

DOI: 10.15593/2224-9982/2015.41.10

УДК 678.6/.7:541.64/.68

Э.М. Нуруллаев, А.С. Ермилов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ПО ТРЕБУЕМОМУ ЗНАЧЕНИЮ ЭНЕРГИИ РАЗРУШЕНИЯ

На основе разработанной компьютерной программы исследована оптимизация основных структурных параметров трехмерно сшитого эластомерного композита по энергии механического разрушения в условиях одноосного растяжения. Методом численного моделирования, варьированием структурных параметров по заданному значению энергии разрушения получены требуемые основные структурные параметры. В качестве исследуемого материала выбран полимерный композитный материал, созданный на основе двух сополимеризующихся каучуков, удовлетворяющих этому условию – СКД-КТР (с карбоксильными группами) и ПДИ-ЗБ (с эпоксидными группами). В качестве трехмерно сшивающего агента использовалась смола ЭЭТ-1 (с эпоксидными группами). Пластификатором являлся дибутилфталат. Исследование влияния эффективной степени объемного наполнения φ/φ_m при $\varphi = \text{const}$ на энергию механического разрушения эластомерного композита проведено с использованием в качестве наполнителя диоксида кремния двух фракционных составов. Удельная поверхность контакта частиц наполнителя и связующего в обоих случаях была примерно равной. Рассмотренные задачи могут быть использованы в инженерной практике создания морозоустойчивых гидроизоляционных полимерных композитных материалов, применяемых в аэрокосмической технике.

Ключевые слова: наполненный эластомер, энергия разрушения, структурный параметр, трехмерно сшитый полимер, композитный материал, каучук, наполнитель, оптимизация, объемная доля, пластификатор.

E.M. Nurullaev, A.S. Ermilov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

DETERMINING THE COMPOSITION OF COMPOSITE MATERIAL ACCORDING TO REQUIRED VALUE OF FRACTURE ENERGY

Based on the developed computer program the optimization of the main structural parameters of three-dimensionally crosslinked elastomeric composite is investigated on energy of mechanical failure under uniaxial tension. By numerical simulations, varying the structural parameters for a given value of fracture energy, the required basic structural parameters are obtained. The investigated material is polymeric composite material created by copolymerization of two rubbers satisfying this condition – SCD KTR-(carboxyl groups) and the PDI-3B (epoxy groups). As a three-dimensionally crosslinking agent the resin EET-1 (epoxy groups) is used. Plasticizer is dibutyl phthalate. Investigation of the influence of the degree of effective volumetric filling φ/φ_m at $\varphi = \text{const}$ on fracture energy of elastomeric

composite was carried out using silica of two fractional compositions as a filler. The specific surface area of contact of the filler particles and the binder in both cases was approximately equal. The results of considered problems can be used in development of frost-resistant waterproofing composite materials for aerospace engineering.

Keywords: filled elastomer, the fracture energy, structural parameter, three-dimensionally cross-linked polymer, composite, rubber, filler, optimization, volume fraction, plasticizer.

Введение

Структурные параметры (рецептура) имеют определяющее значение для формирования механических свойств трехмерно сшитых эластомеров, наполненных твердыми частицами. Они широко применяются в резинотехнических изделиях машиностроения, судостроения, авиастроения, гражданском строительстве.

Легендарный успех автомобильных шин был обеспечен полимерной основой резины – трехмерно сшитым каучуком, находящимся в высокоэластичном состоянии в широком температурном диапазоне эксплуатации. Одной из актуальных проблем сегодня является создание морозогидроустойчивых полимерных композитных материалов, используемых в аэрокосмической технике. Ранее нами теоретически и экспериментально исследована зависимость механических свойств эластомера с дисперсным наполнителем от основных структурных параметров [1]. Применение математических методов оптимизации состава разрабатываемого композита удешевляет его промышленное производство за счет минимизации объемного содержания полимерного связующего как более дорогого компонента в сравнении с наполнителем, например диоксидом кремния (кварцевым песком). Наконец, оптимальный состав композита обеспечивает его наилучшие механические характеристики и, соответственно, повышенный эксплуатационный ресурс.

В качестве критерия оптимизации состава эластомерного композита в разработанной нами компьютерной программе выбрана энергия (работа) механического разрушения материала в условиях одноосного растяжения как наиболее распространенного метода испытания. Вывод формулы для расчета энергии разрушения в зависимости от основных параметров эластомерного композита впервые описан в работе [2].

Целью работы являлось получение требуемых основных структурных параметров по заданному значению энергии разрушения путем численного моделирования.

