Мохирева К.А., Свистков А.Л., Шадрин В.В., Соколов А.К., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю. Механическое поведение полиуретановых композитов с наноразмерными наполнителями // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2023. – № 2. С. 133–141. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.2.13

Mokhireva K.A., Svistkov A.L.,. Shadrin V.V, Sokolov A.K., Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu. Mechanical behavior of polyurethane composites with nanosized fillers. *PNRPU Mechanics Bulletin,* 2023, no. 2, pp. 133-141. DOI: 10.15593/perm.mech/2023.2.13

пермский политех

ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА
№ 2, 2023
PNRPU MECHANICS BULLETIN
https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2023.2.13
УДК 539.3: 539.4

МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

К.А. Мохирева[1,2], А.Л. Свистков[1], В.В. Шадрин[1], А.К. Соколов[1], А.П. Возняковский[3], А.Ю. Неверовская[3]

[1]Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН, Пермь, Россия
[2]Пермский государственный университет, Пермь, Россия
[3]Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. академика С.В. Лебедева, Санкт-Петербург, Россия

О СТАТЬЕ

Получена: 30 ноября 2022 г.
Одобрена: 20 марта 2023 г.
Принята к публикации: 30 апреля 2023 г.

Ключевые слова:

сегментированный полиуретан, малослойный графен, алмазная шихта (детонационные алмазы), многослойный углеродные трубки, малая доля наполнения, одноосные механические испытания, эксперименты на раздир, численные расчеты.

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты работ по исследованию структуры и свойств эластомерных нанокомпозитов на основе полиуретана. Данный материал интересен тем, что он сам имеет неоднородное строение. Поэтому ненаполненный материал можно рассматривать как нанокомпозит со сложным механическим поведением. Кроме того, были исследованы полиуретаны, наполненные углеродными частицами различной морфологии: 1) малослойный графен; 2) многослойные углеродные нанотрубки; 3) алмазная шихта (детонационные наноалмазы). Содержание наполнителя в композитах составляло 0,5 и 4 массовых частей (м. ч. на 100 массовых частей матрицы).

Анализ механического поведения рассматриваемых материалов проводился по результатам классических одноосных испытаний до разрыва и циклических экспериментов с возрастающими амплитудами деформирования. Согласно полученным данным было установлено, что даже небольшое введение наполнителя в полиуретановую матрицу приводит к существенному изменению механических свойств. Во-первых, во всех случаях происходит уменьшение жесткости материала. Во-вторых, значительно возрастают разрывные деформации материалов с наполнителем (почти во всех случаях) по сравнению с полиуретаном без наполнителя.

Для понимания особенностей механизма разрушения материалов проводился цикл испытаний на раздир. Установлено, что в материале без наполнителя макроразрыв незначительно увеличивает свой размер до момента разрушения. В материалах с нанонаполнителями значительно дольше шел рост макроразрывов и на значительно большую величину происходило их прорастание.

Были проведены численные расчеты для объяснения эффекта уменьшения жесткости полиуретана и замедления роста макроразрыва при введении в него наполнителя. Выдвигалась гипотеза, что около поверхности частиц образуется мягкий межфазный слой. В рамках предложенной нами конечно-элементной модели удалось также объяснить рост разрывных деформаций для наполненных полиуретановых систем.

© ПНИПУ

© **Мохирева Ксения Александровна** – м.н.с., e-mail: lyadovaka@icmm.ru, ID: 0000-0003-3135-2538.
Свистков Александр Львович – д.ф.-м.н., зав. лаб., e-mail: svistkov@icmm.ru, ID: 0000-0002-4754-5214.
Шадрин Владимир Васильевич – вед. инж., e-mail: shadrin@icmm.ru, ID: 0000-0002-5039-5966.
Соколов Александр Константинович – вед. инж., e-mail: aleksandr_sokol@mail.ru, ID: 0000-0001-7684-0557.
Возняковский Александр Петрович – д.х.н., e-mail: voznap@mail.ru, ID: 0000-0002-5979-3661.
Неверовская Анна Юрьевна – к.х.н., с.н.с., e-mail: anna-neverovskaya@yandex.ru, ID: 0000-0001-7813-666X.

Kseniia A. Mokhireva – Junior Researcher, e-mail: lyadovaka@icmm.ru, ID: 0000-0003-3135-2538.
Alexander L. Svistkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of Laboratory, e-mail: svistkov@icmm.ru, ID: 0000-0002-4754-5214.
Vladimir V. Shadrin – Leading Engineer, e-mail: shadrin@icmm.ru, ID: 0000-0002-5039-5966.
Alexander K. Sokolov – Leading Engineer, e-mail: aleksandr_sokol@mail.ru, ID: 0000-0001-7684-0557.
Alexandr P. Voznyakovskii – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department, e-mail: voznap@mail.ru, ID: 0000-0002-5979-3661.
Anna Yu. Neverovskaya – CSc in Chemical Sciences, Senior Researcher, e-mail: anna-neverovskaya@yandex.ru, ID: 0000-0001-7813-666X.

Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYURETHANE COMPOSITES WITH NANOSIZED FILLERS

K.A. Mokhireva[1,2], A.L. Svistkov[2], V.V. Shadrin[1], A.K. Sokolov[1], A.P. Voznyakovskii[3], A.Yu. Neverovskaya[3]

[1]Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russian Federation
[2]Perm State University, Perm, Russian Federation
[3]S.V. Lebedev Synthetic Rubber Research Institute, Saint Petersburg, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 30 November 2022
Approved: 20 March 2023
Accepted for publication:
30 April 2023

Keywords:

segmented polyurethane, low-layered graphene, diamond charge (detonation nanodiamonds), multiwalled carbon nanotubes, low filler content, uniaxial mechanical tests, tear experiments, numerical calculations.

