

на правах рукописи

Морозов Илья Александрович

**Влияние структуры эластомерного нанокompозита на его
механические свойства**

Специальность 01.02.04 – механика деформируемого твердого тела

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Пермь – 2008

Работа выполнена в Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Свистков Александр Львович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Адамов Анатолий Арсангалеевич

кандидат физико-математических наук,
доцент
Сметанников Олег Юрьевич

Ведущая организация: Институт проблем механики РАН

Защита состоится «16» октября 2008 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 004.012.01 при Институте механики сплошных сред УрО РАН по адресу: 614013 г. Пермь, ул. Ак. Королева, 1.

С текстом диссертации можно ознакомиться в библиотеке Института механики сплошных сред УрО РАН

Автореферат разослан «___» _____ 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

И.К. Березин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Макроскопические механические свойства эластомерных нанокомпозитов и, в частности, резин изучены достаточно хорошо (чего, впрочем, нельзя сказать об однозначном объяснении наблюдаемых эффектов) еще в 50-х – 70-х годах прошлого века. Исследования наполнителей также существенно продвинулись: изучены их размеры, пористость, фрактальная геометрия, топология и энергия поверхности частиц и т.п. Однако до сих пор не совсем понятны взаимодействия полимера и поверхности наполнителя на структурном наноуровне. Связано это с тем, что сетка наполнителя в эластомере представляет собой сложную переплетенную трехмерную структуру, детально исследовать которую средствами современного экспериментального оборудования пока невозможно. Исследования показывают наличие в наполненном эластомере слоя полимера вблизи поверхности наполнителя, который считается застеклованным. Однако определить его свойства и вклад в механическое поведение резины до сих пор однозначно не удалось. Поэтому разработка алгоритмов компьютерного моделирования, позволяющих визуализировать и исследовать структурные свойства фрактальной сетки агрегатов наполнителя различных марок и объемного содержания в резине, а также применение результатов для описания механического поведения наполненного эластомера, представляется актуальным исследованием.

Предложенная и реализованная собственная методика экспериментального исследования нанослоев полимера на карбонизированной поверхности при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) также чрезвычайно актуальна, так как позволяет моделировать влияние наполнителя на свойства эластомера вблизи поверхности частиц и исследовать его свойства.

Новизна работы обусловлена тем, что впервые была разработана и реализована модель структуры сетки нанонаполнителя в эластомерном материале. Анализ модели структуры материала выявил зависимость координационного числа (среднее число контактов), количества захваченного и связанного полимера от структуры фрактальных агрегатов различных марок и степени

наполнения. На основе модели установлено, что толщина слоя связанного полимера составляет 7-9 нм. Полимер в данном состоянии является одним из основных компонент материала. Согласно одной из гипотез, в процессе деформации из этого слоя формируются ориентированные волокна, оказывающие серьезное влияние на механические свойства материала.

Исследование модели изменения структуры материала при растяжении позволило установить зависимость между удлинением на уровне структуры материала и его макроскопическим удлинением. Созданная на этой основе структурно-феноменологическая модель показала свою работоспособность, что дает все основания полагать гипотезу о формировании ориентированных волокон в эластомерном нанокompозите верной.

На защиту выносятся следующие положения диссертации:

1. Моделирование и исследование структуры жесткого каркаса сетки наполнителя эластомерного композита.

1.1. Алгоритмы построения фрактальных агрегатов и объединения их в жесткий каркас сетки наполнителя.

1.2. Интерпретация полученных в результате моделирования структурных свойств наполненного эластомера (координационное число, количество связанного и захваченного каучука) и их сравнение экспериментальными измерениями различных авторов.

2. Структурная модель растяжения эластомерного композита для приближенной оценки изменения взаимного расположения агрегатов частиц наполнителя при деформировании материала и вероятной кратности удлинения возникающих при деформировании высокопрочных волокон.

3. Анализ возможности использования гипотезы о существенной роли слоев около частиц наполнителя и формирования высокопрочных волокон между агрегатами частиц при деформировании эластомерного нанокompозита для объяснения особенностей его механического поведения.

3.1. Моделирование одноосного циклического растяжения резины при помощи структурно-феноменологической модели. Вероятный физиче-

ский смысл слагаемых модели (возможное объяснение с точки зрения представлений о структуре жесткого каркаса, слоях и формировании высокопрочных волокон).

4. Экспериментальное моделирование и исследование при помощи АСМ нанопленок полиизопрена на углеродной поверхности.

