

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ПРОЧНОСТИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ
ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
ИНСТИТУТ МЕХАНИКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ ИМ. В.А. БЕЛОГО

ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ТЕХНИЧЕСКОГО И МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук *А.В. Герасимов*



НОВОСИБИРСК
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
2017

УДК 678
ББК 35.71
Д 48



Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 17-18-00114, не подлежит продаже

Авторы:

Люкшин Б.А., Шилько С.В., Панин С.В., Машков Ю.К., Корниенко Л.А.,
Люкшин П.А., Плескачевский Ю.М., Кропотин О.В., Бочкарева С.А.,
Матольгина Н.Ю., Черноус Д.А., Гришаева Н.Ю., Реутов Ю.А.

Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения / Б.А. Люкшин [и др.]; отв. ред. А.В. Герасимов; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т физики прочности и материаловедения; М-во образования и науки РФ, Нац. исслед. Том. политехн. ун-т, Том. гос. ун-т сист. упр. и радиоэлектр. [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. – 311 с.

В монографии описана методология разработки и аттестации свойств обширного класса материалов – дисперсно-наполненных полимерных композитов технического и медицинского назначения. Анализ процессов деформирования и трения рассматриваемых существенно неоднородных материалов выполнен на макро- и микромеханических моделях, в том числе разработанных авторами. Проведены систематические экспериментальные исследования структуры и особенностей деформирования, трения и изнашивания дисперсно-наполненных полимерных материалов, включая биосовместимые композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и политетрафторэтилена. Показаны возможности как прогнозирования эксплуатационных характеристик трибоматериалов и трибосопряжений решением прямых задач, так и компьютерного дизайна материалов – оптимизации составов композитов методами мультимасштабного моделирования, исходя из заданных эффективных характеристик.

Монография предназначена для специалистов в области механики, трибологии и компьютерного моделирования, разработчиков конструкционных и функциональных материалов для техники и медицины, а также аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Рецензенты

д-р техн. наук, акад. НАН Беларуси *Н.К. Мышкин*
д-р техн. наук, проф. *А.А. Охлопкова*
д-р физ.-мат. наук *С.А. Зеленигин*

*Утверждено к печати Ученым советом
Института физики прочности и материаловедения СО РАН*

ISBN 978-5-7692-1546-9

© Издательство СО РАН, 2017

ВВЕДЕНИЕ

В монографии рассматриваются композиции на полимерных матрицах.

Данный класс материалов в настоящее время включает в себя обширную номенклатуру конкретных композиций, причем их список постоянно пополняется. Это отражает то обстоятельство, что при сохранении высоких темпов технического прогресса для обеспечения функционирования новых изделий и конструкций и их надежности требуются все новые материалы, в том числе композиционные, с повышенными физико-механическими свойствами.

Изменение свойств базовых полимеров может проводиться различными методами. Ниже рассматриваются методы, которые принято определять как методы структурной модификации. Они заключается в том, что в полимерную матрицу вводятся армирующие добавки, которые не влияют на химический состав полимера, но значительно меняют его структуру и свойства. В общем случае это могут быть самые разные характеристики материала, например, цвет, деформационно-прочностные свойства, теплофизические характеристики, триботехнические показатели, радиационная стойкость, водопоглощение и т.д., вплоть до стоимости. Хотя применение армирующих включений обычно ассоциируется с улучшением деформационно-прочностных свойств, их использованием для структурной модификации можно менять, как и другие характеристики.

Создание новых материалов в условиях лабораторий экспериментальными методами в основном базируется на предшествующем опыте разработок. Зачастую затраты времени на создание опытного образца много меньше, чем на исследование его свойств. Это вполне объяснимо тем, что так называемый паспорт материала может включать в себя более 50 показателей. Эти показатели (точнее – показатели качества) можно разделить на несколько групп и среди них выделить такие, как деформационно-прочностные, теплофизические, триботехнические, электрофизические, технологические и т.д. В зависимости от назначения материала набор важнейших показателей для данного класса материалов может меняться.

Получение количественных значений этих свойств экспериментальными методами требует больших материальных и временных затрат, что в известной мере окупается достоверностью получаемых результатов. С другой стороны, экспериментальные методы исследований структурно сложных материалов дают информацию лишь о так называемых интегральных характеристиках, которые обычно называют эффективными.

В то же время теоретические методы исследования, включающие в себя методы вычислительной механики, подразумевают разработку физических и математических моделей и их реализацию. При этом в зависимости от сложности и полноты модели материала в модели могут быть отражены те или иные структурные особенности. Если классическая механика преимущественно оперирует с такими моделями среды, как однородные, изотропные, упругие и т.д., то для

композиционных материалов является характерным учет наличия разных фаз, сложной внутренней геометрии, характера взаимодействия фаз и т.д.

При анализе деформационно-прочностных свойств полимерных композиций в настоящее время можно выделить по меньшей мере четыре уровня анализа, когда на каждом масштабном уровне во внимание принимаются структурные элементы соответствующих размеров. Так, на уровне лабораторного образца или элемента конструкции (детали) материал обычно рассматривается как однородный, при этом расчет напряженно-деформированного состояния (НДС) делается с использованием осредненных (интегральных, или эффективных) характеристик материала.

На втором уровне анализу подвергается так называемый представительный объем материала, т.е. такой минимальный объем, по которому можно судить о материале в целом. В этом случае материал обычно рассматривается как двухфазный, реже многофазный, когда полимерная матрица является односвязной, а армирующие включения представляют собой либо компактные частицы примерно одинакового размера, либо относительно короткие волокна.

Третий уровень анализа необходимо применять, когда размеры армирующих добавок могут существенно отличаться, на один-два порядка и более. В этом масштабе дополнительно возникает возможность учитывать такие структурные особенности, как наличие межфазных структур (слоев), образующихся вокруг включений.

Наконец, четвертый масштабный уровень позволяет учесть такие элементы в полимерной матрице, как надмолекулярные структурные образования.

С точки зрения механики речь, как правило, идет о моделях, отличающихся масштабом и значениями постоянных, характеризующих физико-механические свойства разных структурных элементов. В известном смысле представительный объем материала рассматривается как конструкция, для которой ищется ее отклик на внешние воздействия.

Одна из классификаций материалов, в том числе композиционных, заключается в разделении их на две группы – конструкционные и функциональные. Соответственно для этих групп наборы значимых свойств значительно отличаются. Поскольку конструкционные материалы используются для изготовления элементов и деталей конструкций, подверженных силовым и/или термосиловым нагрузкам, для них основные требования формулируются в виде ограничений на деформационно-прочностные и теплофизические характеристики. Для функциональных материалов в зависимости от сферы применения основные требования носят специфический характер, например, в виде ограничений на теплоизоляционные, электрофизические, триботехнические, шумоизолирующие свойства и т.д. Можно отметить, что композиты часто выступают как конструкционные и функциональные одновременно, т.е. такое разделение довольно условно.

Результаты исследований представлены ниже для обеих групп материалов.

Структурно работа состоит из четырех основных разделов.

В первой главе (авторы Б.А. Люкшин^{1,2}, П.А. Люкшин¹, С.А. Бочкарева^{1,2}, Н.Ю. Матольгина^{1,2}, Н.Ю. Гришаева^{1,2}, Ю.А. Реутов^{1,2}, С.В. Панин^{1,3}; Институт физики прочности и материаловедения (ИФПМ) СО РАН¹, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (ТУСУР)², Национальный исследовательский Томский политехнический университет (НИ ТПУ)³ рассматриваются задачи компьютерного моделирования и компьютерного конст-

руирования полимерных композиционных материалов (ПКМ). Этот раздел продолжает тематику исследований, представленных в монографии [1.1]. Результаты теоретических и экспериментальных исследований физико-механических свойств наполненных полимерных композиций показывают возможности определения и прогнозирования этих свойств на основе информации о фазовом составе композиции, ее внутренней геометрии, условиях межфазного взаимодействия. Одним из важных результатов, представленных в главе, является оценка свойств межфазного слоя по кривой напряжения – деформации для композита.

Показано, что предложенный метод компьютерного конструирования материала с заданными деформационно-прочностными, теплофизическими и электрофизическими характеристиками выполним при ограниченном числе реализаций прямых задач. При теоретических исследованиях прямые задачи решаются как в двумерном, так и в трехмерном приближениях. Метод позволяет «отсекать» заведомо нереализуемые варианты и находить множество реализаций для возможных комбинаций заданных эффективных характеристик за счет задания требований к материалу в виде интервалов их значений.

Задачи моделирования посвящены определению эффективных физико-механических характеристик наполненных полимерных композиций, когда заданы фазовый состав, свойства и условия контактного взаимодействия фаз, внутренняя геометрия материала – эти параметры далее называются управляющими.

Задачи компьютерного конструирования в известном смысле являются обратными по отношению к задачам моделирования. В них задаются эффективные характеристики материала, а конструирование сводится к определению набора управляющих параметров, которые придают композиции заданные свойства.

Впервые приведены примеры решения обратных задач, когда одновременно формулируются требования к деформационно-прочностным, теплофизическим, электрофизическим свойствам материала. Эти примеры представляются интересными и важными, поскольку при изменении в нужном направлении характеристик из одной группы в другую, как правило, ухудшаются.

Обсуждаются вопросы прогнозирования надежности конструкций, изготовленных из ПКМ. Эти вопросы особенно актуальны применительно к таким материалам в силу следующих обстоятельств. Во-первых, полимерные матрицы, на базе которых создаются ПКМ, в процессе их получения обладают известным разбросом свойств. Это связано с отклонениями рецептуры от штатных значений, от разброса параметров технологического процесса при изготовлении полимеров. Во-вторых, полимерные материалы обладают таким свойством, как старение, т.е. изменение их эффективных характеристик со временем. Наконец, процессы изготовления изделий из ПКМ, как правило, технологически совмещены с получением самого материала, при этом сложно обеспечить одинаковые условия полимеризации композиции во всех точках изделий, практически независимо от способа изготовления – экструзии, прессования, штамповки, литья под давлением или свободного литья и т.д. Учет статистических данных о свойствах материала и их разбросе требует разработки методов оценки надежности, или вероятности безотказной работы.

Вторая глава (авторы С.В. Шилько, Д.А. Черноус; Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, (ИМСС)) посвящена разработке, идентификации численных и аналитических моделей дисперсно-наполненных композитов. Это связано с использованием экспериментальных ре-

зультатов для определения механических характеристик полимеров и композитов на их основе. Для одной из ключевых проблем механики композитов – определения свойств межфазных слоев – представленные модели и их реализации позволяют определить эти свойства на основе испытаний композита в целом. Ввести в модель композита такие слои не составляет труда, в то время как определение геометрических и прочностных параметров, характеризующих эти слои, является сложной задачей, напрямую не решаемой ни экспериментальными, ни теоретическими подходами. Предложенные в этой главе подходы помогут значительно продвинуться в решении этой сложной задачи. На их основе можно получить оценки толщины и свойств межфазного слоя в зависимости от свойств фаз (компонент), объемной доли армирующих частиц, температуры и т.д. В этом отношении результаты пересекаются с полученными в первой главе оценками.

В третьей главе (авторы О.В. Кропотин¹, Ю.К. Машков¹, С.В. Панин^{2,4}, Л.А. Корниенко², С.В. Шилько³, Ю.М. Плескачевский³; Омский государственный технический университет¹, ИФПМ СО РАН², ИММС³, НИ ТПУ⁴) исследуются композиции на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) применительно к изделиям технического назначения. В частности, рассматриваются композиты для герметизирующих устройств со свойствами твердосмазочных материалов. Глава содержит систематизированные результаты исследований физико-механических свойств композиций на основе ПТФЭ в зависимости от содержания армирующих включений, их свойств и геометрии, режимов обработки. Показана связь модифицированной структуры матрицы при введении в нее армирующих добавок с изменением физико-механических свойств. Изучено влияние режима прессования заготовок на свойства материала. Особое внимание уделено композициям, предназначенным для использования в узлах трения и герметизирующих устройствах.

Наряду с композициями на основе ПТФЭ представлены результаты исследований материалов на основе СВМПЭ. Кроме того, результаты исследований приведены для композиций на основе смеси ПТФЭ + СВМПЭ, а также СВМПЭ в сочетании с полимерными добавками, повышающими текучесть расплава. Это является актуальным, поскольку для чистого СВМПЭ показатель текучести расплава настолько низок, что исключает наиболее распространенные технологические режимы переработки.

В четвертой главе (авторы С.В. Шилько¹, Ю.М. Плескачевский¹, С.В. Панин^{2,3}, Л.А. Корниенко²; ИММС¹, ИФПМ СО РАН², НИ ТПУ³) обсуждаются вопросы использования биосовместимых композиций, в том числе на основе СВМПЭ, для медицины. Как сами материалы, так и области их применения достаточно разнообразны. Результаты исследований, содержащиеся в этой главе могут быть интересны как материаловедам, так и широкому кругу практиков и исследователей в области медицинских технологий.

Глава 1

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

1.1. Компьютерное моделирование и конструирование. Многоуровневые модели. Общий подход к определению эффективных физико-механических характеристик материалов

История компьютерного моделирования материалов к настоящему времени насчитывает несколько десятилетий.