ABSTRACT

This paper reports the results of a study on the structure and properties of elastomeric nanocomposites based on polyurethane, which is of special interest due to its heterogeneous structure. So, the unfilled polyurethane also can be considered as a nanocomposite with complex mechanical behavior. Our study was performed on unfilled polyurethane and polyurethane filled with carbon particles of various morphologies: 1) few-layer graphene; 2) multi-walled carbon nanotubes; 3) diamond charge (detonation nanodiamonds). The content of filler in composites was 0.5 and 4 phr.

Analysis of the mechanical behavior of the materials under consideration was carried out on the basis of the results of classical uniaxial tensile tests and cyclic experiments with increasing amplitude of deformation. The results obtained demonstrated that the incorporation of even a small filler amount in a polyurethane matrix leads to a significant change in the mechanical properties of the material. First of all, the stiffness of the material decreases in all cases. Secondly, the rupture (tensile failure) of the filled material significantly increases (almost in all cases) as compared to the unfilled polyurethane. The true stresses in some materials also increase at the time of sample's rupture.

A series of tearing tests were performed to gain a deep insight into the peculiarities of the failure mechanisms of materials. It was established that an increase in the macro-fracture of the unfilled material (until its rupture) is insignificant. In the materials reinforced with nanofillers, the growth of macrofractures takes a longer time, and they propagate to a much greater extent.

Numerical calculations were carried out to give an explanation for the reduction in the polyurethane stiffness and the macrofracture growth retardation when the filler is added to polyurethane. It was hypothesized that a soft interfacial layer is formed near the particle surface. Furthermore, the finite element model proposed here can be used to explain the growth of deformations at the moment of rupture for filled polyurethane systems.

© PNRPU

Введение

На сегодняшний день полимерные материалы пользуются огромным спросом во всех отраслях промышленности, а композиты на их основе являются одними из самых востребованных конструкционных материалов. Из всего многообразия полимерных композитов можно выделить класс материалов на основе эластомерных матриц, обладающих высокоэластичными свойствами. Работа с ненаполненными эластомерами, как правило, не представляет особого интереса и давно является технологически выверенным процессом. Комплексные исследования ведутся с вязкоупругими композитами, наполненными частицами различной природы и морфологии. Это позволяет получать новые материалы с требуемыми улучшенными свойствами и, как следствие, побуждает изучать особенности поведения наполненных систем, определять механизмы внутреннего взаимодействия их компонент, а также предлагать усовершенствованные математические модели.

Важно отметить, что в литературе представлено значительное число публикаций по исследованию механических свойств нанокомпозитов с каучуковыми матрицами, а в последние годы уделяется особое внимание изучению поведения в условиях сложного нагружения [1–8]. Также на базе полученных результатов предлагается множество математических и конечно-элементных моделей для описания и прогнозирования сложного поведения резиновых материалов [4–10]. Значительно меньше встречается работ по изучению свойств сегментированных полиуретановых систем [11–19] и отмечается меньшее число исследований по численному описанию их поведения [19–21]. Вызвано это, прежде всего, сложной структурой ненаполненных полиуретанов – наличием жестких доменов в мягкой матрице. Жесткие участки цепи композита группируются и формируют домены, которые распределены в непрерывной фазе, образованной гибкими участками цепи. Таким образом, ненаполненный полиуретан можно считать неоднородно-сегментированным (композитным) материалом. Интерес к созданию композитов на базе неоднородных матриц появился значительно позднее, но ввиду получаемых результатов полиуретановые композиты достаточно перспективны. Добавим, что с введением любого типа наполнителя механические [11–19; 21], физические [14–16] и термические [12–15; 16;

18] свойства полиуретановых матриц можно изменять даже при малой доле содержания частиц. Однако размер частиц и их агрегатов, форма, строение, активность поверхности и степень дисперсности в системе существенно определяют получаемые свойства. Кроме этого, как отмечается в [16; 21], также большое влияние на получаемые результаты будет оказывать строение полиуретановой матрицы – количество и плотность жестких доменов в мягкой среде.

Целью данной работы было изучить влияние введения малой доли (0,5 и 4 массовых частей на 100 м. ч. матрицы) углеродных наполнителей на механические свойства литьевого уретанового эластомера. И, как следствие, предложить модель, способную охарактеризовать макроповедение композитов.

1. Материалы

В качестве матрицы исследуемых композитов был выбран форполимер СКУ-ППЛ-2102 – это продукт взаимодействия полиоксипропиленгликоля (лапрол) молярной массы около 2000 с 2,4-толуилендиизоцианатом. Соотношение NCO/OH составляло 4,2. Отверждение происходило по изоцианатным группам диамином.

Наполнителями в системе выступали частицы углерода различных аллотропных модификаций – графен, нанотрубки и наноалмазы. Используемый малослойный графен был получен из биополимера путем карбонизации в условиях высокотемпературного распространяющегося синтеза (СВС-метод) [22; 23]. В качестве прекурсора использовали микрокристаллическую целлюлозу. Согласно результатам исследований частица может включать в свое строение до пяти графеновых слоев, а ее линейные размеры варьируются в пределах от 10 до 30 мкм. Важно также отметить, что частицы малослойного графена не являются плоскими, а имеют объемную «чешуйчатую» структуру [22].

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) были предоставлены Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Углеродная нанотрубка является аллотропной модификацией углерода и представляет собой полую цилиндрическую структуру диаметром от 3 до 20 нанометров и длиной от одного до нескольких микрометров. В состав МУНТ входит несколько свёрнутых в трубку графеновых плоскостей. Стоит отметить, что до введения наполнителя в матрицу нанотрубки сильно агрегируют. Поэтому наполнитель проходил дополнительную очистку перед тем, как его добавили в матрицу. Исходные МУНТ содержали примеси аморфного углерода и примеси металлов-катализаторов. Очистка проходила в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), когда при совместном действии температур и агрессивной окислительной среды примеси углерода переходят в газовую фазу и удаляются из зоны реакции, а примеси металлов переходят в водорастворимую форму и могут быть отмыты водой.

