

Научная статья

УДК 621.822.6.004.67: 668.3: 631.3.02

doi: 10.28983/asj.y2023i8pp134-138

Фрактальный анализ структуры и механические свойства эластомерного нанокompозита для восстановления деталей техники

Роман Иннакентьевич Ли¹, Дмитрий Николаевич Псарев², Антон Юрьевич Мельников¹

¹ ФГБОУ ВО «ЛГТУ», г. Липецк, Россия

² ФГБОУ ВО «МичГАУ», Тамбовская обл., г. Мичуринск, Россия

e-mail: kaf-at@stu.lipetsk.ru

Аннотация. В статье рассмотрены результаты фрактального анализа структуры эластомерных нанокompозитов в виде молекулярных и структурных характеристик, а также определенные экспериментально их механические свойства. Определен оптимальный состав, при котором нанокompозит имеет наиболее высокие механические свойства. В сравнении с не наполненным эластомером Ф-40С, прочность нанокompозита увеличилась на 32 %, деформация – в 1,66 раза.

Ключевые слова: восстановление; полимер; эластомер; нанокompозит; фрактальный анализ; прочность; деформация.

Для цитирования: Ли Р. И., Псарев Д.Н., Мельников А. Ю. Фрактальный анализ структуры и механические свойства эластомерного нанокompозита для восстановления деталей техники // Аграрный научный журнал. 2023. № 8. С. 134–138. <http://dx.doi.org/10.28983/asj.y2023i8pp134-138>.

AGRICULTURAL ENGINEERING

Original article

Fractal structure analysis and mechanical properties of elastomer nanocomposite for recovery of technical parts

Roman I. Lee¹, Dmitriy N. Psaryov², Anton Yu. Melnikov¹

¹ Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russia

² FSBEI HE Michurinsk SAU, Tambovskaya obl., g. Michurinsk, Russia

e-mail: kaf-at@stu.lipetsk.ru

Abstract. The article considers the results of fractal analysis of the structure of elastomeric nanocomposites in the form of molecular and structural characteristics, as well as their experimentally determined mechanical properties. The optimal composition is determined, at which the nanocomposite has the highest mechanical properties. In comparison with the unfilled F-40S elastomer, the strength of the nanocomposite increased by 32%, and the deformation increased by 1.66 times.

Keywords: restoration; polymer; elastomer; nanocomposite; fractal analysis; strength; deformation.

For citation: Lee R. I., Melnikov A. Yu. Fractal structure analysis and mechanical properties of elastomer nanocomposite for recovery of technical parts // Agrarnyy nauchnyy zhurnal = The Agrarian Scientific Journal. 2023;(8):134–138. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.28983/asj.y2023i8pp134-138>.

Введение. Эффективность восстановления корпусных деталей существенно повышается при использовании полимерных нанокompозитов. Наполнение полимера наночастицами приводит к изменению его структуры, кардинальному улучшению его эксплуатационных свойств. Представляют научную и практическую ценность исследования и разработка нового эластомерного нанокompозита для высокоэффективной технологии восстановления, обеспечивающей увеличение послеремонтного ресурса корпусных деталей, повышение надежности и снижение затрат на ремонт сельскохозяйственной техники.

Цель исследования – провести фрактальный анализ структуры эластомерных нанокompозитов и на его основе обосновать перспективность использования углеродных нанотрубок для улучшения механических свойств эластомеров.

Методика исследований. При изучении механических свойств исследовали три состава нанокompозита: состав № 1: эластомер Ф-40С – 100 масс. ч., УНТ – 0,075 масс. ч.; состав № 2: эла-



стомер Ф-40С – 100 масс. ч., УНТ – 0,100 масс. ч.; состав № 3: эластомер Ф-40С – 100 масс. ч., УНТ – 0,125 масс. ч.

В качестве наполнителя использовали УНТ марки «Таунит-М» [6].