Подход к анализу свойств материалов, связывающий эти свойства со структурными особенностями, разрабатывался применительно к композиционным материалам (композитным материалам (КМ), композитам). Для таких материалов содержание различных фаз очевидно по определению, границы раздела фаз ясно выражены, а свойства композита значительно отличаются от свойств отдельных фаз. При этом для большинства традиционных конструкционных материалов все расчеты, например на прочность, проводились с использованием гипотез механики деформируемого твердого тела, в частности таких, как гипотезы сплошности, однородности, изотропности и т.д. Анализ таких материалов с учетом структурных особенностей стал систематически проводиться в рамках научного направления, получившего ряд наименований – микромеханика, механика структурно неоднородных сред, мультимасштабный подход, физическая мезомеханика и т.д.

Следует заметить, что практически все материалы имеют сложное строение. При этом наиболее крупные структурные образования в материале состоят из элементов меньших размеров, которые, в свою очередь, тоже подлежат структурированию, и т.д. По существу это означает, что материал можно рассматривать как некоторую конструкцию. При анализе «однородного» материала в конкретном масштабе проявляются определенные элементы структуры, которые можно считать однородными подконструкциями, однако при изменении масштаба данная «однородность» исчезает и возникают новые подконструкции – и это можно продолжать вплоть до микроуровня, где во внимание уже принимаются атомно-молекулярные структуры.

Не исключением в этом смысле являются и полимерные композиты. В частности, для исследуемых в данной монографии дисперсно-наполненных полимеров характерна многоуровневая структура. Первое проявление неоднородности для таких композитов связано с наличием армирующих включений. Изменение масштаба позволяет выделить особые структуры матрицы в окрестности включений, межфазные слои, которые образуют так называемую шубу. При еще более подробном рассмотрении обнаруживается неоднородность полимерной матрицы,

и в ней можно выделить зоны как с аморфной структурой, так и с упорядоченной, так называемые кристаллиты.

Сочетание структурных элементов разного масштаба приводит к тому, что при использовании дискретных численных, или сеточных, методов – конечно-разностных или конечно-элементных – невозможно отразить одновременно наличие всех этих структур. Либо сетка становится неоправданно подробной, если ориентироваться на элементы минимальных размеров, либо на относительно крупной сетке эти элементы не могут быть отражены.

В задачах моделирования, как было указано во введении, исходной является информация о внутренней геометрии материала, в которой описывается геометрия включений и их расположение в матрице, о физико-механических свойствах фаз, о характере контактного взаимодействия матрицы и армирующих включений. Цель решения заключается в получении эффективных физико-механических характеристик материала.

Анализу подвергается некоторый объем материала, который принято называть представительным. Понятие это не является строгим, как правило, в качестве представительного принимается такой объем, анализ которого позволяет оценить свойства материала в целом. Для материалов с регулярной структурой в качестве представительного объема принимается ячейка периодичности. Для материалов с хаотическим расположением армирующих частиц размер представительного объема зависит от точности, с которой требуется получить эффективные свойства, – чем выше требуемая точность, тем больше размеры представительного объема. Вместе с увеличением объема растет и сложность численной реализации.

Поэтому традиционно используется такой прием: рассматривается относительно небольшая по размерам область, для которой можно ввести достаточно подробную сетку, чтобы отразить наличие структурных элементов минимальных размеров, и получить параметры состояния в соответствующем разрешении. Когда структура материала не является упорядоченной, получаемые результаты отчасти тоже могут иметь случайный характер. Следует провести ряд расчетов, набрать соответствующую статистику, чтобы с помощью тех или иных процедур осреднения далее получить эффективные характеристики с приемлемой точностью.

Введение армирующих частиц в полимерную матрицу обычно ассоциируется с подкрепляющим действием, и частицы имеют, как правило, более высокие прочностные свойства, чем матрица. В то же время существуют конструкции, для которых необходимо использовать материалы, выдерживающие большие деформации без разрушения. В частности, это относится к так называемым морозостойким материалам, для которых повышение предельных деформаций достигается введением частиц каучука или резины.

Подобная ситуация наблюдается при изменении теплофизических свойств в ту или иную сторону. Так, для повышения теплопроводности используется прием наполнения полимерной матрицы частицами и/или волокнами с высокими соответствующими характеристиками, для понижения теплопроводности, т.е. получения теплоизолирующих композиций – пузырьками («частицами») воздуха. В последнем случае в качестве примеров достаточно привести вспененный полистирол или вспененный полиэтилен.

Общий подход к постановке и решению задач моделирования заключается в формулировке краевых задач нелинейной теории упругости или теплофизики для представительного объема материала. Решением этих задач, в основном методами вычислительной механики, получают детальные распределения параметров

состояния с точностью до шага конечно-элементной или конечно-разностной сетки. Наконец, с использованием процедур осреднения по представительному объему получают эффективные характеристики материала. Эта схема ниже используется и иллюстрируется применительно к определению деформационно-прочностных, теплофизических и электрофизических характеристик материала.

1.2. Определение эффективных деформационно-прочностных характеристик наполненных полимеров

Полимерные матрицы выдерживают без разрушения деформации в десятки и сотни процентов, при этом кривая напряжения – деформации только на относительно небольшом участке (единицы процентов и менее) является линейной. Отсюда следует, что задачи анализа напряженно-деформированного состояния какого-либо объема композиционных материалов на полимерных матрицах являются геометрически и физически нелинейными. Реализация таких задач проводится методами вычислительной механики.

В наполненных полимерах при деформировании проявляются два физических эффекта: 1) концентрация напряжений в окрестностях границ раздела фаз, для композитов это границы между матрицей и армирующими включениями; 2) локализация деформаций в более податливой фазе композита. При введении конечных элементов это нужно учитывать и вводить более мелкие элементы в тех частях расчетной области, где градиенты напряжений и деформаций наиболее выражены.

Подробно вычислительный алгоритм, основанный на использовании метода конечных элементов (МКЭ), довольно известен и широко используется. Конкретный вариант МКЭ для анализа НДС представительного объема материала (в плоской постановке) подробно представлен в [1.1].

Дисперсно-наполненные полимерные композиции на макроуровне являются изотропными и однородными материалами в силу осреднения параметров состояния. В итоге независимо от направления деформирования свойства материала получаются одинаковыми, так же, как и от выбора конкретной области для анализа (при расчетах) или испытаний (в эксперименте). В пределах упругости такой материал характеризуется двумя упругими постоянными, что отражает реакцию материала на два вида деформаций – изменения величины и формы элементарного объема. Хотя широко используются разные упругие постоянные (модуль Юнга и коэффициент Пуассона, упругие постоянные Ламе, модуль объемной деформации и модуль сдвига), лишь две из них являются независимыми, все остальные могут быть выражены через них. Далее в качестве эффективных упругих характеристик композита используются преимущественно модуль Юнга и коэффициент Пуассона.

Вычислительный алгоритм подробно описан в работе авторов [1.1], поэтому здесь лишь отметим, что он представляет собой реализацию вариационного принципа Лагранжа с помощью МКЭ [1.2]. В [1.1] приведены довольно многочисленные примеры, иллюстрирующие, в частности, такие эффекты, проявляемые в дисперсно-наполненных композитах, как концентрация напряжений и локализация деформаций, а также зависимости эффективных характеристик от управляющих параметров.

Здесь представим два наиболее интересных результата.

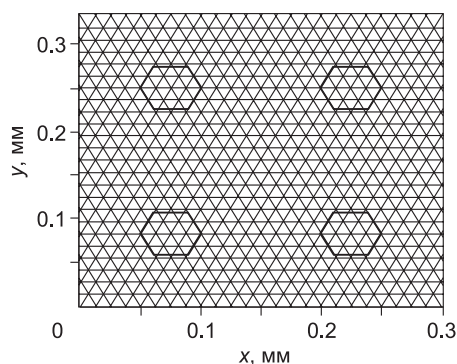
Первый из них заключается в следующем. При моделировании дисперсно-наполненных композитов одним из факторов, который несложно учесть в

модели, является адгезия между матрицей и армирующими включениями. Разумеется, при этом вычислительный алгоритм усложняется. Но принципиальная сложность заключается в количественном определении уровня адгезионного взаимодействия фаз композита. Этот уровень зависит от многих факторов – геометрии включений, их взаимного расположения, химического состава матрицы и включений, состояния поверхности включений и т.д. Конкретные значения адгезии оценить довольно сложно. Если на макроуровне определить степень такого взаимодействия, например, методами, применяемыми для оценки эффективности клеев, то использовать полученные значения адгезии в модели композита едва ли правомерно. Дисперсные включения обычно имеют малые размеры, для большинства типичных композитов в диапазоне от нескольких единиц до сотен микронов. Рельеф поверхности тоже может быть разнообразным, в то время как клеевые испытания проводятся, как правило, на плоских образцах со специально подготовленной поверхностью.

1.2.1. Влияние адгезионного взаимодействия на границе матрица – включение

С помощью математического моделирования становится доступным, с одной стороны, определить степень влияния уровня адгезионного взаимодействия матрицы и включений на эффективные характеристики композиции, с другой – получить оценки этого взаимодействия. Ниже показаны возможности такого оценивания на основе соотношений механики сплошной среды.

При численном анализе параметров НДС расчетной области учет возможности отрыва матрицы от включения требует введения двойных узлов, которые совпадают в исходном состоянии и могут раздвигаться в процессе деформирования композиции. Задача усложняется в связи с тем, что размер и положение области отслоения заранее неизвестны и должны определяться и уточняться в ходе расчета. Для дисперсно-наполненных композиций, расчет которых ведется с помощью процедуры последовательных нагружений, положение области отслоения относительно легко предсказать – она должна находиться в зоне концентрации напряжений, или в области контакта включений и матрицы. Поэтому далее расчеты проводились на сетке, где контактными границам в начальном состоянии отвечают двойные узлы. Эти узлы в ходе расчета могут расходиться, отслеживая берега образующейся трещины. В ходе расчета на каждом шаге нагружения контролируется условие отрыва матрицы от включения. В качестве та-



кого условия может приниматься некоторое критическое значение характеристики НДС, например, величины максимального нормального растягивающего напряжения на контактной поверхности или максимального сдвигового напряжения и т.д. По мере роста нагрузки увеличивается

Рис. 1.1. Конфигурация конечно-элементной сетки после отрыва матрицы от включения по верхней и нижней горизонтальным границам

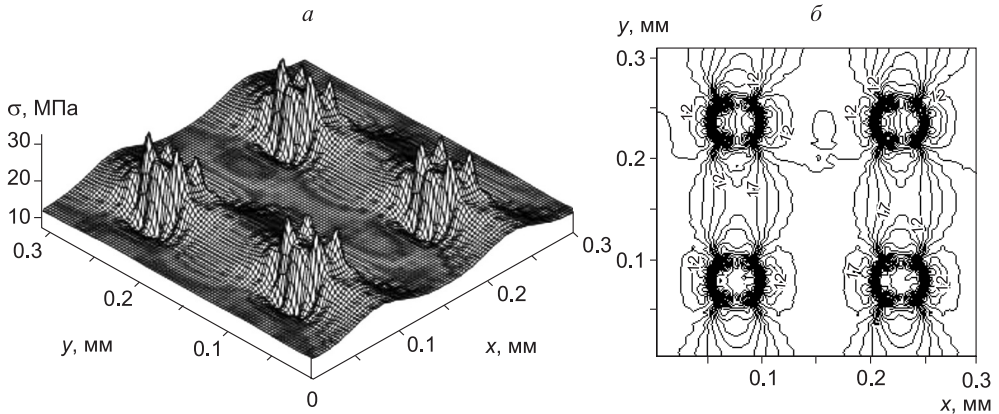


Рис. 1.2. Распределение интенсивности напряжений в расчетной области, содержащей четыре одинаковых включения, в виде поверхности (а) и изолиний (б)

зона, где происходит отрыв матрицы от включения, и это наглядно иллюстрируется расходящимися узлами на контактной границе. На рис. 1.1 приведен пример конфигурации конечно-элементной сетки к моменту, когда отрыв состоялся по верхнему и нижнему горизонтальным участкам контура, ограничивающего включение. Нагрузка задавалась как одноосное растяжение в вертикальном направлении.

В качестве примера на рис. 1.2 показаны распределения напряжений в расчетной области для случая одноосного растяжения. При определенном уровне нагружения именно эти зоны становятся наиболее опасными с точки зрения возможности разрушения.