Алмазная шихта – это первичный углеродный материал, получаемый при детонации мощных взрывчатых веществ в условиях отрицательного кислородного баланса [24]. Шихта представляет собой физически неразделимые агрегаты sp3 и sp2 углеродных структур, которые могут быть представлены как сфероиды вращения [25]. Разбивать агломераты алмазной шихты до отдельных частиц – денотационных наноалмазов (ДНА) – не удается, но перед введением в форполимер дополнительно проводилась ультразвуковая обработка суспензии ДНА для улучшения дисперсности агломератов частиц в матрице.

2. Экспериментальные исследования

Для анализа механических характеристик исследуемых материалов были проведены испытания по одноосному растяжению образцов с постоянной скоростью движения захватов (рис. 1).

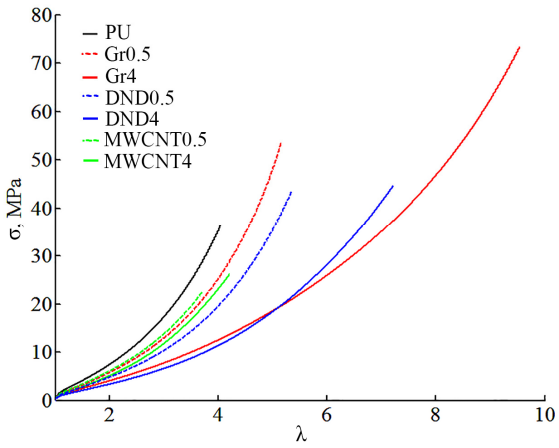


Рис. 1. Представительные кривые одноосного растяжения уретановых эластомеров: PU – без наполнителя и с наполнителем (в количестве 0,5 и 4 м.ч. соответственно): MWCNT0.5 и MWCNT4 – многослойные нанотрубки, Gr0.5 и Gr4 – малослойный графен; DND0.5 и DND4 – алмазная шихта. Скорость нагружения 0,25 мин$^{-1}$; σ – истинные напряжения; λ – кратность удлинения

Fig. 1. Representative curves of uniaxial tension of urethane elastomers: PU – without filler and with filler (0.5 and 4 phr, respectively): MWCNT 0.5 and MWCNT 4 – multiwalled carbon nanotubes, Gr0.5 and Gr4 – few-layer graphene; DND0.5 and DND4 – diamond charge. Loading rate is 0.25 min^{-1}; σ – true stress; λ – strain ratio

Можно отметить несколько важных особенностей поведения рассматриваемых материалов. Классическая теория композитных материалов говорит о том, что введение твердого наполнителя в мягкий материал должно приводить к повышению жесткости материала. В наших экспериментах для всех исследуемых наполнителей была обнаружена противоположная тенден-

ция. Все осуществленные механические эксперименты показали уменьшение жесткости, а при более высоком содержании наполнителя понижение жесткости происходило еще сильнее. Но при этом установлено, что введение наполнителей существенно увеличивает разрывные деформации и истинные напряжения в момент разрыва во всех случаях, за исключением композитов с нанотрубками. Так, среднее значение кратностей удлинения в момент разрыва образца увеличивается в 2,4 раза в материале с графеновым наполнителем (4 м. ч.) по сравнению с полиуретаном без наполнителя. Если рассматривать условные напряжения в момент разрыва, то они сравнимы по своей величине для образцов полиуретана без наполнителя и материала с графеновыми частицами.

С целью изучения вязкоупругих свойств полученных полиуретановых материалов дополнительно проводились эксперименты с возрастающими циклами деформирования и продолжительными остановками перед сменой движения захватов (рис. 2). Временные остановки (в нашем случае на 10 мин) были заданы, чтобы наблюдать релаксацию напряжений (при максимальной деформации на данном цикле) и ползучесть материала после разгрузки. В результате подобных экспериментов можно отслеживать рост размягчения материала при деформировании и рост диссипативных потерь при разных кратностях удлинений образца.

На рис. 2 представлены циклические кривые нагружения не для всех исследуемых материалов, а только для наиболее интересных случаев – ненаполненный полиуретан и наполненный графеновыми частицами в разной концентрации.

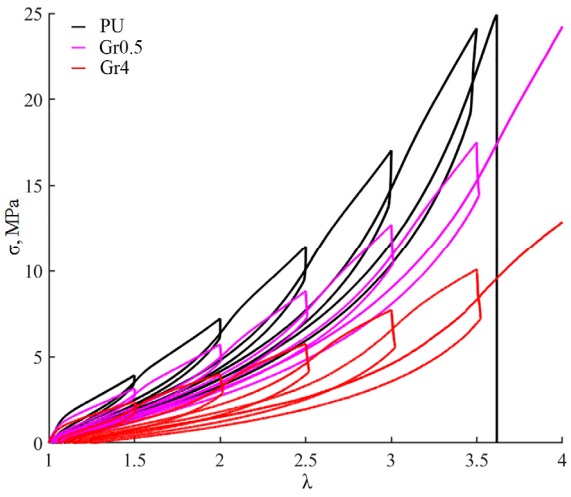


Рис. 2. Кривые циклического деформирования материалов: без наполнителя (PU) и с графеновым наполнителем в количестве 0,5 и 4 м.ч. (Gr0.5 и Gr4). Скорость нагружения 0,25 мин$^{-1}$. Временные остановки на каждом цикле составляли 10 мин; σ – истинные напряжения; λ – кратность удлинения

Fig. 2. Curves of cyclic deformation of materials: without filler (PU) and with graphene-filler in the amount of 0.5 and 4 phr (Gr0.5 and Gr4). Loading rate is 0.25 min^{-1}. Time-delays on each cycle is 10 min; σ – true stress; λ – strain ratio

Во всех случаях хорошо выражен эффект размягчения материала. Видно, что при повторном деформировании материала на каждом цикле диссипативная составляющая тензора напряжений принимает малое значение. В то время как на участках первоначального нагружения она имеет большую величину. Особенно это заметно в материале без наполнителя на всех циклах нагружения, что, вероятнее всего, связано с перестройками в жестких доменах материала.