Оценку механических свойств нанокompозита эластомера Ф-40С, наполненного УНТ, проводили по прочности σ_p и относительному удлинению ε_p образцов [3].

В качестве образцов использовали пленки нанокompозита прямоугольной формы, размерами 50'10'0,15 мм при расчетной длине 30 мм. Испытания образцов проводили с помощью разрывной машины марки ИР 5082-50.

Прочность пленок σ_p определяли, используя формулу [1];

$$\sigma_p = \frac{F_p}{A_n},$$

где F_p – разрушающая нагрузка, Н; A_n – площадь поперечного сечения пленки, мм².

Относительное удлинение пленок ε_p рассчитывали, используя формулу

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta l_0}{l_0},$$

где l_0 – начальная расчетная длина пленки, мм; Δl_0 – изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм.

Результаты исследований. В современной теории усиления полимерных нанокompозитов от наполнения наночастицами используют три вида моделей: традиционную микромеханическую, перколяционную и фрактальную. В отличие от микромеханической модели, в перколяционной и фрактальной моделях в формулах для расчета модуля упругости композита не учитывается модуль упругости наполнителя. В соответствии с перколяционной и фрактальной моделями, благодаря наночастицам наполнителя, видоизменяется и фиксируется структура полимерной матрицы.

В работе Г. В. Козлова показано, что основной причиной усиления полимерных нанокompозитов, наполненных УНТ, является образование межфазных областей модуль упругости которых меньше аналогичного параметра УНТ, но значительно больше модуля упругости матричного полимера.

Степень усиления нанокompозита, наполненного УНТ можно определить по формуле [4]

$$\frac{E_k}{E_n} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (1)$$

где E_k и E_n – модули упругости композита и полимерной матрицы; φ_n и φ_{mf} – объемные относительные доли наночастиц наполнителя и межфазных областей, соответственно.

Формула для расчета степени усиления нанокompозитов, с учетом молекулярной подвижности полимерных цепей имеет вид

$$\frac{E_k}{E_n} = 1 + 0,32W^{1/2} \ell_{cm}, \quad (2)$$

где W – массовое содержание наночастиц наполнителя, %; ℓ_{cm} – длина статистического сегмента полимерной матрицы, нм.

После преобразования формула (2) получила вид

$$\ell_{cm} = \frac{\left(\frac{E_k}{E_n} - 1 \right)}{0,32\sqrt{W_c}}. \quad (3)$$

В рамках фрактального анализа появление межфазного слоя в нанокompозите обусловлено взаимодействием двух фрактальных объектов: эластомера и поверхности частицы наполнителя [2]. Взаимное проникновение фрактальных объектов определяет толщину межфазного слоя ℓ_{mf} . В виду того, что модуль упругости наполнителя многократно превышает аналогичный параметр матрицы, подобное взаимодействие проявляется во внедрении наполнителя в полимерную матрицу на расстояние $\ell = \ell_{mf}$.



Толщину межфазного слоя при проведении фрактального анализа структуры эластомерных нанокомпозитов определяли по формуле [2]

$$\ell_{mf} \approx a \left(\frac{r_n}{a} \right)^{\frac{2(d-d_s)}{d}},$$

где a – нижний линейный масштаб фрактального поведения, который для полимеров принимают равным длине статистического сегмента $\ell_{ст}$, r_n – радиус наночастицы наполнителя, для УНТ $r_n = 15$ нм; d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал, $d = 3$; d_s – фрактальная размерность (шероховатость) поверхности наночастиц наполнителя, для УНТ $d_s = 2$.

Далее построив систему из двух уравнений, используя результаты исследования деформационных свойств нанокомпозита, определили статистическую гибкость полимерной цепи

$$\begin{cases} \lambda_p = C_\infty^{D_u - 1} \\ C_\infty^{D_u} = \frac{2}{\varphi_{кл} + \varphi_n + \varphi_{mf}}, \end{cases} \quad (5)$$

где λ_p – предельная степень вытяжки нанокомпозита; D_u – фрактальная размерность участка полимерной цепи его фиксации кластерами; C_∞ – статистическая гибкость полимерной цепи; $\varphi_{кл}$ – объёмная доля узлов (кластеров) сетки физических зацеплений (узел сетки – контакт двух сегментов с замороженной молекулярной подвижностью).