Рассмотрен случай отсутствия нарушения сплошности композитного материала вплоть до его разрыва. Именно этот случай представляет практический интерес в решении проблемы многократного повышения эксплуатационного ресурса полимерных композитных материалов, рекомендуемых к применению в аэрокосмической технике. Использовался раздел теории исследования операций – математическое нелинейное программирование [3–5], а также современные практические методы оптимизации [6, 7].

Зависимость максимальной энергии разрушения от структурных параметров

Вычисление энергии W механического разрушения эластомерно-го композита осуществлялось по формуле [2]. Для численного моделирования зависимости максимальной энергии разрушения от структурных параметров полимерного композитного материала (ПКМ) была разработана компьютерная программа.

Математическая постановка задачи поиска максимальной энергии разрушения при выполнении ограничений по другим характеристикам может быть записана в виде следующей задачи нелинейного программирования:

$$\left. \begin{aligned} W(\overline{v_{ch}}, \overline{\varphi_r}, \overline{\varphi/\varphi_m}) &\rightarrow \max, \\ 0,1 \cdot 10^{-5} &\leq (v_{ch})_i \leq 2 \cdot 10^{-5}, \\ 0,3 &\leq (\varphi_r = 1 - \varphi_{sw})_i \leq 0,7, \\ 0,5 &\leq (\varphi/\varphi_m)_i < 1, \end{aligned} \right\} \forall_i \in I_n,$$

где W – энергия разрушения; $\overline{v_{ch}}, \overline{\varphi_r}, \overline{\varphi/\varphi_m}$ – векторы концентрации химических связей, объемной доли полимера и эффективная степень объемного наполнения соответственно; φ_{sw} – объемная доля пластификатора; I_n – множество индексов для состава; n – количество вариантов расчета составов.

Введем обозначения дополнительных параметров: R – универсальная газовая постоянная; T_∞ – равновесная температура, при которой концентрация межмолекулярных связей пренебрежимо мала; φ –

объемная доля дисперсного наполнителя; φ_m – предельная степень объемного наполнения, зависящая от формы и фракционного состава частиц наполнителя [8]; T – температура испытания; T_g – температура структурного стеклования полимерного связующего; α_b – относительное разрывное удлинение; $a_{\dot{\alpha}}$ – коэффициент скоростного смещения, равный 1 при стандартной скорости растяжения $\dot{\alpha} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Величину разрывного удлинения композита, связанного с его разрывной деформацией ε (%),

$$\alpha_b = (1 + \varepsilon_b / 100)$$

определяли с помощью переходного уравнения:

$$\varepsilon_b^f = \varepsilon_b^0 \left(1 - \sqrt[\xi]{\varphi / \varphi_m} \right), \quad (1)$$

где ε_b^f – разрывная деформация эластомерного композита; ε_b^0 – разрывная деформация свободного полимерного связующего. В свою очередь, значение ε_b^0 находится из обобщенной зависимости $\varepsilon_b^0 = f(v_{eff})$, выраженной в виде эмпирической формулы

$$\varepsilon_b^0 = 10^{3,1-40\sqrt{v_{eff}}}, \quad (2)$$

где v_{eff} – эффективная концентрация поперечных связей в полимерном связующем. Ее значение определяется зависимостью [1]

$$v_{eff} = v_{ch} \varphi_r^{1/3} \left\{ 1 + 29 \exp \left[-0,225 \cdot 10^{-3} (T - T_g)^2 \right] \right\}.$$

Алгоритм решения задачи нелинейного программирования приведен на рисунке.

В качестве объекта исследования был использован трехмерно сшитый эластомер на основе низкомолекулярных каучуков с концевыми функциональными группам, наполненный диоксидом кремния, который представляет интерес как полимерный композитный материал, рекомендуемый к использованию в аэрокосмической технике.