4.1. Методика изготовления образцов и проведения эксперимента.

4.2. Анализ прямого (приближение и вдавливание) и обратного хода сенсора.

Личный вклад автора. Автором разработаны основные алгоритмы данной работы, получены и проанализированы все результаты. Изготовление образцов в экспериментальной части и проведение АСМ-измерений происходило при непосредственном активном участии автора.

Практическая значимость полученных результатов обусловлена сложностью экспериментального анализа наполненных эластомеров на структурном наноуровне. Полученные алгоритмы и разработанные модели могут применяться как отдельно для анализа структурно-механических свойств широкого класса марок наполнителя и связующего, так и в качестве составной части сложной структурной и/или феноменологической модели эластомерного композита. Для автоматизации создания и анализа каркаса сетки наполнителя автором была разработана и зарегистрирована компьютерная программа Agglomerator (свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2006613442).

Достоверность результатов исследования была подтверждена удовлетворительным соответствием результатов с экспериментальными данными различных авторов.

Апробация работы. По результатам диссертации было опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, 9 статей в сборниках и трудах конференций, 4 тезиса конференций. Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: XVI и XVIII Симпозиумы «Проблемы шин и резинокордных композитов» (Москва, 2005, 2007), «Актуальные про-

блемы механики» (Санкт-Петербург, 2006-2008), «7th Fall Rubber Colloquium» (Ганновер, 2006), «XV Зимняя школа по механике сплошных сред» (Пермь, 2007), «Механика микронеоднородных материалов и разрушение» (Екатеринбург, 2008).

Основные результаты работы были получены в рамках госбюджетной темы «Моделирование физико-механических процессов около частиц наполнителя в полимерных нанокompозитах» № 0120.0604351, программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН «Развитие механики многомасштабного (от нано- к макромасштабам) деформирования и разрушения как основы проектирования новых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками», а также грантов РФФИ №04-01-96058, №07-08-96017, №07-08-96016.

Объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и выводов по результатам работы. Работа изложена на 131 странице, содержит 53 рисунка, 1 таблицу и список литературы из 138 источников.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обсуждаются актуальность, цели и методы исследования, апробация результатов, формулируются краткие выводы по основным результатам.

Первая глава содержит обзор литературы, включающий в себя рассмотрение свойств, характерных для наполненных наночастицами эластомеров (усиление, эффекты Патрикеева-Маллинза и Пейна). Приведен ряд гипотез, объясняющих эти свойства. Рассмотрены модели компьютерного моделирования фрактальных кластеров, а также наполнения объемов сферическими частицами. Обзор включает в себя рассмотрение преимуществ и недостатков перколяционной и кинетической моделей формирования сетки наполнителя, а также ряда других структурных и/или феноменологических моделей механического поведения наполненных эластомеров. Последняя часть обзора посвящена экспериментальным исследованиям полимеров при помощи АСМ.

Вторая глава содержит описание разработанных алгоритмов для создания отдельных агрегатов и объединения их в агломерат, являющийся моделью сетки наполнителя эластомерного композита. Агрегаты в модели представляли собой фрактальные кластеры из спекшихся сферических частиц. При помощи алгоритма, основанного на подвижках и поворотах, агрегаты объединялись в агломераты (рис. 1).

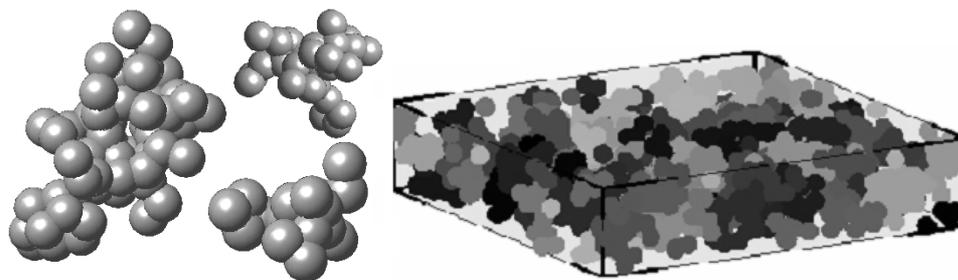


Рис. 1. Примеры полученных в результате моделирования агрегатов и срез сетки наполнителя.