Чтобы получить более детальную информацию об особенностях разрушения материалов, проведен цикл исследований образцов на раздир. Образцы представляли собой полосы материала с толщиной в пределах от 1,91 до 2 мм, шириной в пределах от 5,82 до 6,4 мм и с надрезом глубиной в 1 мм. Движение макроразрыва фиксировалось видеокамерой, и специальная программа синхронизировала видеокадры фильма с кратностями удлинений материала. На рис. 3 показаны особенности изменения геометрии центральных частей образцов при движении макроразрывов для материалов без наполнителя и наполненных частицами в количестве 4 м. ч. на 100 м. ч. полиуретана.

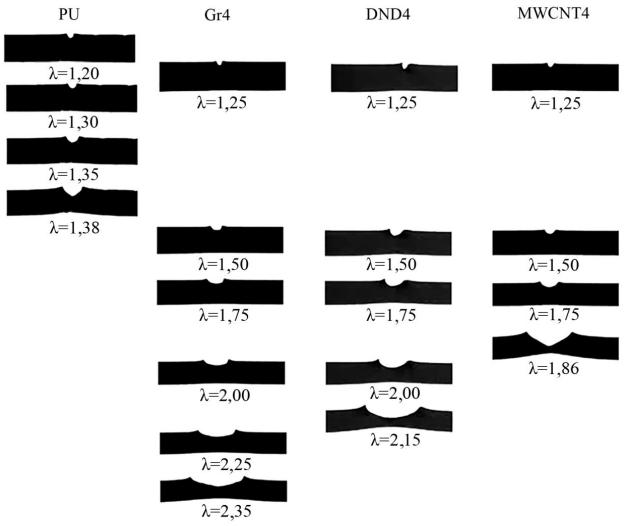


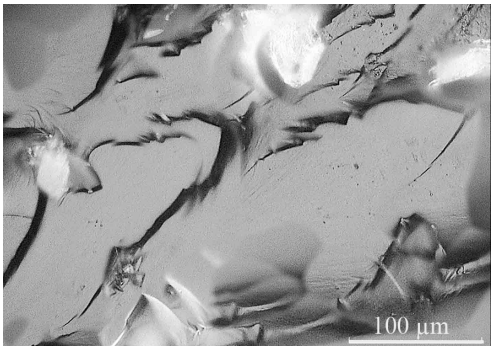
Рис. 3. Геометрия образцов в экспериментах на раздир. PU – полиуретан без наполнителя и наполненный частицами (4 м.ч.): Gr4 – малослойного графена; DND4 – алмазной шихты; MWCNT4 – многослойных нанотрубок; λ – кратность удлинения

Fig. 3. Geometry of samples in tearing experiments. PU – polyurethane without filler and filled with particles (4 phr): Gr4 – few-layer graphene; DND4 – diamond charge; MWCNT4 – multiwalled nanotubes; λ – strain ratio

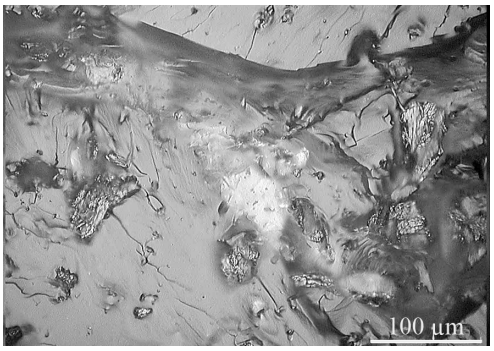
Движение захватов осуществлялась с одинаковой во всех экспериментах скоростью 0,25 мин$^{-1}$. Последнее изображение для каждого материала соответствует мгновению перед разрывом образца. Установлено, что на стадии медленного роста в материале без наполнителя макроразрыв незначительно увеличивает свой размер. Затем наступает стадия быстрого роста, и образец мгновенно разделяется на части. Иное поведение видно

в материалах, содержащих наполнитель. В материалах с наполнителями значительно дольше происходил рост макроразрывов и прорастание их на медленной стадии увеличивалось на значительно большую величину. Особенно далеко распространялся макроразрыв на медленной стадии в полиуретане с нанотрубками.

Более детальная информация о росте макроразрывов в исследуемых материалах получена с помощью оптической микроскопии. Пример сравнения типичных рельефов для ненаполненного полиуретана и композита, наполненного графеном в количестве 4 м. ч., приведен на рис. 4.



a



b

Рис. 4. Изображения поверхностей разрыва образцов материалов: *a* – без наполнителя; *b* – с малослойным графеном (4 м.ч.) на стадии медленного роста макроразрыва

Fig. 4. Images of rupture surfaces of materials specimens: *a* – without filler; *b* – with few-layer graphene (4 phr) at the slow stage of macrofracture growth

В полиуретане без наполнителя в области медленного роста макроразрыва много ровных гладких поверхностей, чередующиеся с небольшими ступенчатыми ветвлениями, разбегающимися в ширину. Это свидетельствует о том, что затраты на формирование поверхности при движении макроразрыва не будут большими. Существенно иной картина получается при наличии в рецептуре наполнителя. Рельеф становится сложным с многочисленными перепадами высот. При этом перепады имеют большие размеры и крутые склоны. Кроме того, присутствуют углубления или выпуклости, причиной возникновения которых является присутствие наполнителя. Движение макроразрыва требует более высоких затрат энергии. Связано это с тем, что площадь поверхности макроразрыва больше, и движение идет с многочисленными отклонениями от основного направления роста разрыва.