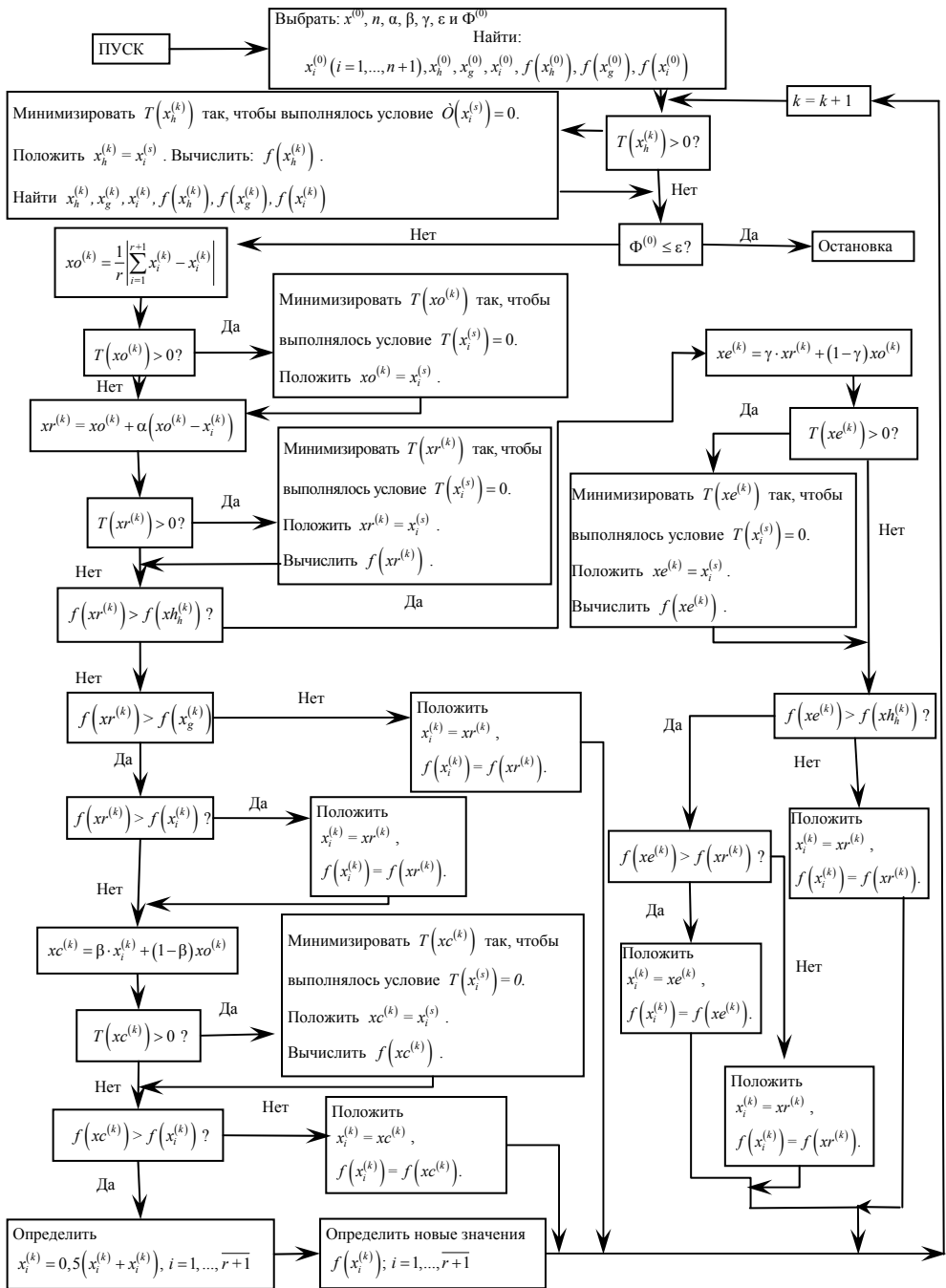


Рис. Алгоритм решения задачи нелинейного программирования

Низкомолекулярные каучуки обладают низкой вязкостью, а компоненты полимерного связующего должны иметь низкие температуры структурного стеклования¹ [9], поэтому для обеспечения широкого температурного диапазона эксплуатации нами были выбраны два сополимеризующихся каучука, удовлетворяющие этому условию – СКД-КТР (с карбоксильными группами) и ПДИ-ЗБ (с эпоксидными группами). В качестве трехмерно сшивающего агента использовалась смола ЭЭТ-1 (с эпоксидными группами). Пластификатором являлся дибутилфталат (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики некоторых каучуков с концевыми функциональными группами

Марка каучука	Содержание функциональных групп, %	Вязкость при 50 °С, Па·с	Среднемассовая молекулярная масса, $M \cdot 10^3$	Температура стеклования $T_g, ^\circ\text{C}$
СКДНК	–	900	45	–103
СКИ-НЛ	–	1200	ПО	–70
СКД-1	3–3,5	40–90	5–7	–70
СКН-10-1	2,5–2,8	80–120	4–7	–60
СКН-18-1	2,5–2,8	100–140	4–7	–55
СКН-26-1	2,5–2,8	40	4–7	–38
СКД-КТР	2,0–2,4	20 (25 °С)	3	–78
СКН-10-	2,9–3,1	30(25 °С)	3	–60
КТР СКД-ГТР	0,9–1,4	10(25 °С)	3	–70
ПДИ-ЗБ	1,6–2,1	15–22	4	–80

Определение состава композитного материала по требуемому значению энергии разрушения

Разработанный на основе применения нелинейного программирования алгоритм метода оптимизации фракционного состава частиц дисперсного наполнителя полимерного композита использован применительно к эластомерному материалу с целью многократного повышения его эксплуатационного ресурса.