Было создано несколько агломератов из агрегатов различных марок техуглерода (N110, N220, N330, N550) при различной степени наполнения. При моделировании агрегатов различных марок наполнителя учитывалась их массовая фрактальная размерность, радиус частиц и удельная площадь поверхности. Эти данные выбирались в соответствии с известными экспериментальными исследованиями техуглерода рассмотренных марок. На основе полученной модели сетки наполнителя были проанализированы среднее число контактов (координационное число), количество связанного¹ и захваченного² полимера для различных марок техуглерода и степеней наполнения.

Анализ полученного материала показал убывание среднего числа контактов между соседними агрегатами при переходе от техуглерода марки N110 к N550. Это связано с массовой фрактальной размерностью, которая возрастает (для выбранных марок) с 1.71 для N110 до 2.15 для N550, т.е. меняется форма агрегатов от дендритной, до относительно сферической. Таким образом, более ветвистые N110 и N220 способны порождать в сетке наполнителя больше

¹ Согласно экспериментальным исследованиям поверхность частиц сетки наполнителя окружает слой так называемого связанного полимера, который не исчезает даже после помещения материала в растворитель.

² Полимер в данном состоянии в значительной степени окружен частицами наполнителя. При малых деформациях он ведет себя как добавочная доля наполнителя.

контактов, чем также рассмотренные N330 и N550. Этот результат хорошо коррелирует с экспериментальными данными различных авторов об электропроводности резины. Анализ количества захваченного полимера показал, что данная величина уменьшается с ростом фрактальной размерности и снижением удельной площади поверхности агрегатов. Показано хорошее совпадение с экспериментальными результатами.

В процессе вычисления структурных характеристик толщина слоя l связанного полимера варьировалась от 2 до 10 нм. Показано, что объемная доля связанного полимера существенно зависит от удельной площади поверхности S частиц агрегатов. Согласно сопоставлению с экспериментальными данными, толщина связанного полимера варьируется от 4 до 9 нм. Связующее, попавшее в слой связанного полимера толщиной 7-9 нм, является одним из основных компонентов материала. Согласно гипотезе японского ученого Й. Фукакори (Y. Fukahori) при приложении деформации, из данного слоя формируются т.н. волокна из ориентированных полимерных цепочек, играющие решающую роль в механическом поведении материала. Для того чтобы оценить возможные удлинения волокон в процессе пятикратного растяжения материала, была разработана достаточно простая модель, реализация и результаты которой представлены в **третьей главе**.

Модель материала, представленная в третьей главе, представляет собой призматический объем, случайным образом заполненный сферами, совокупность которых представляют упрощение сетки фрактальных агрегатов. Для заполнения использовался разработанный автором алгоритм, позволяющий генерировать изотропное наполнение при заданном распределении размеров сфер. При реализации одноосной деформации учитывалось постоянство объема и исключение взаимопроникновения сфер. Высказано предположение, что основную роль в перестроении агрегатов частиц наполнителя при больших деформациях материала играют геометрические ограничения (невозможность проникновения агрегатов друг в друга). Предложен основанный на этом до-

пущении упрощенный алгоритм, с помощью которого удалось смоделировать пятикратное растяжение объемов, заполненных 5000 сферами (рис. 2).

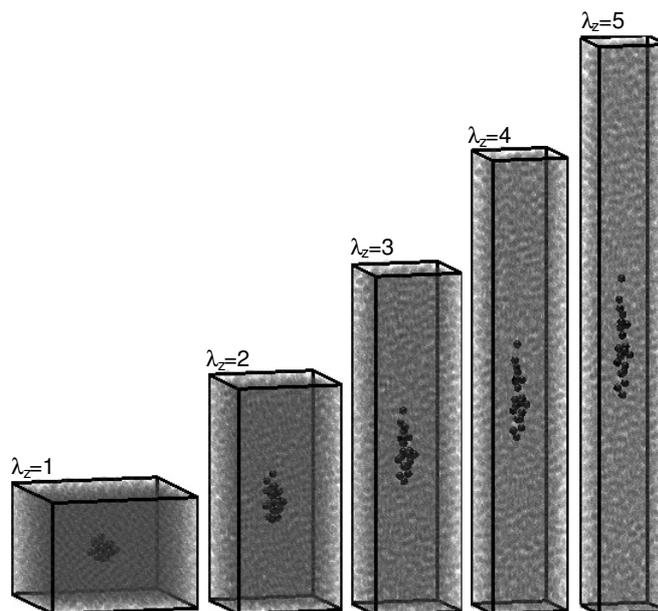


Рис. 2. Модель одноосного растяжение материала.