3. Численное моделирование

Проведен ряд численных экспериментов для объяснения эффекта уменьшения жесткости полиуретана и замедления роста макроразрыва при введении в него наполнителя. Наиболее удачной стала следующая гипотеза, что около поверхности наполнителя имеет место сильное размягчение материала. Размягченная область в материале может возникнуть в результате частичного отсутствия сформированных жестких доменов, разрывов перегруженных полимерных цепей и уменьшения количества топологических узлов при разрыве цепей. Возможно, что на стадии изготовления материала около поверхности наполнителя не формируются жесткие домены. Осуществлялась проверка с помощью вычислительного моделирования правдоподобности этого предположения.

Отметим, что ключевую роль в формировании макросвойств композитов в условиях одноосного нагружения играют парные взаимодействия между частицами наполнителя [26]. Такие взаимодействия удобно рассматривать на цепочке, состоящей из расчетных фрагментов, представленных на рис. 5. Поэтому решалась двумерная осесимметричная задача, где ось Y (граница 1) – ось симметрии. На границе 2 запрещены перемещения вдоль оси Y и разрешены вдоль оси X. Структурный фрагмент подвергался одноосному нагружению в виде перемещения вдоль вертикальной оси. Длина фрагмента была достаточно большой, чтобы правая граница не влияла на напряженно-деформированное состояние вблизи включения. Размер включения задавался радиусом R, а расстояние между частицами наполнителя задавалось через δ.

При осуществлении вычислений матрица вокруг включения рассматривалась как изотропный несжимаемый гиперупругий материал. Для задания ее свойств был использован неогуков потенциал, и объемная плотность упругой энергии определялась следующим образом:

$$\omega = E_m\left(\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2-3\right)/6,$$

где E_m – начальный модуль матрицы, λ_i – кратность удлинений. Включение рассматривалось как абсолютно жесткое тело с модулем $1000\,E_m$, толщина размягченного слоя составляла $0{,}2\,R$, а его начальный модуль составлял $0{,}1\,E_m$.

Наличие размягченного слоя, соизмеримого с размерами частиц, позволяет объяснить размягчение материала с введением наполнителя. Однако в экспериментах также наблюдается рост разрывных деформаций, который можно объяснить формированием высоко-

прочных тяжей между соседствующими частицами наполнителя. Тяжи представляют собой ориентированные в направлении действия нагрузки полимерные цепочки матрицы. Об их формировании в структуре материала можно говорить согласно рис. 6. Образовавшиеся между частицами графена высокопрочные волокна сшивают берега макроразрыва и тормозят его движение (рис. 6, *b*).

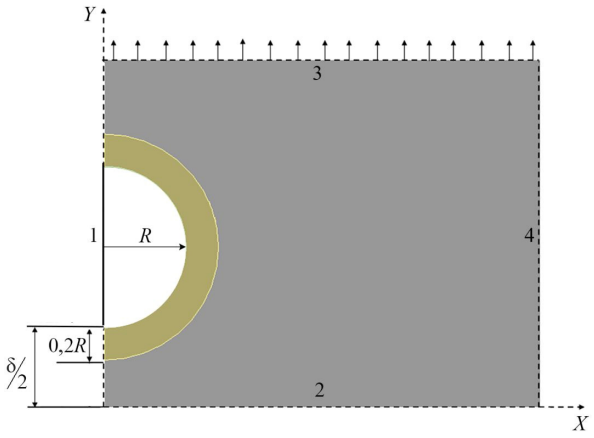


Рис. 5. Схематическое изображение расчетного фрагмента материала с включением и размягченным слоем вокруг и граничных условий задачи

Fig. 5. Schematic representation of the computational fragment of the material with the inclusion and softened layer around and boundary conditions of the problem



a



b

Рис. 6. Изображение вершин трещины в нагруженных (λ=1,27) образцах материалов: *a* – без наполнителя; *b* – наполненный графеном (4 м. ч.)

Fig. 6. Image of crack tips in loaded (λ=1.27) samples of materials: *a* – without filler; *b* – filled with graphene (4 phr)

Ранее нами предлагался прочностной критерий [27; 28] способный объяснить такую особенность разрушения эластомерных композитов. Известно, что в макроскопических образцах имеются дефекты, которые приводят к появлению и росту макроразрыва, и поэтому необходимо задать макроскопический критерий прочности, учитывающий дефектность материала. При равенстве единиц предложенной нами функции – структурного критерия прочности [27; 28] – должен появиться разрыв в данной точке. Подход был опробован при решении задачи моделирования возникновения тяжей (высокопрочных волокон), сшивающих берега макроразрыва [28]. Результаты вычислительного эксперимента для полиуретана с частицей наполнителя, окруженной мягким межфазным слоем, показаны на рис. 7. Видно, что возможно появление тяжей, которые сошьют берега макроразрыва и затормозят его движение. А существование размягченного материала около наполнителя объясняет уменьшение жесткости полиуретана при введении в него наполнителя. Степень жесткости системы будет зависеть от свойств (значения начального модуля) и размера размягченного слоя вокруг частицы наполнителя, а также расстоянии δ между частицами наполнителя. Выдвинутая гипотеза не противоречит результатам вычислительного моделирования.

