от амплитуды деформации (эффект Пэйна), высокое сопротивление разрыву, способность сохранять свои свойства во время и после удлинений, в несколько раз превышающих первоначальные размеры материала и т.п [2–7].

Наполнитель, в частности технический углерод, представляет собой фрактальные агрегаты из спекшихся сферических частиц, которые собираются в агломераты разного размера, образуя сетку наполнителя [6–9]. Размеры агрегатов и агломератов (от десятков нанометров до нескольких микрометров) их плотность и гомогенность в матрице связующего зависят от технологии приготовления компонентов материала и их смешивания [3].

Одной из характерных особенностей резин является их способность удлиняться в 5–10 раз. Механика поведения таких материалов при одноосной деформации рассмотрена, например, в работах [10, 11].

Очевидно, что при больших удлинениях структура сетки наполнителя претерпевает существенные изменения. В данной работе исследуется численная модель эволюции сетки наполнителя при одноосном растяжении эластомерного материала в 5 раз. Рассматриваем область материала, которая представляет собой призматический объем, случайным образом заполненный сферическими частицами разного диаметра.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-08-00530-а.

Под частицами будем понимать отдельные агрегаты или агломераты сетки наполнителя. При приложении одноосной деформации учитываем неизменность объема материала и невозможность проникновения частиц друг в друга. Остальными механическими взаимодействиями и свойствами материала пренебрегаем. Простота такого подхода, с одной стороны, обусловлена ограниченностью возможностей вычислительной техники, с другой стороны, это дает возможность обрабатывать большое количество частиц и получать правдоподобную картину изменения материала даже при таких допущениях.

Модель и реализация

Модель материала представляет собой прямоугольную призму с квадратным основанием, случайным образом заполненную сферами (рис. 1). Начальная высота призмы – H_0 , размер основания – L_0 . Все вычисления проводим в декартовой системе координат (ось z направлена вверх).

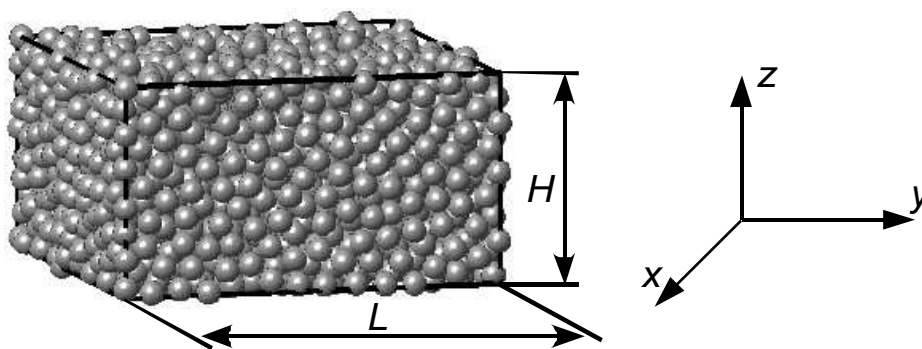


Рис. 1. Модель материала

Алгоритм добавления i -й частицы к набору уже существующих основан на перколяционной модели [12], когда наполнитель сразу проникает в матрицу материала и занимает свободное место:

1. Задаем начальную координату z i -й частицы в окрестности основания призмы: $z = \langle R \rangle \cdot \xi$, где $\langle R \rangle$ – средний радиус частицы. Здесь и далее $\xi \in [0; 1]$ – обозначение равномерно распределенной случайной величины, ее значение в выражениях данного и последующих пунктов каждый раз разное.
2. Вычисляем координаты x и y : $x = L_0 \cdot \xi$, $y = L_0 \cdot \xi$.
3. Если расстояние между поверхностями i -й частицы и уже существующими больше заданного минимального расстояния d_{\min} , то переходим на пункт 5.
4. Если уже было произведено достаточное число попыток расположить i -ю частицу в данной плоскости xy , то увеличиваем координату z : $z = z + d_{\min} \cdot \xi$ и переходим на пункт 2.
5. $i = i + 1$, переходим на пункт 1.