При этом варьировался разброс размеров радиусов сфер и их объемная доля (высокое и низкое наполнение). В процессе растяжения анализировалось изменение координационного числа, среднего размера ненаполненного пространства связующего (размер пор), изменение расстояния между первоначально соседними сферами (структурное удлинение), а также специального коэффициента, который отвечает за перемешивание наполнителя при растяжении.

Результаты моделирования показали, что в процессе деформации число контактов сфер в материале с высоким наполнением уменьшается с увеличением удлинения. В материале с разреженной сеткой наполнителя идет обратный процесс – сферы сближаются, при определенном удлинении число касаний становится отличным от нуля и начинает возрастать. Анализ структуры материала показал, что при деформации в материале образуются существенные неоднородности – области, где плотность заполнения очень высока, а также свободные от наполнителя объемы.

В материале с меньшим содержанием наполнителя сферы способны перемещаться более свободно, выстраиваясь в цепочки, параллельные оси де-

формации. Было установлено, что в плотно заполненном материале в результате столкновений, вызванных деформацией материала, наполнитель существенно перемешивается. Некогда соседние сферы расходятся на дальние расстояния, их место занимают ранее удаленные сферы. Если принять гипотезу о том, что первоначально близкие частицы агрегатов соединены эластомерными волокнами, то среднее удлинение этих связей в несколько раз больше макроскопического удлинения материала. Структурное удлинение волокон λ^* может быть выражено через макроскопическое удлинение следующим образом:

$$\lambda^* = \lambda_z^v,$$

где v – передаточное число. Зададим его как функцию от макроскопических удлинений: $v = a + b \exp\left(-c \sqrt{(\lambda_x - \lambda_y)^2 + (\lambda_x - \lambda_z)^2 + (\lambda_z - \lambda_y)^2}\right)$, где a , b , c – константы.

Полученные данные о структурном удлинении и коэффициенте перемешивания позволили оценить объем связанного полимера, стянутого с поверхности частиц при пятикратном растяжении материала. Результат показал, что толщина слоя связанного полимера должна быть порядка 10 нм. Это согласуется с выводами второй главы.

Результаты первой и второй глав показали важность процессов, протекающих на структурном уровне материала. Основной отличительной особенностью структурно-феноменологической модели механического поведения, рассмотренной в **четвертой главе**, является трансмиссионный элемент, связывающий изменение структуры материала и макроскопическую деформацию, аналогично способу, предложенному в третьей главе. Такой подход позволил довольно точно описать вязкоупругое поведение материала при циклическом одноосном растяжении. Моделирование поведения резины было реализовано на примере сопоставления результатов с экспериментальными данными растяжения трех серий образцов (стирол-бутадиеновый каучук, наполненный техническим углеродом марки N220, объемная доля наполнителя в

материале – 0.2). Образцы были подвергнуты одноосной деформации в течение 10 циклов до кратности удлинения $\lambda_1 \approx 1.5$ для первой серии, $\lambda_1 \approx 2$ для второй, $\lambda_1 \approx 3$ для третьей, и затем до разрыва. Модель состоит из двух основных составных частей: первая описывает вязкоупругое поведение наполненного эластомера, а вторая поведение цепочек ориентированного эластомера (т.н. волокон), которые вытягиваются из слоев связанного полимера и соединяют частицы соседних агрегатов. Связь между структурным и макроудлинением осуществлялась посредством трансмиссионных элементов. На рис. 3 показаны предложенная модель и первые и десятые циклы испытаний.

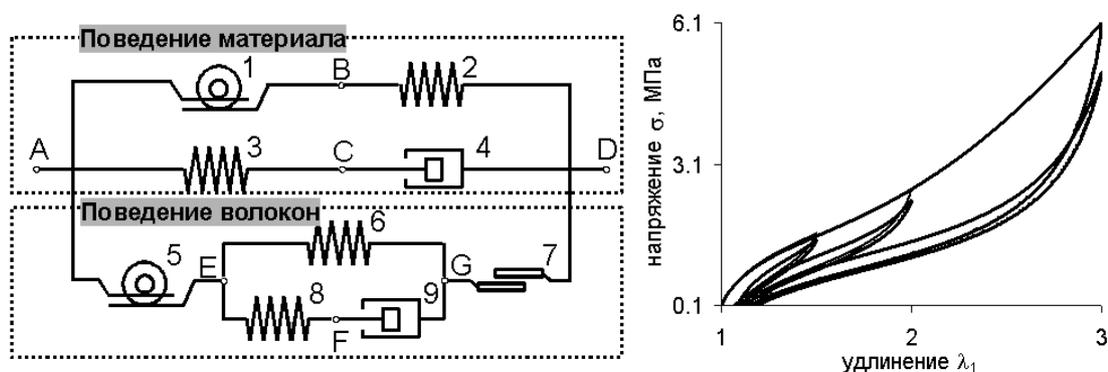


Рис. 3. Предложенная модель, а также первый и десятый циклы испытаний.