Величину $\varphi_{кл}$ определили из зависимости

$$\varphi_{кл}^{np} = \varphi_{кл} (1 - \varphi_n) \rightarrow \varphi_{кл} = \frac{\varphi_{кл}^{np}}{1 - \varphi_n}.$$

где $\varphi_{кл}^{np}$ – приведенное значение объёмной доли кластеров.

Для расчёта $\varphi_{кл}^{np}$ использовали уравнение

$$T_c = 20 - 262\varphi_{кл}^{np}.$$

Значения величины $C_\infty^{D_u}$ определяли при разном φ_n по формуле

$$C_\infty^{D_u} = \frac{2}{\varphi_{кл} + \varphi_n + \varphi_{mf}}.$$

Преобразовали верхнее уравнение (4) к виду

$$C_\infty = \frac{C_\infty^{D_u}}{\lambda_p},$$

Затем рассчитали величину D_u

$$D_u = \frac{\ln(\lambda_p C_\infty)}{\ln C_\infty^{D_u}}.$$

Далее рассчитали фрактальную размерность структуры нанокомпозита d_f , используя зависимость

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (5)$$

После преобразования (5) получили выражение

$$d_f = \left(C_\infty - \frac{4}{3} \right) \times (9 - 3d_f). \quad (6)$$

Фактор ориентации нанотрубок η определили из зависимости

$$\varphi_{mf} = 1,09\eta.$$



Размерность каркаса нанотрубок D_k определили, используя зависимость

$$\eta = 0,506(D_k - 2).$$

В таблице представлены результаты фрактального анализа структуры эластомерных нанокомпозигов составов № 1...№ 3.

Чем больше фактор ориентации нанотрубок η , а также размерность каркаса D_k , тем больше ориентация нанотрубок и выше прочность и модуль упругости нанокомпозита. Поэтому наиболее высокие механические свойства имеет нанокомпозит с содержанием УНТ $W_c = 0,1$ масс.ч. (см. таблицу).

Структурные и молекулярные характеристики структуры эластомерного нанокомпозита

№	W/ϕ	l , нм	l , нм	ϕ	ϕ	C	D	d	η	D
1	0,05/0,015	1,68	4,58	0,023	0,201	2,99	1,9436	2,4976	0,021	2,04
2	0,1/0,03	5,83	6,9	0,08	0,204	2,06	1,1818	2,05	0,073	2,14
3	0,15/0,045	1,45	4,36	0,067	0,207	2,09	2,49	2,082	0,061	2,12

Ниже приведены результаты экспериментальных исследований механических свойств эластомерных нанокомпозитов [3], подтверждающих результаты фрактального анализа.

Образцы из эластомера Ф-40С обладают прочностью $\sigma_p = 21,23$ МПа (рис. 1). Наполнение материала УНТ приводит к увеличению прочности образцов. Нанокомпозит с содержанием УНТ $K = 0,075$ масс. ч., по сравнению с полимерной матрицей, обладает более высокой прочностью на 18 % и достигает значения $\sigma_p = 25,02$ МПа.