Процесс деформации осуществляем пошагово путем удлинения материала вдоль оси z . Будем учитывать неизменность объема через кратности удлинения: $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$. Кратности удлинения вдоль соответствующих осей: $\lambda_x \equiv \lambda_y = 1/\sqrt{\lambda_z}$. Удлинение осуществляем пошагово.

1. Вычисляем новые координаты сфер: $z_i = z_i + s_z z_i / H$, $x_i = x_i + s_x x_i / L$, $y_i = y_i + s_x y_i / L$, где s_z – шаг удлинения вдоль оси z (1/20 от среднего радиуса сфер),

$$s_x = \frac{L}{\sqrt{1 + s_z / H}} - L$$

– шаг сжатия в плоскости $xу$, H , L – текущая высота и длина основания материала.

2. При деформировании материала отслеживаем перекрытия поверхностей частиц: если на k -м шаге удлинения поверхности i -й и j -й сфер сблизилась на расстояние, которое больше минимально допустимого d_{\min} на величину d , то отодвигаем их вдоль линии, соединяющей центры этих частиц на величины

$$d_i = \frac{R_j}{R_i + R_j} d \quad \text{и} \quad d_j = \frac{R_i}{R_i + R_j} d$$

где R – радиусы пересекшихся сфер. Таким образом, сферы с меньшим радиусом отодвигаются на большее расстояние, чем их массивные соседи.

3. Если какие-либо сферы выдавливаются за пределы объема $LxLxH$, то возвращаем их на границу области.

4. Если в материале по-прежнему есть пересекающиеся частицы, то переходим на пункт 2, иначе переходим на следующий шаг деформации (п. 1).

Простота такого подхода обусловлена необходимостью обрабатывать на каждом шаге удлинения большое количество частиц, что позволяет получить представительную картину изменения сетки наполнителя.

Результаты

Рассмотрим материал, наполненный 2000 частиц. Радиусы сфер подчиняются функции плотности нормального распределения. Средний радиус $\langle R \rangle = 80$ нм, дисперсии $\sigma^2 = 150$ и 300 нм². Также был построен материал, наполненный сферами одинакового размера ($R = 80$ нм, $\sigma^2 = 0$ нм²).

Будем рассматривать два случая упаковки частиц – плотную и рыхлую. Для этого задаем минимальное расстояние при построении между поверхностями частиц d_{\min} равным 10 либо 100 нм.

Объемная доля сфер и фактическое содержание наполнителя ϕ , а также среднее минимальное расстояние $\langle d \rangle$ между поверхностями частиц в зависимости от разброса размеров σ^2 представлены на рис. 2, *а* и *б*.

Следует иметь в виду, что рис. 2, *а* отражает долю сферических частиц. Реальный технический углерод имеет вид фрактальных агрегатов. Доля наполнителя составляет примерно 1/3 от описанной вокруг агрегата сферы [3]. При формировании агломератов агрегаты проникают в объем связующего, окружающий соседей [13], таким образом, доля наполнителя в сферическом объеме составляет примерно 1/2 от окружающего его объема.

При увеличении размеров частиц (см. рис. 2, *а*), объемная доля наполнителя увеличивается. Это объясняется тем, что относительно малые сферы, которые присутствуют при $\sigma^2 \neq 0$, в процессе конструирования материала могут заполнять объемы, недоступные для сфер большего диаметра.

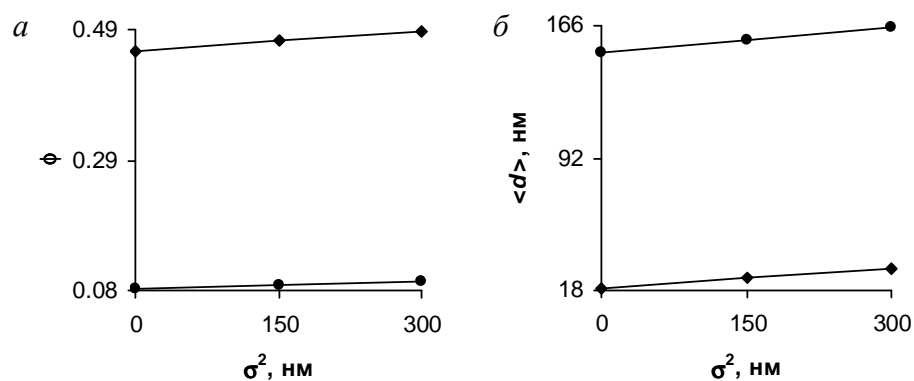


Рис. 2. Доля сферических частиц:
 a – объемная доля наполнителя при сетке наполнителя
 (\blacklozenge) плотной, (\bullet) рыхлой;
 b – среднее расстояние между сферами