На рис. 1.3 приведены результаты построения кривой $\sigma \sim \epsilon$ для случая, когда матрица и включения работают в упругой области. Кривая (вернее, прямая) 1 отвечает случаю идеальной адгезии, т.е. отсутствию расслоения на границах матрицы и включений, а кривые между 1 и 2, с учетом последней, отвечают уменьшающимся уровням адгезионного взаимодействия. Следует отметить, что задача решается в упругой линейной постановке, тем не менее, зависимости $\sigma \sim \epsilon$ становятся нелинейными – отрыв на границах матрицы и включений приводит к эффекту нелинейности. С уменьшением величины адгезионного взаимодействия сдвигается и начало проявления этой нелинейности, т.е. отклонения соответствующих кривых от линейной зависимости. Это означает, что появле-

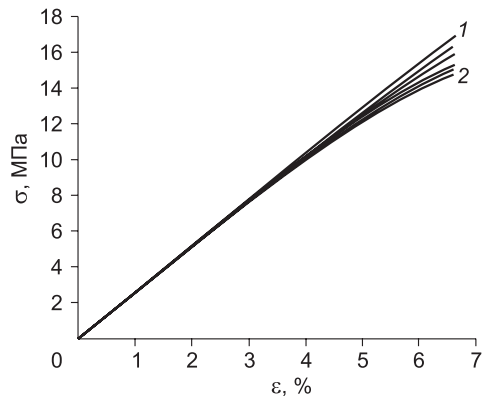


Рис. 1.3. Диаграмма $\sigma \sim \epsilon$, полученная при растяжении полимерной наполненной композиции в случае упругой деформации: кривая 1 – случай идеальной адгезии, кривая 2 – с учетом отрыва включений от матрицы

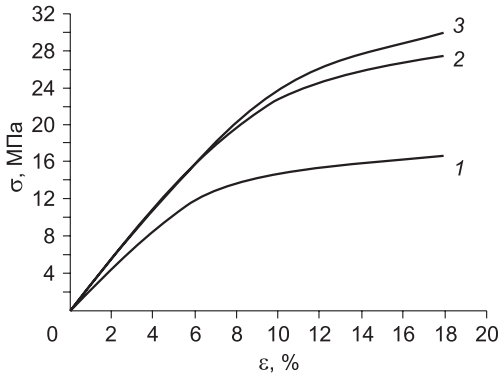


Рис. 1.4. Диаграмма $\sigma \sim \varepsilon$ для полимерной наполненной композиции в случае нелинейной деформации: кривая 1 — экспериментальная; кривая 2 — с учетом отрыва включений от матрицы; кривая 3 — при идеальной адгезии между матрицей и включениями

ние нелинейности в зависимости $\sigma \sim \varepsilon$ характеризует уровень адгезионного взаимодействия, в том числе эффективного.

Если он настолько мал, что и матрица, и включения работают еще в упругой области, когда начинается отслоение, то отклонение от линейного закона зависимости $\sigma \sim \varepsilon$, полученной при испытании образца материала в лабораторных условиях, будет означать, что произошло разрушение на границе включение — матрица.

При учете нелинейности справедливо ожидать, что отрыв матрицы от включений тоже скажется на зависимости $\sigma \sim \varepsilon$, т.е. на соответствующей кривой проявится некоторый отклик на нарушение сплошности.

На рис. 1.4 приведены результаты построения диаграмм $\sigma \sim \varepsilon$ для случая, когда наполненная полимерная композиция работает в области нелинейного деформирования. Матрица характеризуется кривой 1, полученной в эксперименте, и эта зависимость учитывается при моделировании наполненной композиции. Кривые 2 и 3 иллюстрируют эффективные свойства наполненной композиции, при этом зависимость 2 отвечает случаю, когда допускается отрыв включений от матрицы при выполнении соответствующего критерия. Когда адгезия принимается идеальной, получается зависимость в виде кривой 3.

В этом примере кривые имеют сходный характер, и судить о том, произошло ли разрушение на границах включений и матрицы, невозможно. В то же время повторение расчета с более мелким шагом по нагрузке позволяет обнаружить на кривой $\sigma \sim \varepsilon$ характерный выступ («зуб текучести» в терминологии, применяемой для традиционных конструкционных материалов). Это означает, что и при нелинейном деформировании можно уловить момент отслоения, т.е. определить уровень нагружения, при котором происходит нарушение сплошности адгезионного слоя на поверхности включение — матрица (рис. 1.5). Этот уровень и определяет адгезионную прочность. Внешне это проявляется на диаграмме $\sigma \sim \varepsilon$ в виде указанного «зуба текучести».

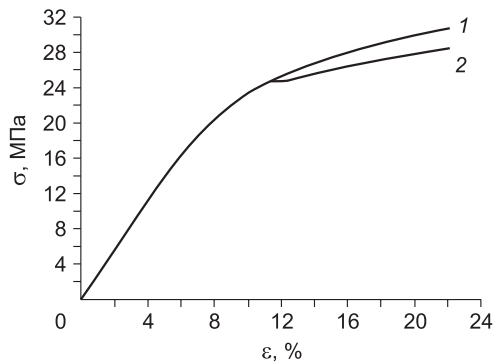


Рис. 1.5. Диаграммы $\sigma \sim \varepsilon$ для наполненной композиции: кривая 1 — случай идеальной адгезии, кривая 2 — с учетом отрыва включений от матрицы

В лабораторных условиях такой эффект можно обнаружить лишь при проведении испытаний с достаточной точностью измерений деформаций и напряжений в образце. Полученные значения будут иметь осредненный по объему (интегральный) характер, но именно их и можно использовать при компьютерном проектировании наполненных композиций.

Перенесение результатов вычислительного эксперимента на реальные материалы оправдано в силу следующих соображений. Определив из эксперимента момент отслоения, при численном моделировании можно получить этот же результат, подобрав соответствующий уровень адгезии. В известном смысле это будет не столько физическая постоянная, характеризующая уровень адгезионного взаимодействия, сколько «подгоночный коэффициент», позволяющий добиться совпадения эксперимента и расчета. Однако при использовании полученного значения данной величины для определения эффективных свойств наполненных композиций путем математического моделирования далее можно переносить его результаты на реальные материалы, поскольку сохраняется соответствие между моделью и реальным объектом в обоих случаях, как при определении характеристики адгезии, так и при ее использовании.

1.2.2. Влияние расположения включений в матрице

Рассмотрим влияние хаотического расположения армирующих включений в материале матрицы на эффективные характеристики дисперсно-наполненных композиций. Расположение включений организуется с помощью датчика случайных чисел. На рис. 1.6 показаны два случая расположения включений при одной и той же степени наполнения – упорядоченным и случайным образом.

На рис. 1.7, 1.8 приведены распределения интенсивностей деформаций в расчетной области в виде поверхности и соответствующих изолиний. Ступенчатая изолиний связаны с градиентами соответствующих величин и иллюстрируют известный эффект локализации деформаций.

Включения видны как «белые пятна» на рис. 1.7, 1.8. Это означает, что жесткие включения (модуль их упругости на два порядка выше, чем у матрицы)

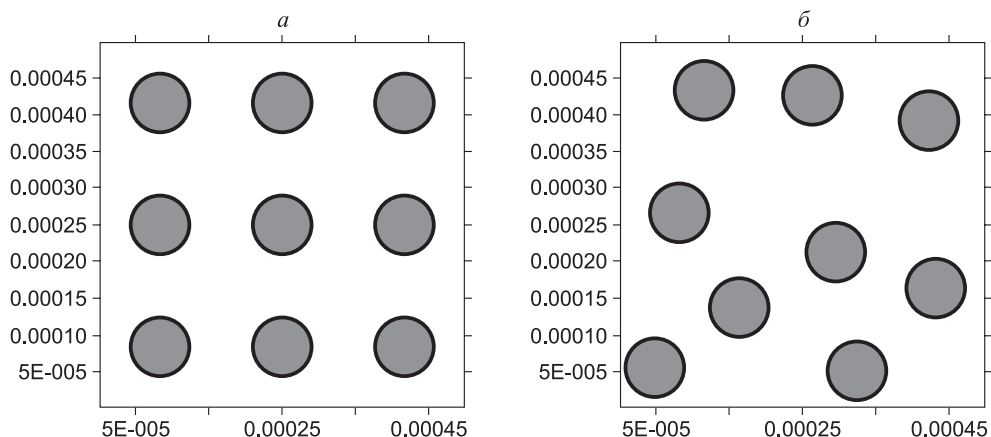


Рис. 1.6. Схема расчетной области со степенью наполнения 18 %: *a* – упорядоченное расположение включений; *b* – включения, расположенные случайным образом

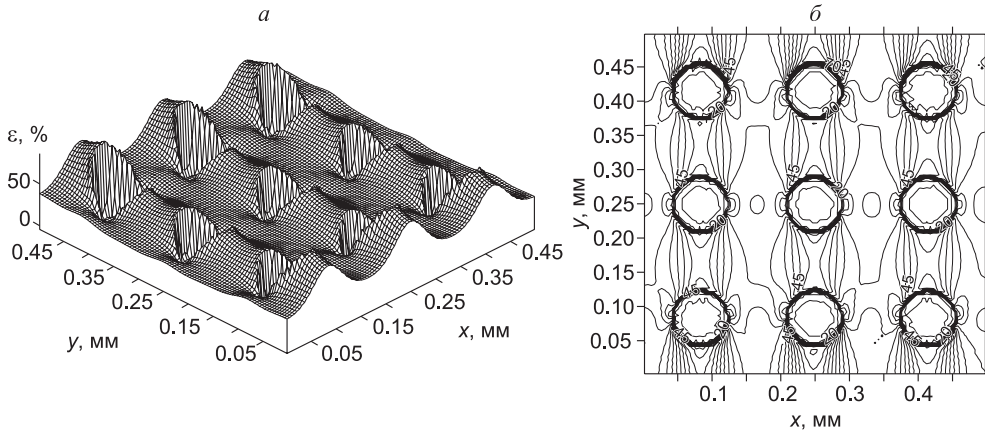


Рис. 1.7. Поверхность распределения интенсивностей деформации при растяжении наполненной полимерной композиции (а) и соответствующие изолинии с регулярно расположенными включениями (б)

перемещаются при деформировании композита как твердые тела, и внутри включений нет градиентов перемещений. С увеличением содержания жестких включений модуль упругости E_{yy} возрастает. Содержание включений P_s вычисляется по формуле

$$P_s = V_{\text{вкл}} / V_{ABCD} \cdot \quad (1.1)$$

Здесь $V_{\text{вкл}}$ – суммарный объем включений (в плоском случае площадь), V_{ABCD} – объем (площадь) всей расчетной области.

Модуль упругости представительного объема вычисляется исходя из энергетических соображений. Энергия всего объема в предположении, что он деформируется как однородное упругое тело, равна энергии неоднородного тела из

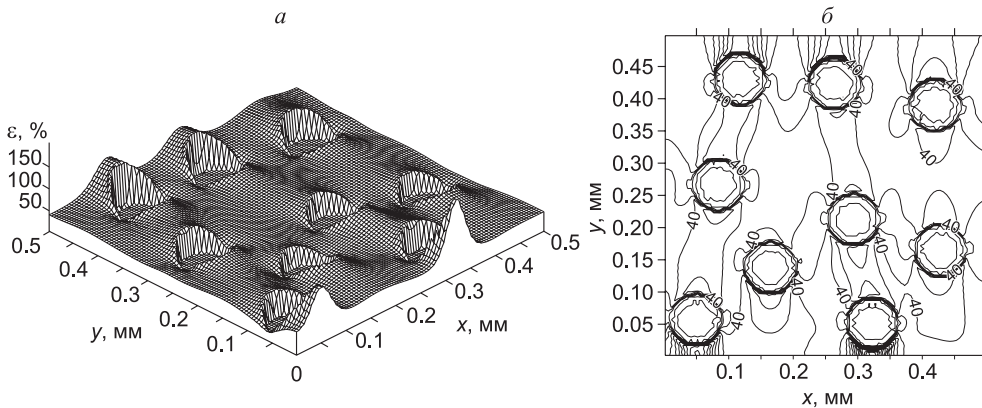


Рис. 1.8. Поверхность распределения интенсивностей деформации при растяжении наполненной полимерной композиции (а) и соответствующие изолинии с хаотично расположенными включениями (б)

Таблица 1.1

**Сопоставление результатов расчетов для регулярного и хаотичного
расположения включений**

Расположение включений	Деформация, %	Напряжение, МПа	Модуль упругости, МПа
Регулярное	10	2.8578	28.57
Хаотичное	10	2.8844	28.84

композиционного материала, в котором деформации и напряжения подсчитываются в каждом конечном элементе отдельно и затем суммируются. Тогда

$$\frac{1}{2} E \varepsilon_1^2 V = \sum_i \frac{1}{2} (\sigma_x(i) \varepsilon_x(i) + \sigma_y(i) \varepsilon_y(i) + \tau_{xy}(i) \gamma_{xy}(i)) \Delta V(i), \quad (1.2)$$

где E – эффективный модуль упругости представительного объема; ε_1 – средняя деформация растяжения представительного объема; V – объем деформируемой области; $\sigma_x(i)$, $\sigma_y(i)$, $\tau_{xy}(i)$ – напряжения вдоль осей x , y , напряжения сдвига в элементе с номером i ; $\varepsilon_x(i)$, $\varepsilon_y(i)$, $\gamma_{xy}(i)$ – деформации вдоль осей x , y , деформации сдвига в элементе с номером i ; $\Delta V(i)$ – объем конечного элемента с номером i .

Средняя деформация растяжения представительного объема определяется отношением перемещения границы к соответствующему размеру этого объема. Напряжения и деформации находятся в каждом элементе в результате решения задачи о напряженно-деформированном состоянии области методом конечных элементов (табл. 1.1).

Как видно из данных таблицы, даже при относительно небольшом числе включений в расчетной области (в приведенном примере их 9) результаты определения деформаций, напряжений и модуля упругости представительного объема для разных случаев расположения включений отличаются незначительно. Это означает, что результаты, полученные ранее для регулярного расположения включений, являются приемлемыми для реальных смесей, когда невозможно организовать упорядоченную структуру дисперсно-армированного материала.