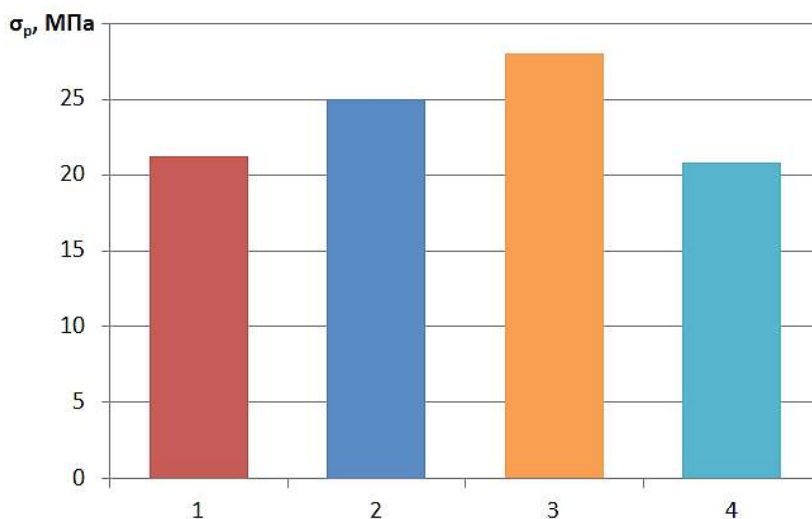


Рис. 1. Зависимость прочности пленок σ_p от концентрации УНТ K в эластомерном нанокомпозите: 1 – ненаполненный эластомер Ф-40С; 2 – состав № 1; 3 – состав № 2; 4 – состав № 3 [3]

Нанокомпозит с содержанием УНТ $K = 0,1$ масс. ч., по сравнению с полимерной матрицей, обладает более высокой прочностью на 32 % и достигает значения $\sigma_p = 28,05$ МПа. В отличие от нанокомпозита с содержанием УНТ $K = 0,075$ масс. ч., увеличение прочности составило 12 %.

Дальнейшее увеличение содержания УНТ приводит к уменьшению прочности. При содержании УНТ $K = 0,125$ масс. ч. сравнительно с полимерной матрицей, нанокомпозитами с содержанием УНТ $K = 0,075$ масс. ч. и $K = 0,1$ масс. ч. снижение прочности составило 2; 20 и 35 % соответственно. Снижение прочности нанокомпозита можно объяснить агрегированием УНТ.

Образцы из полимерной матрицы показали деформацию $\epsilon_p = 133$ % (рис. 2.). Наполнение материала УНТ приводит к увеличению деформации образцов. Нанокомпозит с содержанием УНТ $K = 0,075$ масс. ч., по сравнению с полимерной матрицей, обладает более высокой в 1,21 раза деформацией и достигает значения $\epsilon_p = 161$ %. Нанокомпозит с содержанием УНТ $K = 0,1$ масс. ч., по сравнению с полимерной матрицей, обладает более высокой деформацией в 1,66 раза и достигает значения $\epsilon_p = 221$ %. В отличие от нанокомпозита с содержанием УНТ $K = 0,075$ масс. ч., деформация увеличилась в 1,37 раза. Если в микрокомпозитах с увеличением содержания наполнителя деформация микрокомпозита однозначно уменьшается, то в нанокомпозите, наполненном УНТ наблюдается увеличение деформации.



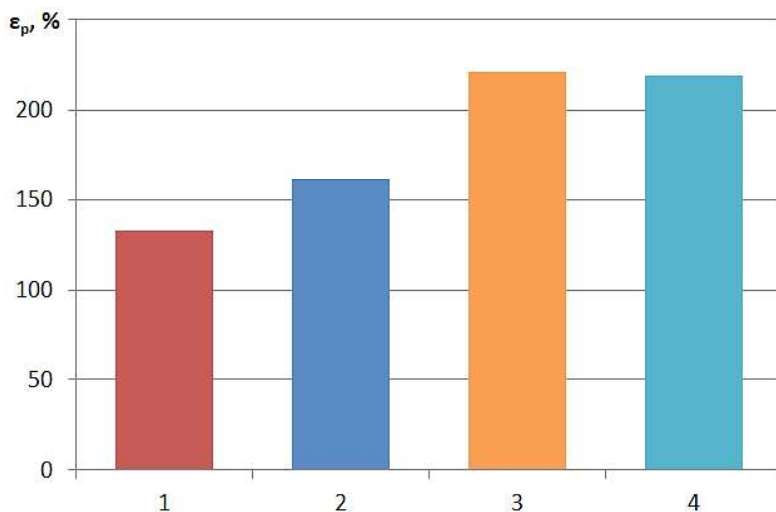


Рис. 2. Зависимость деформации пленок ϵ_p от концентрации УНТ К в эластомерном нанокompозите: 1 – ненаполненный эластомер Ф-40С; 2 – состав № 1; 3 – состав № 2; 4 – состав № 3 [3]