Определение констант модели производилось в 4 независимых этапа, на каждом из которых определяется часть неизвестных, после чего происходит усложнение модели. Т.е. на первом этапе рассматривается только упругое поведение материала, на втором добавляется вязкость, на третьем и четвертом – влияние волокон. Такой подход позволил существенно упростить решаемую задачу. При моделировании пластического поведения волокон полагали, что они работают только на растяжение, а при сжатии складываются, не производя дополнительной работы. Это допущение позволило довольно точно воспроизвести экспериментальные зависимости при большой амплитуде деформации.

Показано, что модель довольно точно описывает эксперимент в широком диапазоне амплитуд деформаций как для десятого цикла нагружения, при котором считается, что сетка наполнителя уже претерпела изменения (ломка и

перемешивание агрегатов), так и для первого цикла, на котором происходит размягчение материала – эффект Патрикеева-Маллинза.

Результаты, полученные в предыдущих главах работы, показали важность влияния полимера в межфазном слое эластомерного нанокompозита.

В **пятой главе** рассмотрена предложенная экспериментальная модель получения и изучения данного слоя при помощи АСМ. Т.к. напрямую изучать свойства связанного каучука вблизи поверхности углеродных частиц не представляется возможным, то система «частица-связанный полимер» была заменена плоской карбонизированной поверхностью, на которую наносили слой полиизопрена (синтетический каучук). Карбонизированная поверхность была получена путем ионизации слоя полистирола на кремниевой подложке. При помощи спинкотирования (центрифугирования) растворов полиизопрена в толуоле были получены образцы с пленками полиизопрена толщиной 5, 9, 18 и 45 нм. Исследования проводились в контактном режиме АСМ модели DI Nanoscope IV D3100. При этом измеряли вертикальное отклонение d консоли зонда в зависимости от вертикального перемещения основания консоли z . Каждое такое измерение состоит из двух частей: прямой ход – приближение зонда к поверхности образца и обратный – удаление.

Анализ прямого хода показал, что приближение зонда к образцу довольно точно описывается аналитической Ван-дер-Ваальсовой силой притяжения. Предельная высота, с которой зонд начинает «чувствовать» притяжение к поверхности образца для полимерного слоя толщиной 5 нм в два раза выше, чем при притяжении к кремниевой или карбонизированной пластине, и в три раза выше, чем к слою толщиной 45 нм. Таким образом, активная углеродная поверхность, притягивая полимерные цепочки, создает полимер с особыми свойствами вблизи своей поверхности. Этот образованный слой, в свою очередь, начинает притягивать вышерасположенные полимерные цепочки, которые также приобретают свойства полимера, находящегося в контакте с углеродной поверхностью. В результате происходит рост этого слоя вблизи углеродных частиц.

Сравнение экспериментальных результатов вдавливания зонда в полимерный слой с данными конечноэлементного моделирования этого процесса показало, что жесткость пленок различна и возрастает с уменьшением их толщины. Рассмотрение отлипания зонда от образца при обратном ходе показало, что нанопленки обладают различной энергией адгезии, которая возрастает при убывании толщины полимерного покрытия.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружена корреляция между формой агрегатов и электромеханическими свойствами наполненных резин.

2. Установлено, что толщина слоя связанного полимера составляет 7 – 10 нм. Связующее, попавшее в данный слой, является одним из основных компонентов материала.

3. Показано, что удельное содержание связанного полимера зависит от степени наполнения для «ветвистых» марок наполнителя, которым присуще сильное различие в числе контактов для рыхлого и плотного наполнений. Для техуглерода с низкой удельной площадью поверхности отношение связанного полимера к доле наполнителя не зависит от степени наполнения, так как число контактов между агрегатами данных марок меняется незначительно.

4. В рамках используемых гипотез показано, что при растяжении в материале образуются существенные неоднородности: с одной стороны – области, где плотность заполнения очень высока, с другой – свободные от наполнителя объемы.