1.2.3. Влияние структурных особенностей на свойства композиции

Для оценки влияния сферолитной структуры на поведения материала в условиях триботехнического нагружения моделируется его представительный объем в рамках механики деформируемого твердого тела, явно учитывающий аморфную и кристаллитные фазы в сферолите. Задача определения параметров НДС решается методом конечных элементов применительно к плоскому напряженному состоянию. Ее результаты с применением процедур осреднения позволяют получить эффективные характеристики материала.

Граничные условия для представительного объема заданы для условий одноосного растяжения и/или чистого сдвига.

На рис. 1.9, *а* приведена фотография надмолекулярной структуры композита на основе СВМПЭ, полученная с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Отчетливо видны сферолитные образования. На рис. 1.9, *б* показана расчетная модель СВМПЭ со степенью кристалличности 53.2 %, представляющая собой область, содержащую один сферолит, где видны лучевидные кристал-

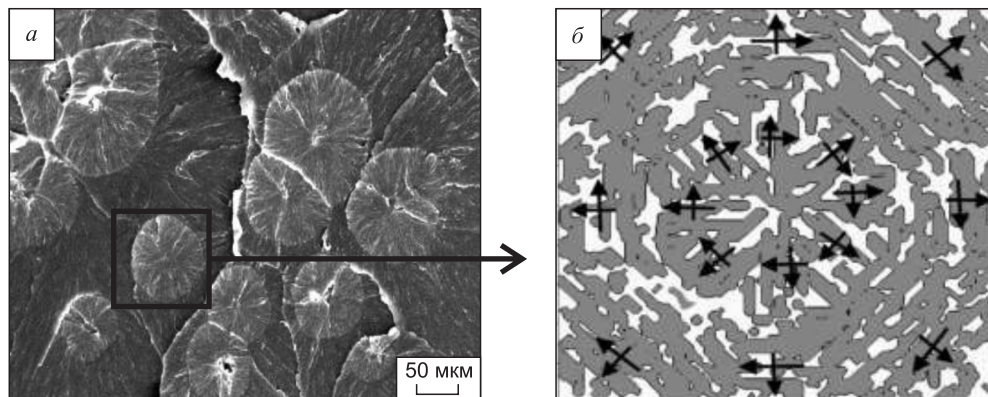


Рис. 1.9. РЭМ-фотография надмолекулярной структуры композитов на основе СВМПЭ (а); модель структуры сферолита, степень кристалличности 53.2 % (б)

литные образования, прорастающие из соответствующего центра. В центральной части рассматриваемой области расположен сферолит, состоящий из аморфной (белой) и кристаллитной (серой) фаз. Количество сферолитов в зависимости от их размеров и размеров расчетной области может варьироваться. В модели предполагалось, что аморфная фаза имеет свойства изотропного материала, в то время как кристаллитная фаза (ламелярные фибриллы) принималась анизотропной (ортотропной). Вдоль радиально ориентированной упорядоченной структуры упаковки ламелей, входящих в сферолит, величина модуля упругости принималась в 3–5 раз меньше, чем поперек упаковки ламелей. Направление осей анизотропии (ортотропии) кристаллической фазы на рис. 1.9, б показано стрелками.

Значения модулей упругости аморфной и кристаллитной фаз определяют условия равенства экспериментального и расчетного эффективного модуля упругости СВМПЭ. Известно, что для полимеров характерно изменение механических свойств с ростом температуры. Оно зависит от степени упорядоченности структуры полимера – чем менее упорядочена структура, тем при менее низких температурах наблюдается изменение свойств. Увеличение температуры в зоне контакта при трении приводит к изменению деформационно-прочностных свойств, и в первую очередь аморфной фазы, так как она имеет неупорядоченную структуру. По этой причине в расчетах принималось, что увеличение температуры сопровождается уменьшением модуля упругости аморфной фазы. При этом значение эффективного модуля упругости СВМПЭ, рассчитанное на основе модели при заданной температуре, и соответствующее экспериментальное значение должны быть равны.

Анализ НДС представительного объема материала проводился для случаев, когда нагрузка действует по нормали или по касательной составляющей вектора напряжений на одной из границ прямоугольной области, рассматриваемой в качестве представительного объема. Наличие неоднородностей материала приводит к таким эффектам, как локализация деформации в зонах, где материал более податлив, и концентрация напряжений в зонах, где либо скачком меняются свойства материалов внутри композиции, либо существуют угловые точки на границах раздела фаз. При проведении расчетов в плоской постановке анализи-

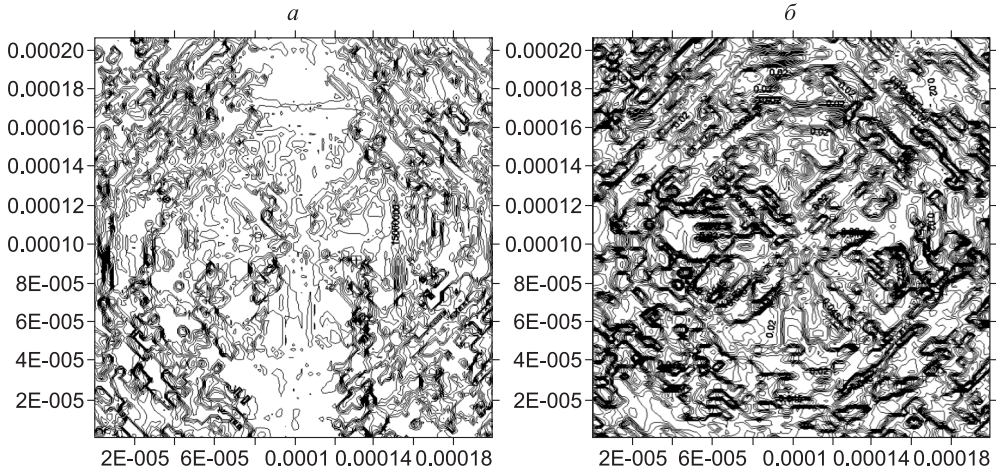


Рис. 1.10. Изолинии распределения интенсивностей напряжений (а) и деформаций (б) при растяжении наполненной полимерной композиции вдоль оси y

руются параметры НДС, когда задача решается в масштабе, позволяющем учесть наличие в расчетной области разных структурных элементов (образований) полимерного материала.

На рис. 1.10 приведены изолинии интенсивностей напряжений и деформаций при растяжении наполненной полимерной композиции вдоль оси y с учетом аморфной и кристаллической фаз.

В табл. 1.2 и на рис. 1.11 представлены значения максимальных интенсивностей деформаций и напряжений при разной степени кристалличности и различных нагрузках (растяжение по оси y , растяжение по оси x , сдвиг) при комнатной температуре.

Анализ расчетных значений показывает, что экстремальные деформации и напряжения с увеличением степени кристалличности уменьшаются. Можно предположить, что с повышением степени кристалличности более прочная кристаллическая фаза играет роль своего рода силового каркаса, в результате уменьшаются экстремальные значения деформаций при идентичной степени нагружения.

Таблица 1.2

Зависимость экстремальных значений параметров НДС от степени кристалличности

Степень кристалличности, %	Максимальная интенсивность деформаций, %			Максимальная интенсивность напряжений, МПа		
	Растяжение по оси y	Растяжение по оси x	Сдвиг	Растяжение оси по y	Растяжение по оси x	Сдвиг
40	4.90	4.87	1.65	31.44	32.66	9.20
45	4.76	4.79	1.48	31.40	31.42	8.60
50	4.62	4.64	1.38	30.79	31.06	8.48
55	4.51	4.49	1.34	30.66	30.62	7.80
60	4.31	4.34	1.24	29.81	29.93	7.03

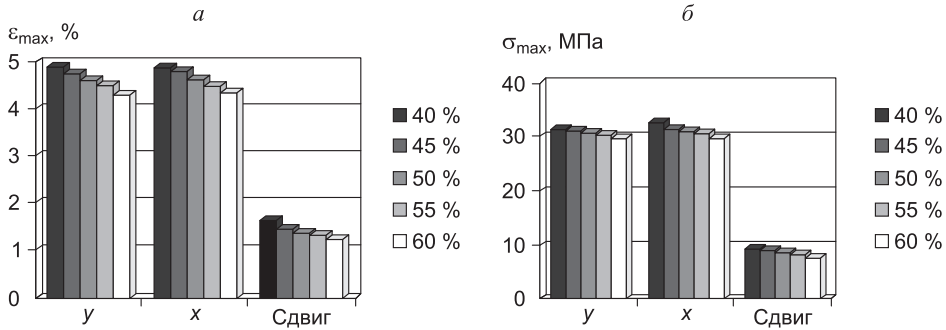
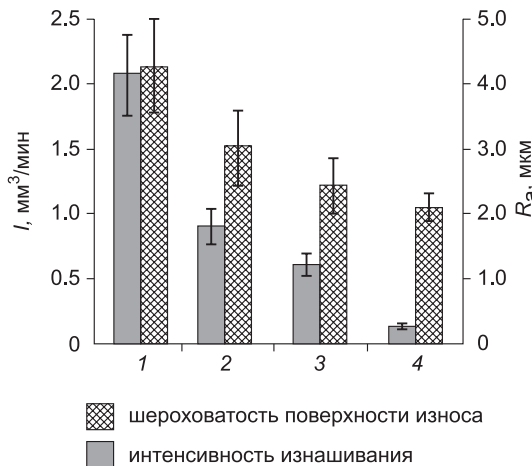


Рис. 1.11. Зависимость максимальных значений интенсивности деформаций (а) и напряжений (б) от степени кристалличности для случаев растяжения вдоль осей y , x и сдвига

Справедливости ради следует отметить, что, независимо от степени кристалличности, использование СВМПЭ в качестве материала для изготовления изделий триботехнического назначения, обладающих повышенным сопротивлением изнашиванию, как правило, является неэффективным. Для повышения деформационно-прочностных и триботехнических свойств таких материалов используются различного рода наполнители [1.3–1.7].

Экспериментальные исследования покрытий из материалов на основе СВМПЭ, наполненного крупными (50 мкм) микрочастицами Al_2O_3 , показали, что степень кристалличности таких материалов при увеличении доли наполнителя снижается. Надмолекулярная структура при содержании микрочастиц оксида алюминия имеет сферолитный характер, но по мере увеличения доли наполнителя размер сферолитов уменьшается [1.7].

На рис. 1.12 приведены данные об интенсивности изнашивания и шероховатости поверхности износа композитов на основе двухкомпонентной смеси СВМПЭ + Al_2O_3 . Композиции с содержанием наполнителя в количестве 40 мас. % имеют минимальную интенсивность износа, в 2.8 раза ниже, чем чистого СВМПЭ [1.7].



В табл. 1.3 представлены определенные экспериментально физико-механические характеристики композитов на основе СВМПЭ + Al_2O_3 в количестве 10–40 мас. % [1.6, 1.7]. Видно, что при увеличении степени наполнения

Рис. 1.12. Интенсивность изнашивания и шероховатость поверхности трения чистого СВМПЭ (1) и композитов на его основе с микрочастицами Al_2O_3 в количестве 10 (2), 20 (3) и 40 (4) мас. %

Таблица 1.3

Экспериментальные физико-механические характеристики композитов на основе СВМПЭ, наполненных 10–40 мас.% микрочастиц Al_2O_3

Материал	Плотность ρ , г/см ³	Кристалличность, %	Твердость по Шору D	Прочность σ_b , МПа	Удлинение ε , %
СВМПЭ	0.936	53.2	57.9 ± 0.6	33.5 ± 1.8	480.2 ± 31.7
СВМПЭ + 10 % Al_2O_3	0.997	47.3	58.6 ± 0.7	22.6 ± 1.5	389.8 ± 32.9
СВМПЭ + 20 % Al_2O_3	1.065	40.6	58.6 ± 1.0	17.0 ± 1.4	199.8 ± 38.1
СВМПЭ + 40 % Al_2O_3	1.276	26.5	65.8 ± 1.5	15.8 ± 1.1	40.7 ± 15.3

Таблица 1.4

Сравнение расчетных и экспериментальных характеристик СВМПЭ

Состав материала	Содержание наполнителя, мас.%	Содержание наполнителя, об.%	Кристалличность, %	Модуль упругости, МПа		
				Эксперимент	Расчет 1	Расчет 2
СВМПЭ	0	0.00	53.2	563.8	563.8	563.8
СВМПЭ + Al_2O_3	10	2.59	47.3	582.5	593.7	598.0
СВМПЭ + Al_2O_3	20	5.65	40.6	600.4	632.6	638.0
СВМПЭ + Al_2O_3	40	13.77	26.5	799.7	763.0	779.0

плотность и твердость композита повышаются, в то время как степень кристалличности снижается. Величина предела прочности также уменьшается с увеличением количества введенных частиц. Исследование надмолекулярной структуры [1.7] показало, что частицы микронного размера не образуют межфазной связи с полимерной матрицей.

При добавлении 40 мас. % микрочастиц рост сферолитов прекращается и структура композита представляет собой «механическую смесь» частиц в полимерном связующем (рис. 1.13) [1.6, 1.7].