Дисперсные наночастицы, органоглины с одной стороны, и УНТ с другой, имеют различную поверхность. Последние имеют гладкую на атомарном уровне поверхность. По этой причине макромолекулы полимерной матрицы растягиваются на поверхности УНТ, что приводит к образованию плотноупакованного межфазного слоя «полимерная матрица-УНТ». Такие плотноупакованные межфазные слои изменяют молекулярные и структурные характеристики, приводят к увеличению молекулярной подвижности и, соответственно деформации нанокompозита.

Дальнейшее увеличение содержания УНТ приводит к уменьшению деформации. При содержании УНТ $K = 0,125$ масс. ч. деформация уменьшается до значения $\epsilon_p = 219$ %. По сравнению с максимальным значением деформация образцов уменьшилась на 2 %. Уменьшение деформации нанокompозита можно объяснить агрегированием УНТ.

Заключение. Проведен фрактальный анализ структуры эластомерных нанокompозитов, который показал перспективность использования УНТ в качестве наполнителя эластомеров, обеспечивающего повышение механических свойств. Наиболее высокие механические свойства достигаются при содержании УНТ $\varphi_n = 0,03$. В сравнении с матрицей, нанокompозит имеет более высокие эксплуатационные свойства: прочность увеличилась на 32 %, деформации – в 1,66 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляев Н.М. Сопrotивление материалов. М.: Наука, 1976. 607с.
2. Заиков Г.Е., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений / Ин-т биохим. физики им. Н. М Эмануэля РАН. М.: Наука, 2009. 278 с.
3. Киба М.Р. Восстановление посадочных отверстий в корпусных деталях сельскохозяйственной техники нанокompозитом на основе эластомера Ф-40: дис. ... канд. техн. наук. Мичуринск, 2020. 174 с.
4. Киба М.Р., Ли Р.И., Мельников А.Ю., Псарев Д.Н. Перспективный полимерный нанокompозит для восстановления изношенных корпусных деталей автомобилей // Наука в Центральной России. 2021. № 3 (51). С. 87-95.
5. Козлов Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитов // Успехи физических наук. 2015. Т. 185. № 1. С. 35-64.
6. <http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit>.

REFERENCES

1. Belyaev N.M. Strength of materials. Moscow, 1976. 607p.
2. Zaikov G.E., Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Polymer nanocomposites: variety of structural forms and applications / Institute of Biochem. physics them. N. M Emanuel RAS. Moscow, 2009. 278 p.
3. Kiba M.R. Restoration of mounting holes in body parts of agricultural machinery with a nanocomposite based on F-40 elastomer. Michurinsk, 2020. 174 p.
4. Kiba M.R., Li R.I., Melnikov A.Yu., Psarev D.N. A promising polymer nanocomposite for the restoration of worn-out car body parts. *Science in Central Russia*. 2021; 3 (51): 87-95.
5. Kozlov G.V. Structure and properties of particulate-filled polymer nanocomposites. *Advances in the physical sciences*. 2015; 185; 1: 35-64.
6. <http://www.nanotc.ru/producrions/87-cnm-taunit>.

Статья поступила в редакцию 11.04.2023; одобрена после рецензирования 15.05.2023; принята к публикации 30.05.2023.
The article was submitted 11.04.2023; approved after reviewing 15.05.2023; accepted for publication 30.05.2023.