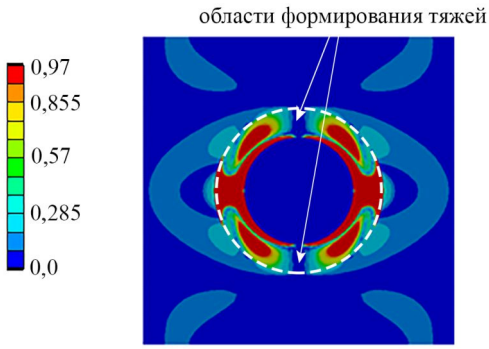


Рис. 7. Распределение функции прочности, которая определяет области возможного появления разрушений в материале. Граница размягченного слоя показана белой пунктирной линией. Участки, где возможно формирование тяжей, которые будут сшивать берега растущего макроразрыва, обозначены белыми стрелками

Fig. 7. The map of distribution of the strength function that determines the areas of possible damage in the material. The boundary of the softened layer is shown as a white dotted line. Areas where it is possible to form strands that will stitch the banks of a growing macrofracture are indicated by white arrows

Заключение

По результатам выполненных исследований композитных материалов на основе полиуретана были сделаны следующие выводы. Даже небольшое (с точки зрения механики композиционных материалов) введение наполнителей приводит к существенному изменению свойств. При этом происходит уменьшение жесткости материала и в большинстве случаев (за исключением материалов с нанотрубками) возрастает удлинение образца в момент разрыва. Возможно также существенное возрастание истинных напряжений в момент разрыва. Наилучший эффект получен при использовании в каче-

стве наполнителя малослойного графена, созданного по СВС-технологии. Следующим по эффекту влияния на свойства идет алмазная шихта. Более низкое влияние многостенных нанотрубок на улучшение разрывных характеристик связано с тем, что их не удалось разбить на полностью независимые отдельные трубки.

Для объяснения особенностей поведения материала с введением наполнителя малой концентрации было сделано предположения, что около поверхности частиц образуется мягкий межфазный слой. Существование размягченного материала около частиц наполнителя может объяснить уменьшение жесткости полиуретана при введении в него наполнителей любой геометрии. Показано, что в рамках используемой модели можно также объяснить появление тяжей, которые сошьют берега макроразрыва и затормозят его движение. Выдвинутая гипотеза согласуется с результатами экспериментов и не противоречит результатам вычислительного моделирования.

Библиографический список

1. Energy dissipation accompanying Mullins effect of nitrile butadiene rubber/carbon black nanocomposites / Z. Li, H. Xu, X. Xia, Y. Song, Q. Zheng // Polymer. – 2019. – Vol. 171. – P. 106–114. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.03.043

2. Control of Mullins stress softening in silicone elastomer composites by rational design of fumed silica fillers / V. Allen, L. Chen, M. Englert, A. Moussaoui, W. Pisula // Composites Science and Technology. – 2021. – Vol. 214. – P. 108955. DOI: 10.1016/j.compscitech.2021.108955

3. Mai T.-T., Morishita Y., Urayama K. Induced anisotropy by Mullins effect in filled elastomers subjected to stretching with various geometries // Polymer. – 2017. – Vol. 126. – P. 29–39. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.08.012

4. Constitutive Models for Rubber XI: Proceedings of the 11th European Conference on Constitutive Models for Rubber (ECCMR 2019) / B. Huneau, J.-B. Le Cam, Y. Marco, E. Verron (eds.). – France, 2019. – 620 p. DOI: 10.1201/9780429324710

5. Efficient modeling of filled rubber assuming stress-induced microscopic restructurization / J. Plagge, A. Ricker, N.H. Kröger, P. Wriggers, M. Klüppel // International Journal of Engineering Science. – 2020. – Vol. 151. – P. 103291. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2020.103291

6. An efficient mode-of-deformation dependent rate-type constitutive relation for multi-modal cyclic loading of elastomers / K. Srikanth, P. Sreejith, K. Arvind, K. Kannan, M. Pandey // International Journal of Plasticity. – 2023. – Vol. 163. – P. 103517. DOI: 10.1016/j.ijplas.2023.103517

7. Fazekas B., Goda T.J. Constitutive modelling of rubbers: Mullins effect, residual strain, time-temperature dependence // International Journal of Mechanical Sciences. – 2021. – Vol. 210. – P. 106735. DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106735

8. Ghoreishy M.H.R., Sourki F.A. Modeling the hyperviscoelastic and stress-softening behaviors of S-SBR/CB-filled rubber compound using a multicomponent model // Mechanics of Time-Dependent Materials. – 2022. – P. 1–24. DOI: 10.1007/s11043-022-09550-3

9. A review of physically based and thermodynamically based constitutive models for soft materials / Y. Xiang, D. Zhong, S. Rudykh, H. Zhou, S. Qu, W. Yang // Journal of Applied. Mechanics. – 2020. – Vol. 87, no. 11. – P. 110801. DOI: 10.1115/1.4047776

10. A hyperelastic-damage model based on the strain invariants / S. Shen, D. Zhong, S. Qu, R. Xiao // Extreme Mechanics Letters. – 2022. – Vol. 52. – P. 101641. DOI: 10.1016/j.eml.2022.101641

11. Nunes R.C.R., Fonseca J.L.C., Pereira M.R. Polymer–filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer // Polymer Testing. – 2000. – Vol. 19, no. 1. – P. 93–103. DOI: 10.1016/s0142-9418(98)00075-0

12. Волкова Е.Р. Композиционные материалы на основе сегментированного полиуретана и микродисперсного минерального наполнителя // Перспективные материалы. – 2013. – № 11. – С. 53–58.