На рис. 1.14 представлена модель структуры наполненного материала, в которой учитывается сферолитная структура и наличие включений, расположенных случайным образом.

В табл. 1.4 приведены расчетные и экспериментальные значения модуля упругости. Данные в столбце «расчет 1» получены с учетом кристаллической структуры СВМПЭ, в то время как в столбце «расчет 2» – без учета кристаллической структуры, т.е. предполагалось, что матрица однородна и изотропна.

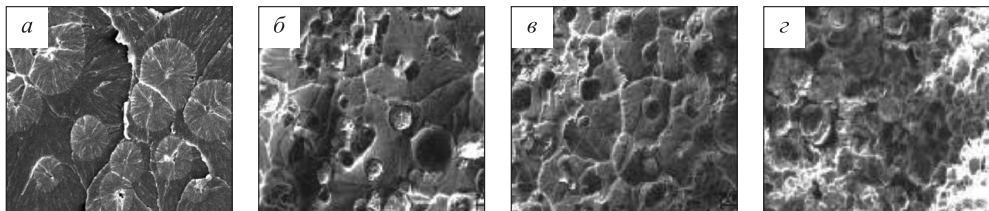


Рис. 1.13. Надмолекулярная структура чистого СВМПЭ (а) и композитов на его основе с микрочастицами Al_2O_3 в количестве 10 (б), 20 (в), 40 мас. % (г)

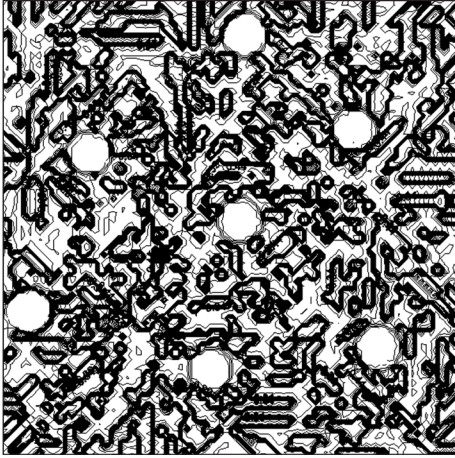


Рис. 1.14. Структура расчетной области композита, содержащего частицы Al_2O_3 в количестве 20 мас.%

На рис. 1.15 приведены соответствующие табл. 1.4 расчетные и экспериментальные зависимости модуля упругости от степени наполнения. Расчетные значения модуля упругости в обоих случаях качественно согласуются с экспериментальными данными, максимальная разница составляет 6 %. Таким образом, учет кристаллической структуры не отражается на рассчитанных эффективных свойствах композиции.

В табл. 1.5 и на рис. 1.16 приведены зависимости значений экстремальных значений интенсивностей деформаций и напряжений от степени кристалличности. Как и в предыдущем случае, данные получены с учетом кристаллической структуры (расчет 1) и без учета (расчет 2). С ростом степени наполнения (и уменьшением кристалличности) экстремальные параметры напряжений и деформаций возрастают в обоих расчетах, но они значительно меньше, когда не учитывается кристаллическая структура. Уменьшение кристаллич-

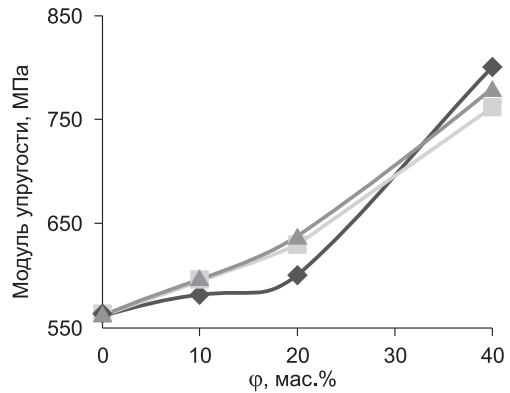
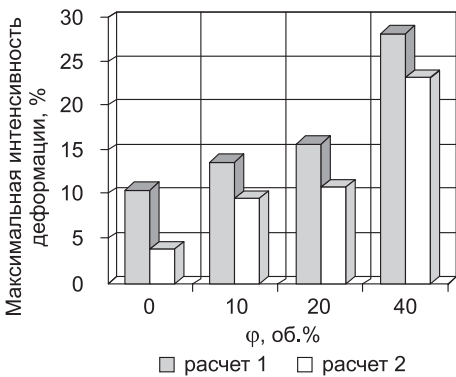


Рис. 1.15. Зависимость модуля упругости от степени наполнения



◆ эксперимент ■ расчет 1 ▲ расчет 2

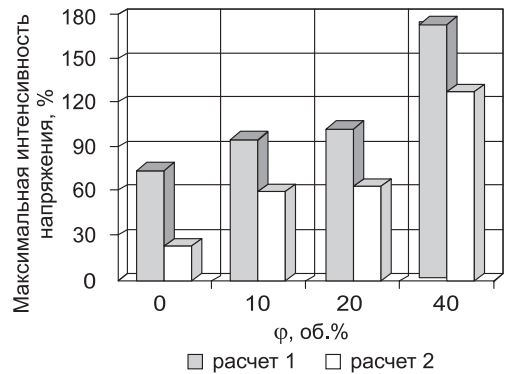


Рис. 1.16. Зависимости значений экстремальных значений интенсивностей деформаций (а) и напряжений (б) от степени кристалличности

Таблица 1.5

**Экстремальные значения интенсивностей деформаций и напряжений
при разной степени кристалличности**

Состав материала	Содержание наполнителя, мас. %	Кристалличность, %	Максимальная интенсивность деформации, %		Максимальная интенсивность напряжений, МПа	
			Расчет 1	Расчет 2	Расчет 1	Расчет 2
СВМПЭ	0	53.2	10.56	3.89	74.98	22.05
СВМПЭ + Al ₂ O ₃	10	47.3	13.77	9.68	95.31	60.80
СВМПЭ + Al ₂ O ₃	20	40.6	15.73	10.88	102.60	62.95
СВМПЭ + Al ₂ O ₃	40	26.5	28.37	23.19	174.92	128.56

ности приводит к росту локальных параметров НДС, в отличие от эффективного модуля упругости, который практически не изменяется.

Представленные модели и проведенные на их основе расчеты позволяют получить и оценить детальное распределение напряжений и деформаций в представительном объеме материала, в том числе с учетом свойств армирующих включений и внутреннего строения материала.

Применительно к СВМПЭ увеличение степени кристалличности приводит к тому, что в расчетной области кристаллическая фаза играет роль своего рода силового каркаса, в результате уменьшаются экстремальные значения деформаций при равной степени нагружения. Роль кристалличности еще более сказывается с ростом температуры. Уменьшение износа в условиях трибонагружения может быть объяснено уменьшением локальных деформаций в матрице.

Сравнение результатов расчетов, полученных на основе предложенного способа моделирования сферолитной структуры СВМПЭ, в том числе с микрочастицами Al₂O₃, и экспериментальных данных, показывает адекватное качественное и удовлетворительное количественное совпадение.

1.3. Определение эффективных теплофизических характеристик наполненных полимеров

Для определения эффективных теплофизических характеристик композиционного материала использован подход, аналогичный получению эффективных деформационно-прочностных характеристик [1.8–1.19]. Решается задача о распространении тепла по неоднородной среде с учетом конкретных теплофизических характеристик материалов матрицы и включений. В итоге получается распределение температуры по расчетной области, отличное в общем случае от распределения ее в однородной среде. При этом можно оценить некоторые интегральные характеристики такого распределения, например, расстояние, на которое распространяется тепло от внешнего источника, количество теплоты, накопленное в композиционном материале. Далее с использованием аналитического решения и формул, применимых, вообще говоря, для однородного материала, определяется значение, например, коэффициента теплопроводности по интегральным параметрам, рассчитанным для неоднородного материала. Этот коэффициент, отвечающий однородному материалу, и принимается за соответствующую эффективную характеристику неоднородной среды.

В качестве примера рассмотрим задачу об определении таких характеристик двухфазного композиционного материала, как удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности на основе информации о свойствах составляющих его фаз. Для вычисления коэффициента теплопроводности композиционного материала найдем поле распределения температуры в расчетной области для неоднородного материала, состоящего из двух фаз.

1.3.1. Расчет температурного поля

Задача о распределении температуры в различные моменты времени решается в плоской постановке. Для нахождения температурного поля в прямоугольной расчетной области $ABCD$ (рис. 1.17) решается двумерная нестационарная задача теплопроводности на основе уравнения [1.20]

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial t} = K_{xx} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + K_{yy} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}, \quad \lambda = c\rho, \quad (1.3)$$

где λ – удельная объемная теплоемкость, c – удельная теплоемкость материала, ρ – плотность, K_{xx} , K_{yy} – коэффициенты теплопроводности в соответствующих направлениях.

На линии CD задан поток тепла q , а соответствующие граничные условия записываются в виде

$$K_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} + q = 0. \quad (1.4)$$

На линиях AD и BC задаются условия симметрии (так называемые естественные граничные условия [1.22]):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{AD} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{BC} = 0. \quad (1.5)$$

На линии AB задаются либо постоянная температура (условие Дирихле), равная температуре T_{GRN} окружающей среды:

$$T|_{AB} = T_{GRN}, \quad (1.6)$$

либо условия, определяющие конвективный обмен тепла с окружающей средой

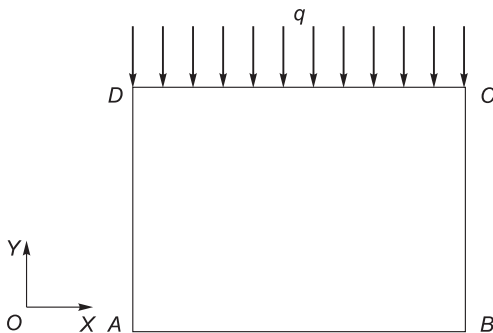


Рис. 1.17. Расчетная область $ABCD$

$$K_{yy} \frac{\partial T}{\partial y} + h(T - T_{\text{GRN}}) = 0, \quad (1.7)$$

где h – коэффициент теплообмена.

В качестве начального условия задается поле температуры во всей расчетной области в момент времени $t = 0$

$$T(x, y, 0) = T^0(x, y).$$

Решение задачи теплопроводности делается с использованием метода конечных элементов. В этом случае решение системы, состоящей из уравнения (1.3) и граничных условий (1.4)–(1.7), сводится к минимизации функционала [1.21]:

$$\chi = \int_V 0.5 \left[K_{xx} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + K_{yy} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)^2 + 2\lambda \frac{\partial T}{\partial t} T \right] dV + \int_{S_1} q T dS + \int_{S_2} \frac{h}{2} (T - T_{\text{GRN}})^2 ds, \quad (1.8)$$

здесь S_1 – площадь поверхности, где задан поток тепла; S_2 – площадь поверхности, где происходит конвективный обмен тепла.

Температура в конечном элементе задается как произведение двух независимых функций:

$$T^{(e)} = N(x, y)T(t); \text{ или в матричном виде:}$$

$$T^{(e)} = [N_i(x, y) \quad N_j(x, y) \quad N_k(x, y)] \begin{Bmatrix} T_i(t) \\ T_j(t) \\ T_k(t) \end{Bmatrix}. \quad (1.9)$$

Условие экстремума функционала приводит к следующей системе дифференциальных уравнений для одного конечного элемента:

$$[c^e] \frac{\partial \{T\}}{\partial t} + [K^e] \{T\} + \{f^e\} = 0, \quad (1.10)$$

где

$$[c^e] = \int_{V^e} \lambda [N][N]^T dV, \quad (1.11)$$

$$[K^e] = \int_{V^e} [B^e][D^e][B^e]^T dV + \int_{S_2} h [N][N]^T dS, \quad (1.12)$$

$$\{f^e\} = \int_{S_1} q [N]^T dS - \int_{S_2} h T_{\text{GRN}} [N]^T dS. \quad (1.13)$$

Здесь, в дополнение к ранее введенным обозначениям, V^e – объем конечного элемента, $[N]$ – матрица, содержащая функции формы, $[B^e]$ – матрица, содержащая производные от функции формы, $[D^e]$ – матрица свойств материала, содержащая коэффициенты теплопроводности, h – коэффициент теплообмена.

Интеграл (1.11) при решении двумерной задачи теплопроводности (матрица демпфирования) равен

$$[c^e] = \frac{\lambda A a_t}{12} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}, \quad (1.14)$$

где A – площадь конечного элемента, a_t – толщина элемента.

Матрица «теплопроводности» в двумерном случае (при отсутствии конвекции) имеет вид

$$[K^e] = \frac{k_{xx} a_t}{4A} \begin{bmatrix} b_i b_i & b_i b_j & b_i b_k \\ b_j b_i & b_j b_j & b_j b_k \\ b_k b_i & b_k b_j & b_k b_k \end{bmatrix} + \frac{k_{yy} a_t}{4A} \begin{bmatrix} c_i c_i & c_i c_j & c_i c_k \\ c_j c_i & c_j c_j & c_j c_k \\ c_k c_i & c_k c_j & c_k c_k \end{bmatrix}, \quad (1.15)$$

где $b_i = y_j - y_k$, $c_i = x_j - x_k$, остальные величины получаются круговой перестановкой индексов i, j, k .