Следует отметить, что вычисления объемной доли и всех остальных характеристик материала производились во внутреннем призматическом объеме с размерами $0,7H$ и $0,7L$, центр которого совпадает с центром основного. Таким образом, были нивелированы эффекты, связанные с близостью границы материала.

Среднее минимальное расстояние между поверхностями частиц (рис. 3, б) отличается от заданного при построении d_{\min} и увеличивается с увеличением разброса размеров частиц наполнителя.

Материал был подвергнут одноосной деформации вдоль оси z до кратности удлинения $\lambda_z = 5$. Изменение материала (для плотно заполненного случая) показано на рис. 3. Для иллюстрации того, что происходит с соседними частицами в результате растяжения, выделим в центре 20 сфер (остальные частицы изображены полупрозрачными).

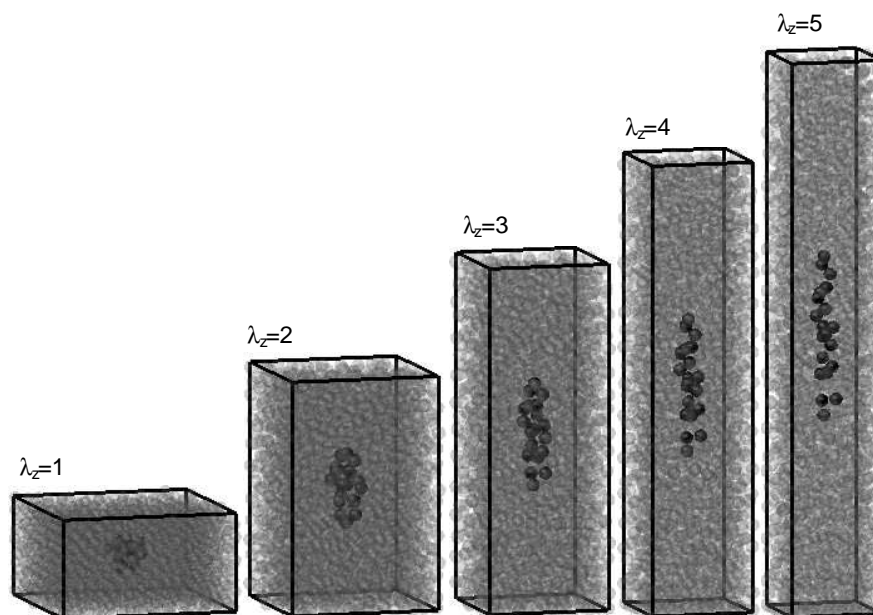


Рис. 3. Одноосное растяжение материала

Рассмотрим, как изменяется структура материала в процессе одноосной деформации. На рис. 4 изображено изменение среднего числа контактов с частицами наполнителя в зависимости от кратности удлинения λ_z .