В табл. 2 приведены характеристики использованных фракций диоксида кремния как дисперсного наполнителя эластомерного свя-

¹ Пат. 2473581 РФ. Гидроизоляционное морозостойкое покрытие асфальта автомобильной дороги / Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М., Аликин В.Н. – Приоритет от 31.05.2011.

зующего на основе трехмерно сшитых низкомолекулярных каучуков (олигомеров) с концевыми эпоксидными (полидиенуретанэпоксид марки ПДИ-3Б) и карбоксильными (полибутадиен марки СКД-КТР) группами. Сшивающий агент – трехфункциональная эпоксидная смола ЭЭТ-1.

Таблица 2

Характеристики фракций частиц диоксида кремния

Номер фракции	1 (мелкая)	2 (средняя)	3 (крупная)
Пористость (объемная доля пор)	0,450	0,384	0,379
Коэффициент пористости	0,818	0,623	0,610
Среднемассовый размер частиц, мкм	1	30	600

Исследование влияния эффективной степени объемного наполнения (φ/φ_m) при $\varphi = \text{const}$ на энергию механического разрушения исследованного эластомерного композита проведено с использованием диоксида кремния следующих фракционных составов: 1 – исходный (контрольный) образец – 600 мкм : 30 мкм = 20 : 80; 2 – опытный образец (оптимальный) – 600 мкм : 30 мкм : 1 мкм = 50 : 30 : 20. Удельная поверхность контакта частиц наполнителя и связующего в обоих случаях была примерно равной.

Определение необходимых структурных параметров исследованного полимерного композита, обеспечивающих требуемую величину энергии разрушения, осуществлялось при варьировании значений требуемых энергий механического разрушения и разрывной деформации. Рассмотрен случай отсутствия нарушения сплошности композитного материала вплоть до его разрыва. Данные отражены в табл. 3–5.

Из приведенных данных следует, что необходимые структурные параметры эластомерного композита выбираются в зависимости от требуемого сочетания энергии механического разрушения и разрывной деформации.

Полученные результаты рекомендуются для использования при разработке полимерных композитных материалов в аэрокосмической технике, обеспечивающих упругую деформируемость в температурном диапазоне 223–323 К.

Таблица 3

Расчетные структурные параметры при варьировании энергии разрушения от 1,4 до 1,1 МДж, разрывной деформации от 20 до 50 %

Варьируемые требуемые параметры				Расчетные структурные параметры			
Температура опыта, К	Коэффициент скорости смещения, 10^{-3} с^{-1}	Требуемое значение энергии разрушения, МДж	Разрывная деформация, %	Объемная доля полимера	Концентрация химических связей, моль/м ³	Отношение объемной доли наполнителя к ее предельному значению	Объемная доля пластификатора
223	1,2	1,4	20	0,31	0,25	0,92	0,69
273		1,3	30	0,3	0,79	0,88	0,7
293		1,2	40	0,45	1,24	0,84	0,55
323		1,1	50	0,3	2,70	0,82	0,7

Таблица 4

Расчетные структурные параметры при варьировании энергии разрушения от 1,7 до 1,1 МДж, разрывной деформации от 25 до 70 %

Варьируемые требуемые параметры				Расчетные структурные параметры			
Температура опыта, К	Коэффициент скорости смещения, 10^{-3} с^{-1}	Требуемое значение энергии разрушения, МДж	Разрывная деформация, %	Объемная доля полимера	Концентрация химических связей, моль/м ³	Отношение объемной доли наполнителя к ее предельному значению	Объемная доля пластификатора
223	1	1,7	25	0,70	0,57	0,84	0,30
273		1,5	35	0,30	1,38	0,82	0,70
293		1,3	45	0,40	1,70	0,81	0,60
323		1,1	70	0,36	2,91	0,74	0,7

Таблица 5

Расчетные структурные параметры при варьировании энергии разрушения от 1,4 до 1,1 МДж, разрывной деформации от 15 до 30 %

Варьируемые требуемые параметры				Расчетные структурные параметры			
Температура опыта, К	Коэффициент скорости смещения, 10^{-3} с^{-1}	Требуемое значение энергии разрушения, МДж	Разрывная деформация, %	Объемная доля полимера	Концентрация химических связей, моль/м ³	Отношение объемной доли наполнителя к ее предельному значению	Объемная доля пластификатора
223	1	1,4	15	0,32	0,22	0,94	0,68
273		1,3	20	0,40	0,60	0,92	0,60
293		1,2	25	0,58	1,01	0,90	0,42
323		1,1	30	0,30	2,26	0,89	0,70

Заключение

Используя разработанную авторами компьютерную программу, рассчитали состав эластомерного композита по требуемому значению энергии механического разрушения.