Второй интеграл в (1.12), если конвекции подвержена сторона i, j конечного элемента, равен

$$\int_{S_2} h[N][N]^T dS = \frac{h a_t L_{ij}}{6} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (1.16)$$

где L_{ij} – длина стороны элемента между узлами i и j , h – коэффициент теплообмена. Если тепло теряется путем конвекции между сторонами j, k или k, i , то матрица (1.16) изменяется [1.21]. Если источники тепла внутри расчетной области отсутствуют, а приток тепла осуществляется в виде теплового потока q на стороне элемента с узлами i, j , то «вектор нагрузки» элемента (1.13) равен

$$\int_{S_1} q[N]^T dS = \frac{q L_{ij} a_t}{2} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad (1.17)$$

Если на стороне i, j происходит конвективный обмен тепла, то «вектор нагрузки» при решении задачи теплопроводности равен

$$\int_{S_2} h T_{\text{GRN}} [N]^T dS = \frac{h T_{\text{GRN}} L_{ij} a_t}{2} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{Bmatrix}.$$

Для сетки конечных элементов записывается система обыкновенных дифференциальных уравнений

$$[C] \frac{\partial \{T\}}{\partial t} + [K] \{T\} + \{F\} = 0, \quad (1.18)$$

где

$$[C] = \sum_e [c^e],$$

$$[K] = \sum_e [K^e],$$

$$[F] = \sum_e [f^e].$$

Заменяя производную по времени в уравнении (1.18) ее конечно-разностным аналогом, получим неявную разностную схему для решения уравнения теплопроводности методом конечных элементов [1.2, 1.22, 1.23]:

$$\left(\frac{[C]}{\Delta t} + [K] \right) \{T\}^{n+1} = \frac{[C]}{\Delta t} \{T\}^n - \{F\}^{n+1}. \quad (1.19)$$

Таким образом, если известен вектор температуры $\{T\}^n$ в момент времени t_n , то температура пластины в момент времени $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ получается в результате решения системы линейных алгебраических уравнений (1.19) методом Гаусса.

1.3.2. Определение плотности и удельной теплоемкости композиционного материала

Плотность композиционного материала рассчитывается по формуле теории смесей

$$\rho_k = \frac{V_1 \rho_1 + V_2 \rho_2}{V_1 + V_2}, \quad (1.20)$$

где V_1, V_2 – объемы первой и второй фаз; ρ_1, ρ_2 – плотность материалов первой и второй фаз.

Удельная теплоемкость композиционного материала вычисляется по аналогичному соотношению

$$C_k = \frac{c_1 m_1 + c_2 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (1.21)$$

где m_1, m_2 – масса первой и второй фаз соответственно, c_1, c_2 – удельная теплоемкость первой и второй фаз.

1.3.3. Определение коэффициента теплопроводности

Коэффициент теплопроводности рассчитывается следующим образом. Количество теплоты, передаваемое пластинке $ABCD$ через сторону DC , равно

$$Q = \sum_{i=1}^{n_1} c_1 V_i \rho_1 \Delta T_i + \sum_{j=1}^{n_2} c_2 V_j \rho_2 \Delta T_j, \quad (1.22)$$

где n_1 – число конечных элементов одной фазы, n_2 – число конечных элементов второй фазы, $\Delta T_i, \Delta T_j$ – изменение температуры в i или j конечном элементе.

Изменение температуры в каком-либо элементе пластинки равно разности между температурой $T(x, y, t)$, полученной в результате решения задачи теплопроводности, и начальной температурой $T(x, y, 0)$. То же самое количество тепло-

ты можно получить исходя из того, что композиционный материал представляет собой однородный материал с некоторым осредненным коэффициентом теплопроводности K_{yy} [1.24]:

$$Q = \frac{K_{yy} S t \Delta T}{l_{AB}}; \quad (1.23)$$

где S – площадь стороны пластинки DC ; t – время, в течение которого в пластинку передается количество теплоты Q ; ΔT – разность между температурой на стороне DC и начальной температурой пластинки; l_{AB} – расстояние, на которое распространилось тепло за время t . Если в (1.23) задаться конкретными значениями всех величин, кроме коэффициента теплопроводности, то легко видеть, что коэффициент теплопроводности определяется соотношением

$$K_{yy} = \frac{Q l_{AB}}{S t \Delta T}. \quad (1.24)$$

Если использовать теорию смесей, то коэффициент теплопроводности можно определить либо через объемы фаз

$$K_{yy} = \frac{K_1 V_1 + K_2 V_2}{V_1 + V_2}, \quad (1.25)$$

где K_1, K_2 – коэффициенты теплопроводности первой и второй фаз; либо формулой, где фигурируют массы фаз

$$K_{yy} = \frac{K_1 m_1 + K_2 m_2}{m_1 + m_2}. \quad (1.26)$$

1.3.4. Тестовая задача

Проводилось сравнение численного и аналитического решений нестационарной задачи теплопроводности для однородной пластинки. Удельная теплоемкость материала пластинки равна $C = 460$ Дж/(кг·К), удельная плотность $\rho = 7800$ кг/м³, коэффициент теплопроводности $K_{xx} = K_{yy} = 60$ Вт/(м·К). Начальная температура в расчетной области (прямоугольной пластинке) $ABCD$ равна $T(x, y, 0) = 1$. На кромках AB и AD температура равна 0. На кромках BC и CD заданы условия симметрии

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{BC} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{CD} = 0.$$

Аналитическое решение нестационарного двумерного уравнения теплопроводности при вышеприведенных граничных условиях задается следующим выражением [1.20]:

$$T(x, y, t) = \left[\sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos(\mu_n x / R) \exp(-\mu_n^2 a t / R^2) \right] \times \left[\sum_{m=1}^{\infty} A_m \cos(v_m y / L) \exp(-v_m^2 a t / L^2) \right], \quad (1.27)$$

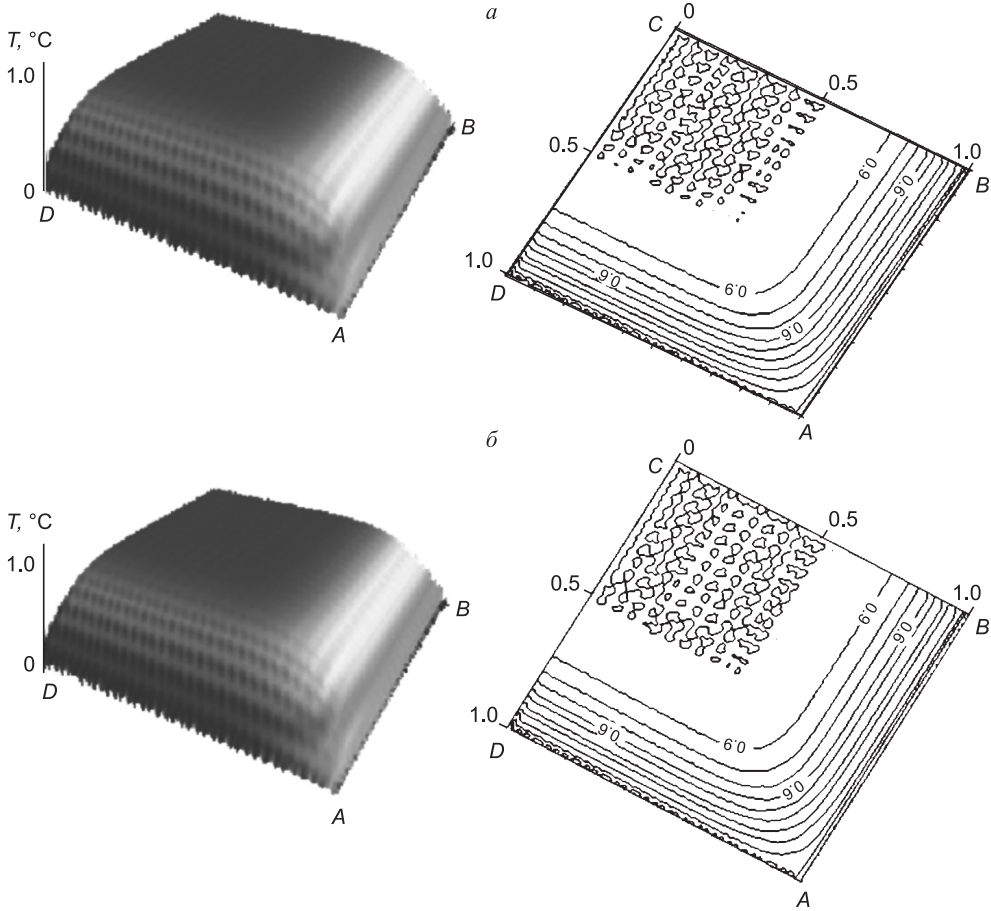


Рис. 1.18. Сравнение численного (а) и аналитического (б) решений нестационарного уравнения теплопроводности

где

$$A_n = \frac{4(-1)^{n+1}}{(2n-1)\pi}; \quad A_m = \frac{4(-1)^{m+1}}{(2m-1)\pi}; \quad \mu_n = (2n-1)\frac{\pi}{2}; \quad \nu_m = (2m-1)\frac{\pi}{2}; \quad a = \frac{K_{xx}}{c\rho};$$

$n = 1, 2, 3, \dots$; $m = 1, 2, 3, \dots$; R – длина пластинки в направлении x , L – длина пластинки в направлении y , a – коэффициент температуропроводности.

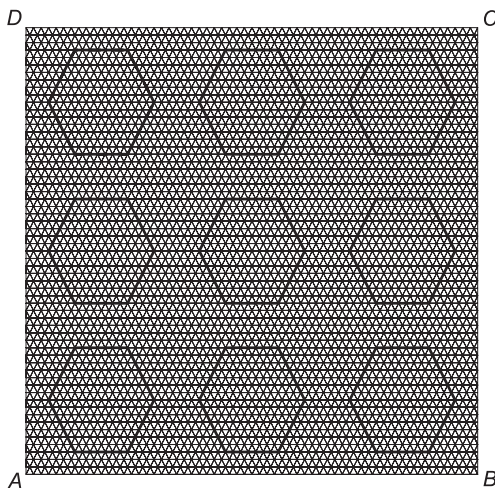
При вычислении температуры по формуле (1.27), представляющей собой бесконечный ряд, сохранялись первые десять членов ряда. Время, в течение которого идет процесс теплопроводности, равно 800 с. На рис. 1.18 приведены поверхности температуры и изотермы для этого момента времени.

1.3.5. Расчет коэффициента теплопроводности композиционного материала

Расчет проводился методом конечных элементов на сетке, содержащей 7260 элементов и 3751 узел. Число уравнений в системе при решении задачи теплопроводности равно 3751. На рис. 1.19 показана пластинка из неоднородного материала вместе с нанесенной на ней сеткой конечных элементов. Включения в пластинке показаны жирными линиями. В расчетах принималось, что неоднородная пластинка состоит из двух материалов: железа и полиэтилена. Для железа принимались следующие значения физических характеристик: удельная теплоемкость $C = 460$ Дж/(кг·К), плотность $\rho = 7800$ кг/м³, коэффициент теплопроводности $K_{yy} = 60$ Вт/(м·К). Характеристики полиэтилена принимались следующими: удельная теплоемкость $C = 1257$ Дж/(кг·К), плотность $\rho = 1333$ кг/м³, коэффициент теплопроводности $K_{yy} = 0.14$ Вт/(м·К).

На границе двух разнородных материалов выполняются условия идеального контакта, а именно: равенство температуры и тепловых потоков на линии сопряжения двух тел с различными теплофизическими характеристиками [1.20]. Изотермы в неоднородной пластинке и в пластинке из однородного материала получены из решения нестационарной задачи теплопроводности (решения дифференциального уравнения в частных производных с граничными условиями Дирихле и Неймана).

При вычислении коэффициента теплопроводности по формуле (1.24) количество теплоты в пластинке вычисляется по формуле (1.22), в которую входит ΔT_i . Изменение температуры в каждом элементе пластинки находится из решения задачи теплопроводности для двухфазной пластинки, для нее же определяется количество теплоты, затем это количество теплоты используется в формуле (1.24) для нахождения коэффициента теплопроводности эквивалентного по этой теплофизической характеристике однородного материала. Таким образом, коэффициент теплопроводности эквивалентного однородного материала находится из условия, что количество теплоты, накопленное в двухфазной пластинке, равно количеству теплоты в пластинке из однородного материала. На рис. 1.20 приводятся изотермы в пластинке из двухфазного материала (слева) и изотермы в



пластинке из однородного материала для различных моментов времени с теплофизическими характеристиками, вычисленными по формулам (1.20), (1.21), (1.24).