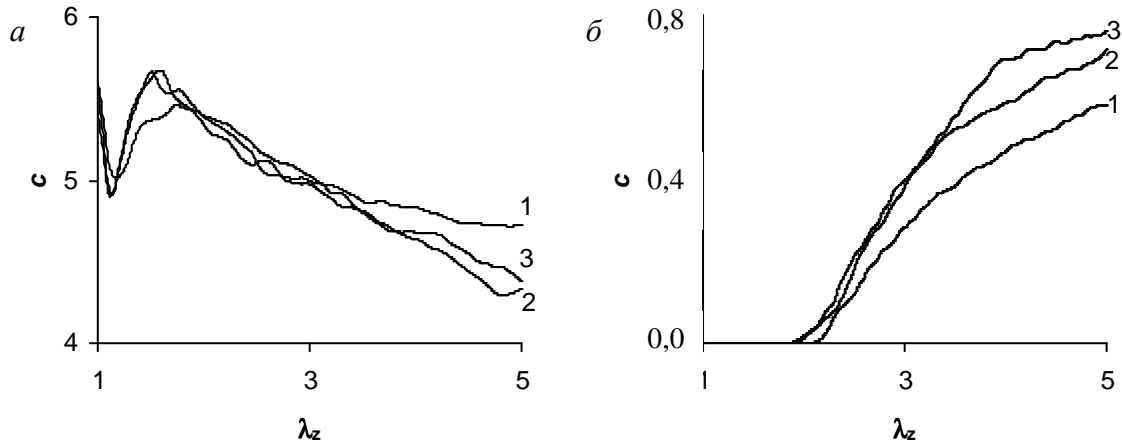


Рис. 4. Зависимость среднего числа контактов c от кратности удлинения для заполнений:

$$a - \text{плотного, } b - \text{рыхлого,} \\ 1 - \sigma^2 = 0 \text{ нм}^2, 2 - \sigma^2 = 150 \text{ нм}^2, 3 - \sigma^2 = 300 \text{ нм}^2$$

При расчете c считаем, что две частицы находятся в контакте, если расстояние между их поверхностями не превышает 20 нм. Выбор этой величины обусловлен тем, что вокруг поверхности наполнителя формируется слой полимера (связанный каучук), свойства которого существенно отличаются от свойств остального связующего [14, 15]. По экспериментальным данным и теоретическим расчетам [4, 16, 17], толщина этого слоя порядка 10 нм.

Начальное среднее число касаний в плотно заполненном материале составило 5,61, 5,58 и 5,42 для $\sigma^2 = 0, 150$ и 300 нм^2 соответственно. Видно (рис. 4, *a*), что зависимости $c(\lambda_z)$ имеют минимум при $\lambda_z \approx 1,2$. Это объясняется тем, что при $\lambda_z < 1,2$ частицы не касаются друг друга. На каждом шаге кратность удлинения вдоль оси z больше, чем кратность сжатия в плоскости xu . Расстояние между частицами увеличивается. Этим объясняется уменьшение c при $\lambda_z < 1,2$. При дальнейшем растяжении частицы начинают сталкиваться. Происходит их перераспределение и уплотнение в матрице материала. Таким образом, примерно до $\lambda_z = 1,5$ среднее число контактов опять возрастает практически до первоначального значения. После этого взаимное расположение частиц меняется незначительно. Можно говорить о некотором «устойчивом» положении частиц в матрице и друг относительно друга. Дальнейшее удлинение материала сопровождается уменьшением c .

В слабонаполненном материале до двукратного удлинения наполнитель перестраивается, не касаясь друг друга (рис. 4, *б*). После $\lambda_z \approx 2$ наблюдается незначительный рост числа контактов. Таким образом, в плотно и слабо наполненных материалах при удлинении идут противоположные процессы. В первом случае деформация вызывает разрушение сетки наполнителя [3], число контактов между частицами падает. Во втором – число контактов возрастает, можно говорить о формировании «временной» сетки наполнителя.

В процессе деформации структура наполнителя в полимере претерпевает существенную перестройку. Для описания этого процесса вводится величина, характеризующая средний размер незаполненного наполнителем пространства p в матрице материала [18, 19], изображенная на рис. 5.