13. Oprea S. Effects of Fillers on Polyurethane Resin-based Polyurethane Elastomeric Bearing Materials for Passive Isolation // Journal of Composite Materials. – 2008. – Vol. 42, no. 25. – P. 2673–2685. DOI: 10.1177/0021998308096329

14. Badamshina E., Estrin Y., Gafurova M. Nanocomposites based on polyurethanes and carbon nanoparticles: preparation, properties and application // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1, no. 22. – P. 6509–6529. DOI: 10.1039/c3ta10204a

15. Vaithylingam R., Ansari M.N.M., Shanks R.A. Recent Advances in Polyurethane-Based Nanocomposites: A Review // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2017. – Vol. 56, no. 14. – P. 1528–1541. DOI: 10.1080/03602559.2017.1280683

16. Somdee P., Ansari M.A., Marossy K. Thermo-mechanical properties of flexible and rigid polyurethane (PU)/Cu composites // Polymer Composites. – 2022. – P. 1–12. DOI: 10.1002/pc.27105

17. Hybrid nanocomposites of elastomeric polyurethane containing halloysite nanotubes and POSS nanoparticles: tensile, hardness, damping and abrasion performance / S.T. Mohamed, S. Tirkes, A.O. Akar, U. Tayfun // Clay Minerals. – 2020. – Vol. 55. – P. 281–292. DOI: 10.1180/clm.2020.38

18. Thermal, Mechanical, and Morphological Characterisations of Graphene Nanoplatelet/Graphene Oxide/High-Hard-Segment Polyurethane Nanocomposite: A Comparative Study / M. Albozahid, H.Z. Naji, Z.K. Alobad, J.K. Wychowaniec, A. Saiani // Polymers. – 2022. – Vol. 14. – P. 4224. DOI: 10.3390/polym14194224

19. Qi H.J., Boyce M.C. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes // Mechanics of Materials. – 2005. – Vol. 37, no. 8. – P. 817–839. DOI: 10.1016/j.mechmat.2004.08.001

20. A visco-hyperelastic model with Mullins effect for polyurethane elastomers combining a phenomenological approach with macromolecular information / B.P. Reis, L.M. Nogueira, D.A. Castello, L.A. Borges // Mechanics of Materials. – 2021. – Vol. 161. – P. 104023. DOI: 10.1016/j.mechmat.2021.104023

21. Pebdani M.H. Study Mullins effect of polyurethane reinforcement with halloysite nanotube by molecular dynamics simulation // Journal of Elastomers and Plastics. – 2022. – Vol. 54, no. 5. – P. 659–675. DOI: 10.1177/00952443211060407

22. Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, no. 4. – P. 657. DOI: 10.3390/nano12040657

23. Structure and paramagnetic properties of graphene nanoplatelets prepared from biopolymers using self-propagating high-

temperature synthesis / A.A. Vozniakovskii, A.P. Voznyakovskii, S.V. Kidalov, V.Yu. Osipov // Journal of Structural Chemistry. – 2020. – Vol. 61, no. 5. – P. 826–834. DOI: 10.1134/S0022476620050200

24. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687–708.

25. Voznyakovskii A.P., Dolmatov V.Yu., Shumilov F.A. The Influence of Detonation Synthesis Conditions on Surface Properties of Detonation Nanodiamonds // Journal of Superhard Materials. – 2014. – Vol. 36, no. 3. – P. 165–170. DOI: 10.3103/S1063457614030034

26. Garishin O.C., Moshev V.V. Damage model of elastic rubber particulate composites // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. – 2002. – Vol. 38, no. 1. – P. 63–69. DOI: 10.1016/S0167-8442(02)00081-2

27. Соколов А.К., Гаришин О.К., Свистков А.Л. Моделирование процесса возникновения тяжей в эластомерных композитах // Вестник ПНИПУ. Механика. – 2019. – № 2. – P. 195–202. DOI: 10.15593/perm.mech/2019.2.16

28. Sokolov A.K., Garishin O.K., Svistkov A.L. Simulation of crack propagation in filled elastomers // Nanoscience and Technology: An International Journal. В печати.

References

1. Li Z., Xu H., Xia X., Song Y., Zheng Q. Energy dissipation accompanying Mullins effect of nitrile butadiene rubber/carbon black nanocomposites, *Polymer*, 2019, vol. 171, pp. 106-114. doi: 10.1016/j.polymer.2019.03.043

2. Allen V., Chen L., Englert M., Moussaoui A., Pisula W. Control of Mullins stress softening in silicone elastomer composites by rational design of fumed silica fillers, *Composites Science and Technology*, 2021, vol. 214, p. 108955. doi: 10.1016/j.compscitech.2021.108955

3. Mai T.-T., Morishita Y., Urayama K. Induced anisotropy by Mullins effect in filled elastomers subjected to stretching with various geometries, *Polymer*, 2017, vol. 126, pp. 29-39.doi: 10.1016/j.polymer.2017.08.012

4. Huneau B., Le Cam J.-B., Marco Y., Verron E. (eds.) Constitutive Models for Rubber XI: Proceedings of the 11th European Conference on Constitutive Models for Rubber (ECCMR 2019). – France, 2019. – 620 p. https://doi.org/10.1201/9780429324710

5. Plagge J., Ricker A., Kröger N.H., Wriggers P., Klüppel M. Efficient modeling of filled rubber assuming stress-induced microscopic restructurization, *International Journal of Engineering Science*, 2020, vol. 151, p. 103291. doi: 10.1016/j.ijengsci.2020.103291

6. Srikanth K., Sreejith P., Arvind K., Kannan K., Pandey M. An efficient mode-of-deformation dependent rate-type constitutive relation for multi-modal cyclic loading of elastomers, *International Journal of Plasticity*, 2023, vol. 163, p. 103517. doi: 10.1016/j.ijplas.2023.103517

7. Fazekas B.; Goda T.J. Constitutive modelling of rubbers: Mullins effect, residual strain, time-temperature dependence, *International Journal of Mechanical Sciences*, 2021, vol. 210, p. 106735. doi: 10.1016/j.ijmecsci.2021.106735