Характеристики эквивалентного однородного материала в результате расчета будут следующие: плотность $\rho_k = 3690$ кг/м³, удельная теплоемкость $C_k = 643$ Дж/(кг·К), коэффициент

Рис. 1.19. Сетка конечных элементов, нанесенная на неоднородную пластинку, состоящую из двух различных материалов

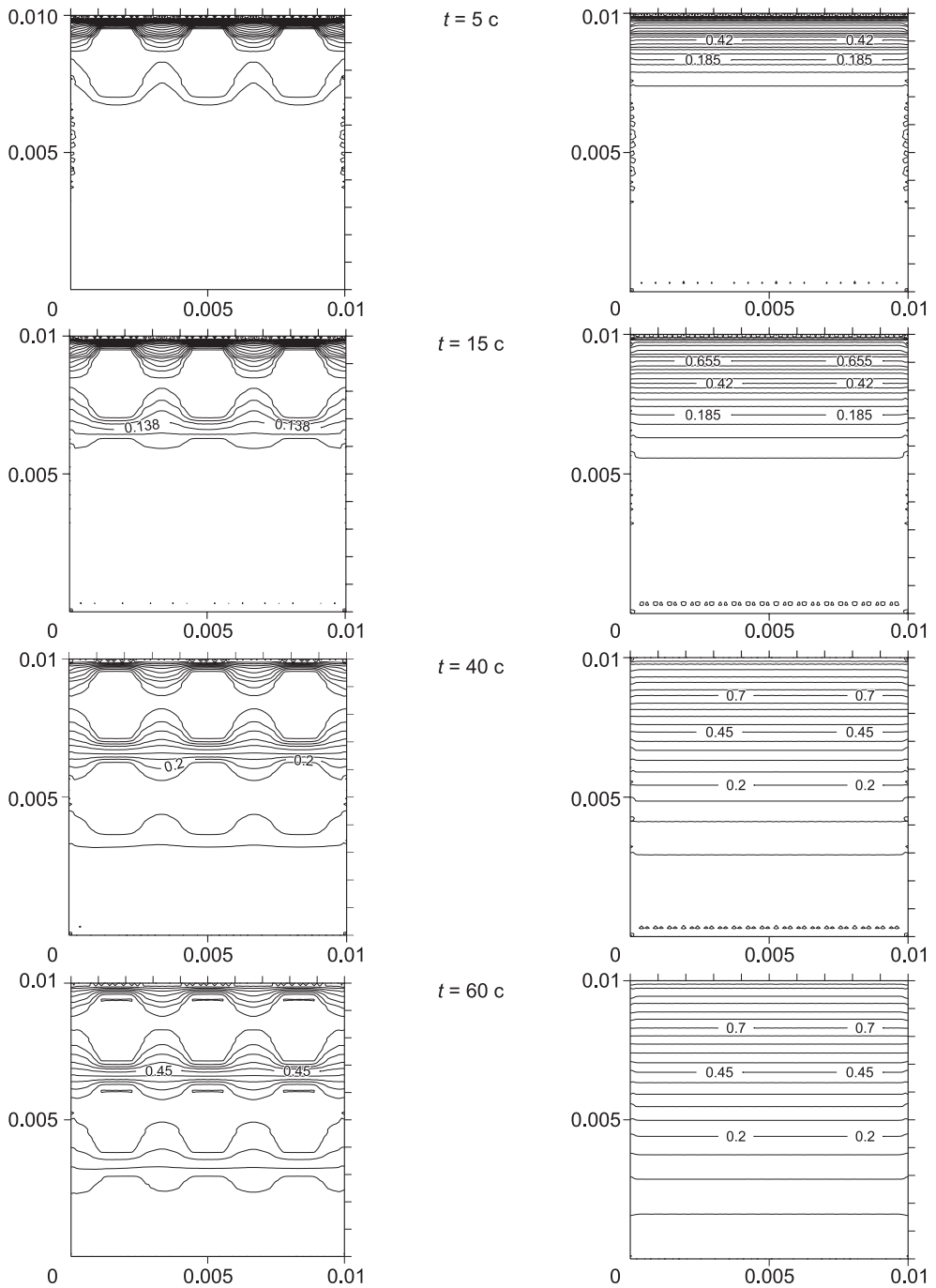


Рис. 1.20. Изотермы в неоднородном (слева) и в эквивалентном однородном (справа) материале, соответствующие различным моментам времени

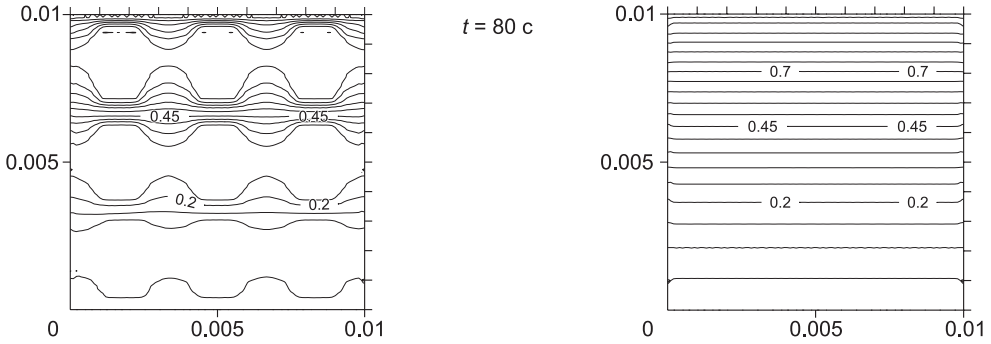


Рис. 1.20. (Окончание)

теплопроводности $K_{yy} = 0.38$ Вт/(м·К). Изотермы в неоднородном и однородном материале получены из решения задачи теплопроводности (решения дифференциального уравнения в частных производных с граничными условиями Дирихле и Неймана). На кромках AB и CD ставятся условия Дирихле ($T = 0$; $T = 1$), на кромках AD и BC – симметрии $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$.

На рис. 1.21 приведены изолинии и поверхности температуры в двухфазном материале (a) и однородном материале с характеристиками, вычисленными по формулам (1.20), (1.21), (1.24), коэффициент теплопроводности равен $K_{yy} = 0.38$ Вт/(м·К) (b), из композиционного материала с характеристиками, вычисленными по формулам (1.20), (1.21), (1.25), коэффициент теплопроводности

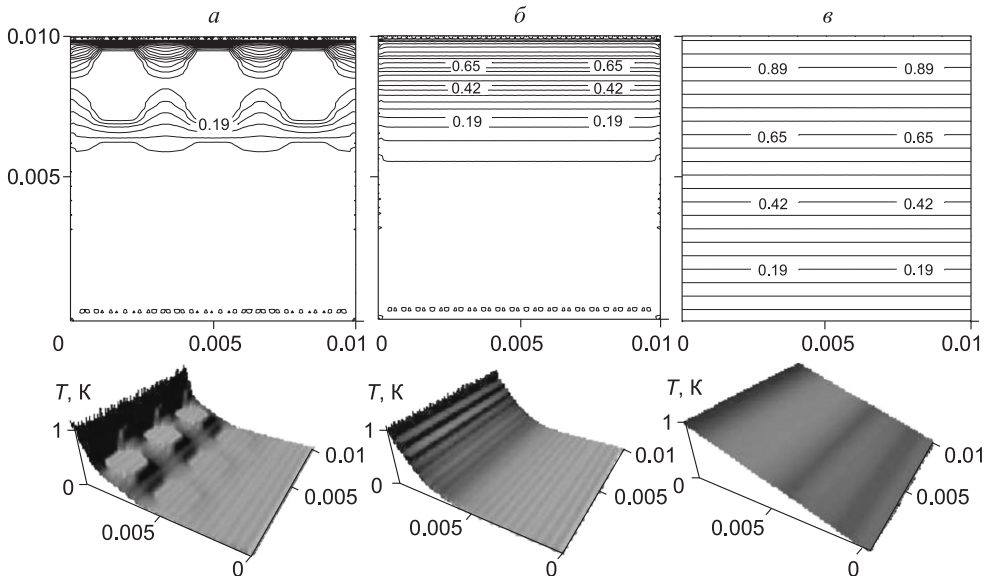
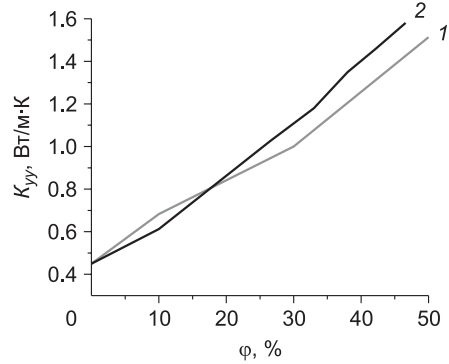


Рис. 1.21. Изолинии и поверхности температуры на момент времени, равный 15 с, в неоднородном двухфазном материале (a), в однородном материале с $K_{yy} = 0.38$ Вт/(м·К) (b), в однородном материале с $K_{yy} = 22$ Вт/(м·К) (c)

Рис. 1.22. Зависимость коэффициента теплопроводности (K_{yy}) от степени наполнения ϕ : 1 – экспериментальная кривая, 2 – расчетная



равен $K_{yy} = 22$ Вт/(м·К) (в). На кромках AB и DC задавались условия Дирихле, на кромках AD и BC – симметрии. Нетрудно заметить, что поверхности, характеризующие распределения температуры, и изотермы на рис. 1.21, a и b весьма близки, а отличия в

поверхностях распределения температуры и в изотермах на рис. 1.21, b по сравнению с a и b имеют принципиальный, качественный характер.

Из полученных результатов следует, что скорости распространения тепла в неоднородном двухфазном материале и в однородном материале с характеристиками, вычисленными по формулам (1.20), (1.21), (1.24), примерно равны. Скорость распространения тепла в материале с коэффициентом теплопроводности, вычисленным по теории смесей по формуле (1.25), превышает скорость распространения тепла в неоднородной пластинке практически втрое.

Количества теплоты в неоднородном материале (рис. 1.21, a) и в однородном (рис. 1.21, b), характеристики которого рассчитаны по формулам (1.20), (1.21), (1.24), отличаются на 20 %.

Количества теплоты в неоднородном и однородном материале с характеристиками, рассчитанными по формулам (1.20), (1.21), (1.25), отличается в 3.5 раза. Таким образом, вычисление коэффициента теплопроводности композиционного материала по теории смесей по формуле (1.25) или (1.26) приводит к большим погрешностям.

Эффективный коэффициент теплопроводности, или коэффициент теплопроводности эквивалентного однородного материала, необходимо вычислять по формуле (1.22), для использования которой необходимо иметь решение задачи теплопроводности для неоднородного материала.

Приведенный пример свидетельствует о том, что при определении эффективных теплофизических характеристик, как и деформационно-прочностных, теория смесей совершенно непригодна. Так, по теории смесей расчет по объемному содержанию включений (около 50 %) дает значение эффективного коэффициента теплопроводности примерно равным $K_{yy} = 30$ Вт/(м·К); если же взять за основу массовое содержание, оценка будет еще выше. Ни в том, ни в другом случае получаемые значения не соответствуют реальности. Предлагаемый подход к определению эффективного коэффициента теплопроводности в этом отношении представляется вполне оправданным.

В качестве подтверждения применимости описанного подхода на рис. 1.22 приведены экспериментально полученная зависимость коэффициента теплопроводности от содержания армирующих включений (кривая 1) и расчетная (кривая 2). Эти зависимости приведены для бутадиен-стирольного каучука, наполненного медным порошком с объемной степенью наполнения (в эксперименте) 10, 30 и 50 %.

Расхождение расчетных результатов не превышают 10 % от экспериментальных данных в диапазоне степеней наполнения от 0 до 30 %.

1.3.6. Решение задачи теплопроводности для материалов с анизотропией свойств

Решение нестационарной двумерной задачи теплопроводности как для изотропного, так и для ортотропного тела при задании на границе расчетной области потока тепла q и конвективного теплообмена сводится к минимизации функционала (1.8). Матрица теплопроводности (1.12) рассчитывается с учетом свойств материала. Матрица свойств ортотропного материала, когда главные оси тензора теплопроводности (оси OX_1, OY_1) совпадают с глобальными осями OX, OY , равна

$$[D^1] = [D] = \begin{bmatrix} K_{xx} & 0 \\ 0 & K_{yy} \end{bmatrix}.$$

Если главные оси тензора теплопроводности материала OX_1, OY_1 локальной системы координат составляют с глобальными осями OX, OY всей механической системы угол α (рис. 1.23), то матрица свойств материала $[D]$ в глобальной системе координат OX, OY примет вид [1.2, 1.21–1.23]

$$[D] = \begin{bmatrix} K_{xx} \cos^2 \alpha + K_{yy} \sin^2 \alpha & (K_{xx} - K_{yy}) \cos \alpha \sin \alpha \\ (K_{xx} - K_{yy}) \cos \alpha \sin \alpha & K_{xx} \sin^2 \alpha + K_{yy} \cos^2 \alpha \end{bmatrix}. \quad (1.28)$$

Матрицу свойств материала $[D]$ в глобальной системе координат можно получить из матрицы $[D^1]$ посредством следующих преобразований [1.2]:

$$[D] = [T][D^1][T]^T, \quad (1.29)$$

где матрица

$$[T] = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix},$$

α – угол между главными осями тензора теплопроводности OX_1, OY_1 и осями OX, OY .