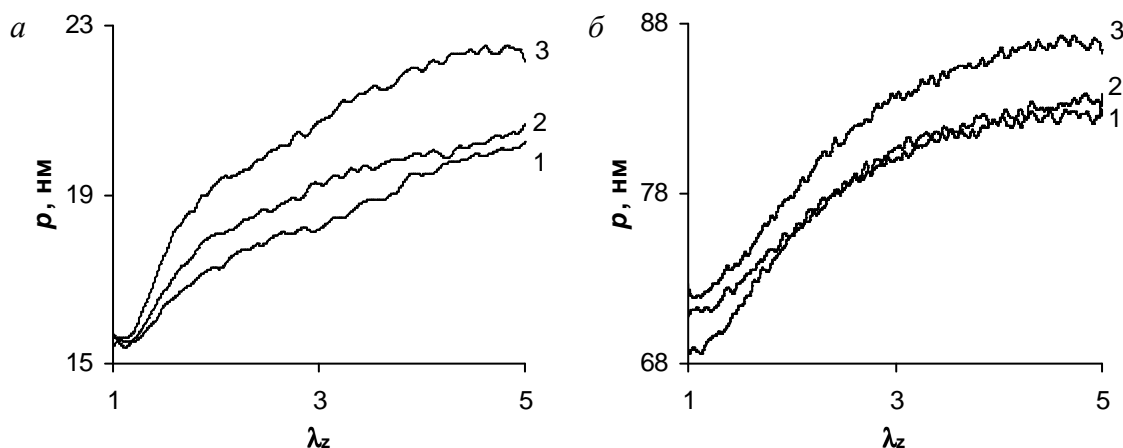


Рис. 5. Зависимость незаполненного пространства p от кратности удлинения для заполнений:
 a – плотного, b – рыхлого,
 $1 - \sigma^2 = 0 \text{ нм}^2$, $2 - \sigma^2 = 150 \text{ нм}^2$, $3 - \sigma^2 = 300 \text{ нм}^2$

Для вычисления p случайным образом выбираем точку в материале, которая принадлежит к незаполненной наполнителем области, и находим расстояние до поверхности ближайшей частицы. Процесс повторяем определенное число раз. Результат усредняем.

На рис. 5 видно, что удлинение материала сопровождается ростом свободного от частиц пространства в матрице связующего. Так как объем наполнителя в целом не меняется, то в противовес к росту p происходит появление областей, где частицы наполнителя сближаются на максимально допустимое расстояние (в плоскости xu), выстраиваются в плотные цепочки (см. рис. 3 при $\lambda_z = 5$). Это говорит о появлении существенных неоднородностей в материале при деформации.

Что касается различий в дисперсии частиц и $c(\lambda_z)$, $p(\lambda_z)$, то тут не видно никаких четких закономерностей. Можно лишь отметить, что p при $\sigma^2 = 300 \text{ нм}^2$ существенно выше, чем в остальных случаях. Это говорит о том, что существенное различие в размерах частиц дает сильное увеличение свободного от наполнителя пространства в матрице связующего в процессе деформации. Это сопровождается появлением сильно неоднородных по структуре областей в материале.

Рассмотрим, как меняется расстояние между частицами, первоначальное расстояние между поверхностями которых не превышает среднего значения, изображенного на рис. 2, b . На рис. 6 показано, как изменяется среднее относительное расстояние λ^* между первоначальными соседями при удлинении материала.

На рис. 6, a видно, что в материале с высокой долей наполнителя первоначально близкие частицы могут отходить друг от друга на расстояние, в несколько раз превышающее изменение длины материала. Это происходит из-за того, что в результате удлинения материала агрегаты сближаются, сталкиваются друг с другом. В результате этого происходит их существенное перемешивание в матрице материала. Существует гипотеза о том, что в местах первоначальных контактов агрегатов

образуются упругие связи полимерных цепочек [9, 20, 21]. Таким образом, эти связи должны выдерживать многократные удлинения и быть чрезвычайно прочными.

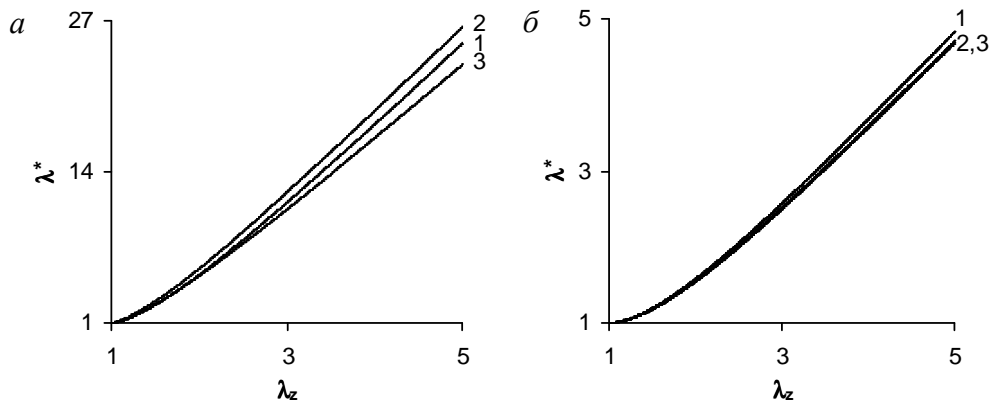


Рис. 6. Среднее увеличение расстояния между частицами в процессе деформации для заполнений:

a – плотного, b – рыхлого,
 $1 - \sigma^2 = 0 \text{ нм}^2$, $2 - \sigma^2 = 150 \text{ нм}^2$, $3 - \sigma^2 = 300 \text{ нм}^2$

В случае слабо наполненного материала (см. рис. 6, б) частицы практически не встречают препятствий при деформации, поэтому удлинение среднего расстояния мало отличается от макроскопического удлинения материала.

Вместе с удлинением связей между частицами происходит и обратный процесс – сближение, т.е. ситуация, когда $\lambda^* \leq 1$. На рис. 7 представлена доля сблизившихся частиц ψ в материале в результате деформации при различной плотности сетки наполнителя (результаты при различном распределении размеров усреднили).

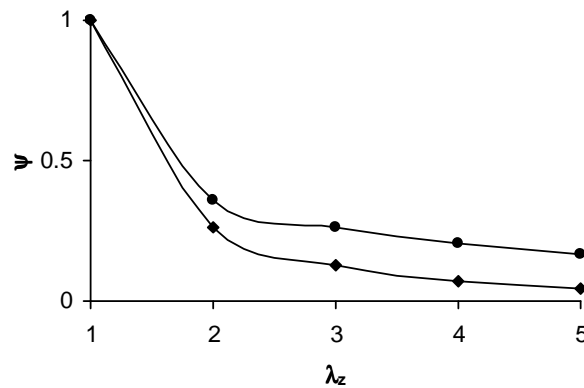


Рис. 7. Доля сблизившихся частиц при сетке наполнителя:

(♦) плотной, (●) рыхлой

На рис. 7 видно, что при двухкратном удлинении материала почти треть всех соседних частиц сократило расстояние между собой. При $\lambda_z > 3$ число таких частиц меняется относительно слабо. Это говорит о том, что в случае с плотно заполненным материалом, максимально сблизившись, соседние частицы движутся вблизи друг друга. Их доля составляет 3–5%. Пример такого движения – нижняя черная тройка частиц на рис. 3.

В случае слабо наполненного материала частицы обладают большей свободой. Число сблизившихся больше по сравнению с плотной сеткой наполнителя. При касании частицы способны свободно «обходить» препятствия, образуя цепочки, параллельные оси приложения деформации [20, 22].

Таким образом, в результате многократного удлинения сетка наполнителя претерпевает существенные изменения, что не может не отражаться на физических и механических свойствах эластомерного материала.

Выводы

На примере достаточно простой модели одноосного деформирования эластомерного материала, случайным образом заполненного сферическими частицами, были показаны особенности перестройки сетки наполнителя в результате пятикратного удлинения.

В процессе деформации число контактов частиц в материале с высоким наполнением уменьшается с увеличением деформации. В материале с разреженной сеткой наполнителя идет обратный процесс – частицы сближаются и при определенном удлинении число касаний становится отличным от нуля и начинает возрастать.

Анализ характеристики размера свободного от наполнителя связующего показал, что при деформации в материале образуются существенные неоднородности – области, где плотность частиц очень высока и свободные от наполнителя объемы.

В плотно заполненном материале в результате контактов, вызванных деформацией материала, наполнитель существенно перемешивается. Некогда соседние частицы расходятся на дальние расстояния, их место занимают другие «дальние родственники». Если принять гипотезу о том, что первоначально близкие частицы соединены упругими полимерными связями, то удлинение этих связей в несколько раз больше макроскопического удлинения материала. В материале с меньшим содержанием наполнителя частицы способны перемещаться более свободно, выстраиваясь в цепочки, параллельные оси деформации.