8. Ghoreishy M. H. R., Sourki F. A. Modeling the hyperviscoelastic and stress-softening behaviors of S-SBR/CB-filled rubber compound using a multicomponent model, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2022, p. 1-24. doi: 10.1007/s11043-022-09550-3

9. Xiang Y., Zhong D., Rudykh S., Zhou H., Qu S. Yang W. A review of physically based and thermodynamically based constitutive models for soft materials, *Journal of Applied. Mechanics*, 2020, vol. 87, no. 11, p. 110801. doi: 10.1115/1.4047776

10. Shen S., Zhong D., Qu S., Xiao R. A hyperelastic-damage model based on the strain invariants // Extreme Mechanics Letters. – 2022. – Vol. 52. – p. 101641. doi:10.1016/j.eml.2022.101641

11. Nunes R. C. R., Fonseca J. L. C., Pereira M. R. Polymer–filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer, *Polymer Testing*, 2000, vol. 19, no. 1, pp. 93-103. doi:10.1016/s0142-9418(98)00075-0

12. Volkova E. R. Kompozitsionnye materialy na osnove segmentirovannogo poliuretana i mikrodispersnogo mineral'nogo napolnitelia, *Perspektivnye materialy*, 2013, no. 11, pp. 53-58.

13. Oprea S. Effects of Fillers on Polyurethane Resin-based Polyurethane Elastomeric Bearing Materials for Passive Isolation, *Journal of Composite Materials*, 2008, vol. 42, no. 25, pp. 2673-2685. doi: 10.1177/0021998308096329

14. Badamshina E., Estrin Y., Gafurova M. Nanocomposites based on polyurethanes and carbon nanoparticles: preparation, properties and application, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, no. 22, pp. 6509-6529. doi:10.1039/c3ta10204a

15. Vaithylingam R., Ansari M. N. M., Shanks R. A. Recent Advances in Polyurethane-Based Nanocomposites: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, vol. 56, no. 14, pp. 1528-1541. doi:10.1080/03602559.2017.1280683

16. Somdee P., Ansari M. A., Marossy K. Thermo-mechanical properties of flexible and rigid polyurethane (PU)/Cu composites, *Polymer Composites*, 2022, pp. 1-12. doi: 10.1002/pc.27105

17. Mohamed S.T., Tirkes S., Akar A.O., Tayfun U. Hybrid nanocomposites of elastomeric polyurethane containing halloysite nanotubes and POSS nanoparticles: tensile, hardness, damping and abrasion performance, *Clay Minerals*, 2020, vol. 55, pp. 281-292. doi: 10.1180/clm.2020.38

18. Albozahid M., Naji H.Z., Alobad Z.K., Wychowaniec J.K., Saiani A. Thermal, Mechanical, and Morphological Characterisations of Graphene Nanoplatelet/Graphene Oxide/High-Hard-Segment Polyurethane Nanocomposite: A Comparative Study, *Polymers*, 2022, vol. 14, p. 4224. doi: 10.3390/polym14194224

19. Qi H. J., Boyce M.C. Stress–strain behavior of thermoplastic polyurethanes, *Mechanics of Materials*, 2005, vol. 37, no. 8, pp. 817-839. doi:10.1016/j.mechmat.2004.08.001

20. Reis B.P., Nogueira L.M., Castello D.A., Borges L.A. A visco-hyperelastic model with Mullins effect for polyurethane elastomers combining a phenomenological approach with macromolecular information, *Mechanics of Materials*, 2021, vol. 161, p. 104023. doi: 10.1016/j.mechmat.2021.104023

21. Pebdani M. H. Study Mullins effect of polyurethane reinforcement with halloysite nanotube by molecular dynamics simulation, *Journal of Elastomers and Plastics*, 2022, vol. 54, no. 5, pp. 659-675. doi: 10.1177/00952443211060407

22. Voznyakovskii A, Vozniakovskii A, Kidalov S. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 4, p. 657. doi: 10.3390/nano12040657

23. Vozniakovskii A.A., Voznyakovskii A.P., Kidalov S.V., Osipov V.Yu. Structure and paramagnetic properties of graphene nanoplatelets prepared from biopolymers using self-propagating high-temperature synthesis, *Journal of Structural Chemistry*, 2020, vol. 61, no. 5, pp. 826-834. doi: 10.1134/S0022476620050200

24. Dolmatov V. Iu. Ul'tradispersnye almazy detonatsionnogo sinteza: svoistva i primenenie, *Uspekhi khimii*, 2001, vol. 70, no. 7, pp. 687-708.

25. Voznyakovskii A.P., Dolmatov V.Yu., Shumilov F.A. The Influence of Detonation Synthesis Conditions on Surface Properties of Detonation Nanodiamonds, *Journal of Superhard Materials*, 2014, vol. 36, no. 3, pp. 165–170. doi: 10.3103/S1063457614030034

26. Garishin O.C., Moshev V.V. Damage model of elastic rubber particulate composites, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2002, vol. 38, no.1 pp. 63-69. doi: 10.1016/S0167-8442(02)00081-2

27. Sokolov A.K., Garishin O.K., Svistkov A.L. Modeling of strands formation in elastomeric composites. PNRPU Mechanics Bulletin, 2019, no. 2, pp. 195-202. DOI: 10.15593/perm.mech/2019.2.16

28. Sokolov A.K., Garishin O.K., Svistkov A.L. Simulation of crack propagation in filled elastomers, Nanoscience and Technology: An International Journal (in the press).

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Пермского края в рамках научного проекта № 20-48-596013 и в рамках госбюджетной темы (рег. номер АААА-А20-120022590044-7).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.

Financing. The work was carried out with the financial support of the RFBR and the Perm Region within the framework of scientific project No. 20-48-596013 and within the framework of the state budget theme (reg. number AAAAA-A20-120022590044-7).

Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.

The contribution of the authors is equivalent.