5. Установлено, что в плотно заполненном материале в результате контактов, вызванных деформацией материала, наполнитель существенно перемешивается. Некогда соседние сферы расходятся на дальние расстояния, их место занимают ранее удаленные сферы. Если принять гипотезу о том, что первоначально близкие частицы агрегатов соединены ориентированными полимерными связями, то удлинение этих связей в несколько раз больше макроскопического удлинения материала.

6. На основе результатов предложенной структурно-феноменологической модели и данных, полученных при структурном моделировании, удалось оценить радиус полимерного волокна в момент разрыва. Полученный результат не противоречит представлениям о структурных размерах материала, что является еще одним подтверждением способности разработанных моделей и алгоритмов адекватно описывать структуру и поведение наполненного эластомера.

7. Результаты исследования при помощи АСМ показали корреляцию между энергией поверхности, жесткостью и толщиной нанопленок. В обоих случаях данные величины возрастают с уменьшением толщины слоя. Этот факт может служить подтверждением существенного влияния близости активной поверхности наполнителя на свойства эластомерного нанокompозита.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.
2. Морозов И.А., Гаришин О.К., Володин Ф.В., Кондюрин А.В., Лебедев С.Н. Моделирование свойств нанослоев вокруг частиц в дисперсно наполненных эластомерах путем исследования полимерных нанопленок на углеродной поверхности // Механика композиционных материалов и конструкций, 2008. – Т.14. №1. – С. 3-16.
3. И.А. Морозов. Компьютерное моделирование структуры сетки наполнителя эластомерного материала // Вестник СамГУ - Естественнонаучная серия. 2008. Т. 61. №2. – С. 218-229.
4. I. Morozov, A. Svistkov, B. Lauke, G. Heinrich. Computer modeling and examination of structural properties of carbon black reinforced rubber // Kautschuk Gummi Kunststoffe. 2006. V. 59. №12. – P. 642-648.
5. И. А. Морозов, А. Л. Свистков. Компьютерное моделирование каркаса из агрегатов частиц наполнителя в резине // Вычислительная механика: сборник научных трудов №3. ФГУ Пермский ЦНТИ, 2005. С.76-82.
6. Гаришин О.К., Лебедев С.Н., Морозов И.А. Экспериментально-теоретическое исследование механических свойств полимерных нанопленок // Актуальные проблемы математики, механики, информатики. Сб. статей. Пермь: ИМСС УрО РАН, 2008. С. 36-41.
7. И. А. Морозов, А. Л. Свистков. Моделирование каркаса из агрегатов частиц технического углерода в наполненных эластомерных материалах // XVI Симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов»: Труды. Москва, 2005. Т. 2. – С. 45-53.
8. I. Morozov, A.Svistkov, B. Lauke, G. Heinrich. Modeling and examination of network structure of carbon black reinforced elastomers // 7th Fall Rubber Colloquium, Hanover, Germany, 8-11 November, 2006, 69-77.

9. Морозов И.А. Компьютерное моделирование и исследование структуры сетки наполнителя эластомерного материала // XVIII Симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов»: Труды. Москва, 2007. Т. 2. – С. 92-97.
10. Володин Ф.В., Кондюрин А.В., Морозов И.А., Свистков А.Л. Исследование жесткости нанослоев полиизопрена вблизи карбонизированной поверхности с помощью атомно-силового микроскопа // XV Зимняя школа по механике сплошных сред: сб. статей. – Пермь, 2007. – Т. 1. – С. 210–213.
11. Комар Л.А., Свистков А.Л., Морозов И.А. Моделирование структуры резины и ее возможного влияния на формирование механических свойств материала // Современные проблемы механики сплошной среды: труды IX международной конференции, посвященной 85-летию со дня рождения академика РАН И.И. Воровича. – Ростов-на-Дону, 2005. – Т. 1. – С. 113-118.
12. О.К. Гаришин, И.А. Морозов, С.Н. Лебедев. Анализ механических свойств полимерных нанопленок с помощью атомно-силовой микроскопии // Математическое моделирование и краевые задачи: труды пятой Всероссийской научной конференции с международным участием. Ч. 1: Математические модели механики, прочности и надежности элементов конструкций. – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 90-92.

Автор выражает **благодарность** всем сотрудникам лаборатории микро-механики структурно-неоднородных сред Института механики сплошных сред УрО РАН, а также Ф. Володину, А. Кондюрину, В. Lauke и G. Heinrich (Leibniz Institute of Polymer Research Dresden) за увлекательные научные дискуссии и содержательную критику.