Таким образом, исследование удлинения эластомерного материала на основе компьютерного моделирования выявило ряд интересных явлений, протекающих в сетке наполнителя, что прямо и косвенно подтверждается теоретическими расчетами и экспериментальными данными других авторов [4, 9, 20, 22].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Wypych G. Handbook of Fillers. 2nd ed. ChemTec Publishing. – 1999. – 890 p.
2. Medalia A.I. Effect of carbon black on dynamic properties of rubber vulcanizates // Rubber Chemistry and Technology. – 1978. – Vol. 51. – No 3. – P. 437–514.
3. Klueppel M. The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales // Advances in Polymer Science. – 2003. – Vol. 164. – P. 1–86.
4. Karasek L., Sumita M. Review: characterization of dispersion state of filler and polymer-filler interactions in rubber carbon-black composites // Journal of Material Science. – 1996. – Vol. 31. – No 2. – P. 281–289.
5. Fukahori Y. Carbon black reinforcement of rubber (1): general rules of reinforcement // International Polymer Science and Technology. – 2004. – Vol. 31. – No 8. – P. 11–17.

6. Gruber T.C., Zerda T.W. 3D morphological characterization of carbon-black aggregates using transmission electron microscopy // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1994. – Vol. 67. – No 2. – P. 280–287.
7. Klueppel M., Heinrich G. Fractal structures in carbon black reinforced rubbers // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1995. – Vol. 68. – No 4. – P. 623–651.
8. Schneider G.J., Fink S.A. Three-dimensional structure of precipitated silica as determined by electron tomography // *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. – 2005. – Vol. 58. – No 9. – P. 461–463.
9. Морозов И.А., Свистков А.Л., Lauke B., Heinrich G. Структура каркаса из агрегатов частиц технического углерода в наполненных эластомерных материалах // *Высокомолекулярные соединения, серия А*. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 456–464.
10. Гаришин О.К. Структурно-механическая модель зернистого композита с высокоэластичной повреждаемой деформируемой матрицей // *Высокомолекулярные соединения, серия А*. – 2002. – Т. 44, № 3. – С. 666–674.
11. Мошев В.В., Гаришин О.К. Структурная механика дисперсно-наполненных эластомерных композитов // *Успехи механики*. – 2005. – Т. 3, № 2. – С. 3–36.
12. Klueppel M., Schuster R.H., Heinrich G. Structure and properties of reinforcing fractal filler networks in elastomers // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1997. – Vol. 70. – No 2. – P. 243–255.
13. Morozov I., Svistkov A., Lauke B., Heinrich G. Structure of carbon-black-particles framework in filled elastomer materials // *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. – 2006. – Vol. 59. – No 12. – P. 642–648.
14. Meissner B. Theory of bound rubber // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1974. – Vol. 18. – No 8. – P. 2483–2491.
15. Wolff S., Wang M.-J., Tan E.-H. Filler-elastomer interactions. Part VII. Study on bound rubber // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1993. – Vol. 66. – No 2. – P. 163–177.
16. Fukahori Y. New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 95. – No 1. – P. 60–67.
17. Meissner B. Bound rubber theory and experiment // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1992. – Vol. 50. – No 2. – P. 285–292.
18. Stoyan D., Stoyan H. Fractals, random shapes and point fields. *Methods of Geometrical Statistics*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 1994. – 390 p.
19. Bezrukov A., Bargiel M., Stoyan D. Statistical analysis of simulated random packings of spheres // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2002. – Vol. 19. – No 2. – P. 111–118.
20. Witten T.A., Rubinstein M., Colby R.H. Reinforcement of rubber by fractal aggregates // *Journal de Physique II*. – 1993. – No. 3. – P. 367–383.
21. Fukahori Y. The mechanics and mechanism of the carbon black reinforcement of elastomers // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2003. – Vol. 76. – No 2. – P. 548–565.
22. Maas S., Gronski W. Deformation of filler morphology in strained carbon black loaded rubbers. A study by atomic force microscope // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1995. – Vol. 68. – No 4. – P. 652–659.

Получено 01.05.2009.