Показано, что максимальная энергия механического разрушения композита достигается при максимальном содержании полимерной основы в связующем. При этом наблюдается небольшое снижение разрывной деформации.

Результаты исследования указывают на то, что необходимые структурные параметры композита выбираются в зависимости от требуемого сочетания энергии механического разрушения и разрывной деформации.

Библиографический список

1. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Mechanical properties of elastomers filled with solid particle // *Mechanics of composite materials*. – 2012. – Vol. 48, № 3. – P. 243–252.

2. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Energy of the mechanical destruction of an elastomer filled with solid particles // *Mechanics of composite materials*. – 2015. – Vol. 50, № 6. – P. 757–762.

3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1970. – С. 575–576.

4. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. – М.: Мир, 1975. – 536 с.

5. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. – М.: Мир, 1985. – 509 с.

6. Хемди А. Таха. Введение в исследование операций. – М.: Вильямс, 2005. – 903 с.

7. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.

8. Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М. Концентрационная зависимость усиления каучуков и резин дисперсными наполнителями // *Журнал прикладной химии*. – 2012. – Т. 85, вып. 8. – С. 1371–1374.

9. Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М. Научные основы создания морозогидроустойчивого покрытия. Физико-химические исследования в области создания морозогидроустойчивого покрытия асфальта автомобильных дорог. – Gamburg: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, P., 2012.

References

1. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Mechanical properties of elastomers filled with solid particle. *Mechanics of composite materials*, 2012, vol. 48, no. 3, pp. 243-252.
2. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Energy of the mechanical destruction of an elastomer filled with solid particles. *Mechanics of composite materials*, 2015, vol. 50, no. 6, pp. 757-762.
3. Korn G., Korn T. Spravochnik po matematike dlya nauchnykh rabotnikov i inzhenerov [Mathematical handbook for scientists and engineers]. Moscow: Nauka, 1970, pp. 575-576.
4. Khimmelblau D. Prikladnoe nelineynoe programmirovaniye [Application of nonlinear programming]. Moscow: Mir, 1975. 536 p.
5. Gill F., Myurrey U., Rayt M. Prakticheskaya optimizatsiya [Practical optimization]. Moscow: Mir, 1985. 509 p.
6. Khemdi A. Takha. Vvedeniye v issledovaniye operatsiy [Introduction to operations research]. Moscow: Vilyams, 2005. 903 p.
7. Akhnazarova S.L., Kafarov V.V. Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoy tekhnologii [Optimization methods in chemical experiment technology]. Moscow: Vysshaya shkola, 1985. 327 p.
8. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Kontsentratsionnaya zavisimost usileniya kauchukov i rezin dispersnymi napolnitelyami [Concentration dependence of reinforced rubber and rubber dispersed fillers]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2012, vol. 85, no. 8, pp. 1371-1374.
9. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. Nauchnye osnovy sozdaniya morozogidroustoychivogo pokrytiya. Fiziko-khimicheskie issledovaniya v oblasti sozdaniya morozogidroustoychivogo pokrytiya asfalta avtomobilnykh dorog [Scientific bases of creation of frost-resistant waterproofing coating. Physical and chemical research in the field of frost-resistant waterproofing coating of asphalt roads]. Gamburg: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, P., 2012.

Об авторах

Нуруллаев Эргаш Масеевич (Пермь, Россия) – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Прикладная физика» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ergnur@mail.ru).

Ермилов Александр Сергеевич (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология полимерных материалов и порохов» ФГБОУ ВПО ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., д. 29, e-mail: ermilov@tpmp.perm.ru).

About the Authors

Ergash M. Nurullaev (Perm, Russian Federation) – Ph. D. in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of Applied Physics, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ergnur@mail.ru).

Aleksandr S. Ermilov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of Technology of Polymer Materials and Powders, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation, e-mail: ermilov@tpmp.perm.ru).

Получено 2.03.2015