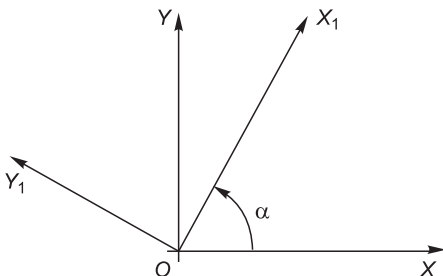


Рис. 1.23. Расположение главных осей тензора теплопроводности материала OX_1, OY_1 и глобальных осей OX, OY всей механической системы

1.3.7. Определение параметров напряженно-деформированного материала с учетом температурных напряжений

Случай изотропного материала

Расчет напряженно-деформированного состояния изотропного материала с использованием метода конечных элементов подробно описан в гл. 2. Вектор начальной деформации в случае плоского напряженного состояния при учете температуры равен

$$\{\varepsilon_0\} = \alpha \Delta T \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{Bmatrix},$$

где α – коэффициент температурного расширения, ΔT – перепад температуры (нагрев) одного конечного элемента.

В случае плоского напряженного состояния интеграл, связанный с тепловым расширением (начальной деформацией), равен

$$\int_V [B^{(e)}]^T [D^{(e)}] \{\varepsilon_0\} dV = \frac{Ea\alpha\Delta T}{2(1-\nu)} \begin{Bmatrix} b_i \\ c_i \\ b_j \\ c_j \\ b_k \\ c_k \end{Bmatrix},$$

где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона, a_i – толщина элемента, $b_i = y_j - y_k$, $c_i = x_k - x_j$. Коэффициенты b_j , c_j , b_k , c_k получаются круговой подстановкой. В случае плоского деформированного состояния вектор начальной деформации $\{\varepsilon_0\}$ и матрица упругих коэффициентов $[D^{(e)}]$ изменяются [1.21].

В качестве теста выбрана задача, аналитически решенная Рэлеем [1.25]. Рассматривается медная пластинка, которая имеет начальную температуру 10°C . Затем пластинка охлаждается таким образом, что на двух ее внешних поверхностях (параллельных срединной поверхности XOZ) устанавливается температура 0°C . Решается задача теплопроводности и находится распределение температуры по толщине пластинки вдоль оси OY . Распределение температуры по толщине пластинки в различные моменты времени приведено на рис. 1.24.

Следует отметить, что через промежуток времени, равный 0.0004 с, кривая распределения температуры вдоль оси y имеет вид параболы.

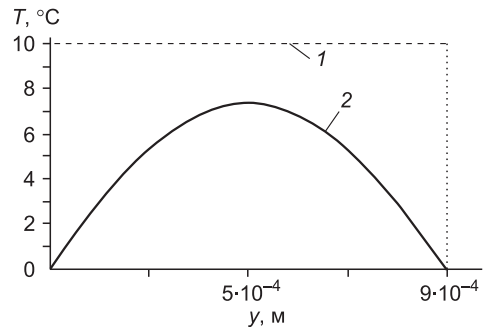


Рис. 1.24. Распределение температуры в медной пластинке в моменты времени $t = 0$ (прямая 1) и $t = 0.0004$ с (кривая 2)

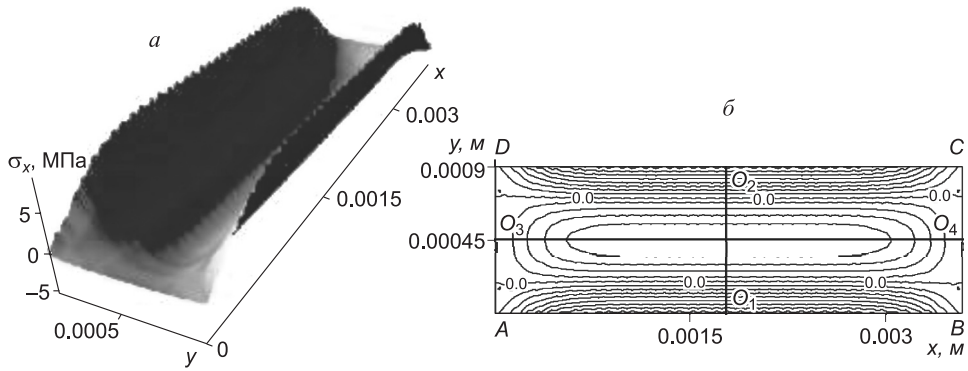


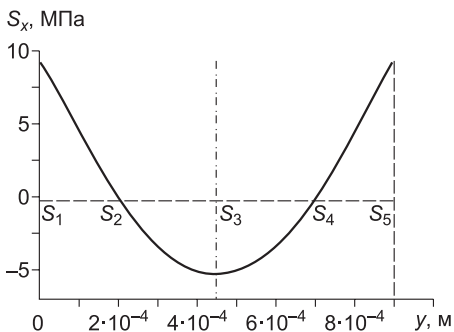
Рис. 1.25. Распределение температурных напряжений σ_x (а), изолинии температурных напряжений σ_x (б)

Граничные условия при решении задачи теплопроводности ставились следующие: на сторонах AD и BC (рис. 1.25) – условия симметрии, на сторонах AB и CD – условия Дирихле, т. е. температура приравнивается к постоянной величине, в данном примере к нулю.

В результате изменения температуры в пластинке возникают температурные напряжения. При решении задачи термоупругости в пластинке $ABCD$ ставились условия симметрии. На линии O_1O_2 перемещение вдоль оси x приравнивалось нулю, т.е. $U|_{O_1O_2} = 0$, на линии O_3O_4 перемещение вдоль оси y приравнивалось нулю, т.е. $V|_{O_3O_4} = 0$.

В результате понижения температуры на кромках AB и CD возникают растягивающие напряжения, а в середине расчетной области (линия O_3O_4) возникают сжимающие напряжения, что хорошо видно из рис. 1.25, а. Линия с нулевыми напряжениями σ_x располагается параллельно сторонам AB и CD на расстоянии, примерно равном 0.25 толщины пластинки.

Половина толщины пластинки c в тестовом примере равна $c = 0.45$ мм, на расстоянии, равном $0.56 c$ от срединной поверхности пластинки напряжения $\sigma_x = 0$. Как нетрудно видеть из рис. 1.26, расстояние $S_1S_2 = 0.44 c$, расстояние $S_2S_3 = 0.56 c$, что совпадает с аналитической формулой, приведенной в [1.25].

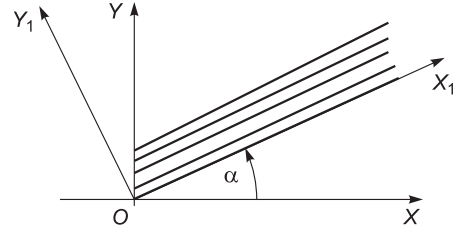


Случай анизотропного материала

Вектор начальной температурной деформации в случае плоского напряженного состояния в локальной системе координат OX_1, OY_1 , совпадающей с осями ортотропии, равен

Рис. 1.26. Распределение напряжений σ_x по толщине пластинки вдоль линии O_1O_2

Рис. 1.27. Глобальная система координат XOY и локальная система координат X_1OY_1



$$\{\varepsilon_0^1\} = \begin{Bmatrix} \lambda_1 \Delta T \\ \lambda_2 \Delta T \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad (1.30)$$

где λ_1, λ_2 – коэффициенты температурного расширения вдоль осей ортотропии OX_1, OY_1 , ΔT – изменение температуры (нагрев, охлаждение) одного конечного элемента.

Вектор температурной деформации $\{\varepsilon_0\}$ в глобальной системе координат XOY связан с вектором деформации $\{\varepsilon_0^1\}$ в локальной системе координат X_1OY_1 (рис. 1.27) следующим образом [1.26]:

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_{x0} \\ \varepsilon_{y0} \\ \gamma_{xy0} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha & -\sin \alpha \cos \alpha \\ \sin^2 \alpha & \cos^2 \alpha & \sin \alpha \cos \alpha \\ 2 \sin \alpha \cos \alpha & -2 \sin \alpha \cos \alpha & \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{x_1 0}^1 \\ \varepsilon_{y_1 0}^1 \\ \gamma_{x_1 y_1 0}^1 \end{Bmatrix}. \quad (1.31)$$

Равенство (1.31) в сокращенной форме можно записать в виде $\{\varepsilon_0\} = [T^*]^{-1} \{\varepsilon_0^1\}$,

где

$$[T^*] = \begin{bmatrix} \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha & \sin \alpha \cos \alpha \\ \sin^2 \alpha & \cos^2 \alpha & -\sin \alpha \cos \alpha \\ -2 \sin \alpha \cos \alpha & 2 \sin \alpha \cos \alpha & \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \end{bmatrix}.$$

Следуя авторам [1.26], матрицу $[T^*]$ назовем матрицей трансформации для деформаций. Матрица упругих характеристик в случае, когда локальные оси (ортотропии) X_1OY_1 совпадают с глобальными осями XOY , равна

$$[D] = [D^1] = \begin{bmatrix} d_{11}^1 & d_{12}^1 & 0 \\ d_{12}^1 & d_{22}^1 & 0 \\ 0 & 0 & d_{33}^1 \end{bmatrix},$$

где величины $d_{11}^1, d_{22}^1, d_{12}^1, d_{33}^1$ равны соответственно

$$d_{11}^1 = \frac{E_1}{1 - \nu_1 \nu_2}, \quad d_{22}^1 = \frac{E_2}{1 - \nu_1 \nu_2}, \quad d_{12}^1 = \frac{E_1 \nu_2}{1 - \nu_1 \nu_2}, \quad d_{33}^1 = G,$$

где E_1, E_2 – модули упругости вдоль осей X_1, Y_1 ; ν_1, ν_2 – коэффициенты Пуассона; G – модуль сдвига.

Матрица упругих характеристик $[D]$ в случае, когда локальные оси ортотропии X_1OY_1 не совпадают с глобальными осями XOY :

$$[D] = [T][D^1][T^*]^{-1}, \quad (1.32)$$

где $[D_1]$ – матрица упругих характеристик в локальных осях ортотропии X_1OY_1 , $[T]$ – матрица трансформации для напряжений, $[T^*]$ – матрица трансформации для деформаций.

Матрица трансформации для напряжений равна [1.29]

$$[T] = \begin{bmatrix} \cos^2 \alpha & \sin^2 \alpha & 2 \sin \alpha \cos \alpha \\ \sin^2 \alpha & \cos^2 \alpha & -2 \sin \alpha \cos \alpha \\ -\sin \alpha \cos \alpha & \sin \alpha \cos \alpha & \cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha \end{bmatrix}. \quad (1.33)$$

Следует отметить, что $[T^*]^{-1} = [T]T$, т.е. обратная матрица трансформации деформаций равна транспонированной матрице трансформации для напряжений [1.26].

С учетом вышеприведенного замечания матрица упругих характеристик может быть представлена в следующем виде:

$$[D] = [T][D^1][T]^T. \quad (1.34)$$

Следовательно, матрица упругих характеристик анизотропного тела будет полностью заполненной и запишется в виде

$$[D] = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{12} & d_{22} & d_{23} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \end{bmatrix}. \quad (1.35)$$

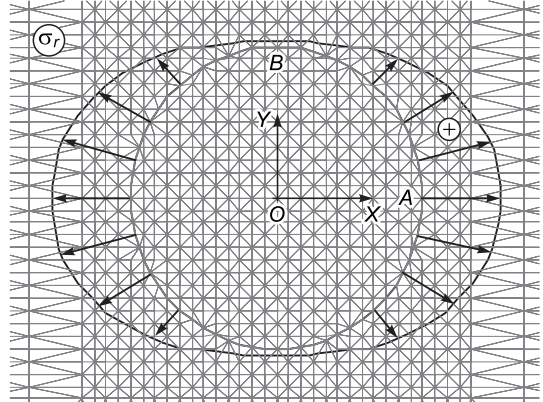
В матрице $[D]$ ее элементы равны:

$$\begin{aligned} d_{11} &= d_{11}^1 \cos^4 \alpha + d_{22}^1 \sin^4 \alpha + 2(d_{12}^1 + 2d_{33}^1) \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha; \\ d_{22} &= d_{11}^1 \sin^4 \alpha + d_{22}^1 \cos^4 \alpha + 2(d_{12}^1 + 2d_{33}^1) \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha; \\ d_{12} &= (d_{11}^1 + d_{22}^1) \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha + d_{12}^1 (\cos^4 \alpha + \sin^4 \alpha) - 4d_{33}^1 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha; \\ d_{13} &= [d_{22}^1 \sin^2 \alpha - d_{11}^1 \cos^2 \alpha + (d_{12}^1 + 2d_{33}^1)(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)] \sin \alpha \cos \alpha; \\ d_{23} &= [d_{22}^1 \cos^2 \alpha - d_{11}^1 \sin^2 \alpha - (d_{12}^1 + 2d_{33}^1)(\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)] \sin \alpha \cos \alpha; \\ d_{33} &= (d_{11}^1 - 2d_{12}^1 + d_{22}^1) \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha + d_{33}^1 (\cos^2 \alpha - \sin^2 \alpha)^2. \end{aligned} \quad (1.36)$$

В случае плоского напряженного состояния интеграл, связанный с тепловым расширением (начальной деформацией) и входящий в вектор сил, равен [1.21]

$$\int_V [B^{(e)}]^T [D^{(e)}] \{\epsilon_0\} dV. \quad (1.37)$$

Рис. 1.28. Относительные радиальные напряжения на контуре жесткого включения в ортотропной пластинке из березовой фанеры при растяжении вдоль оси OX

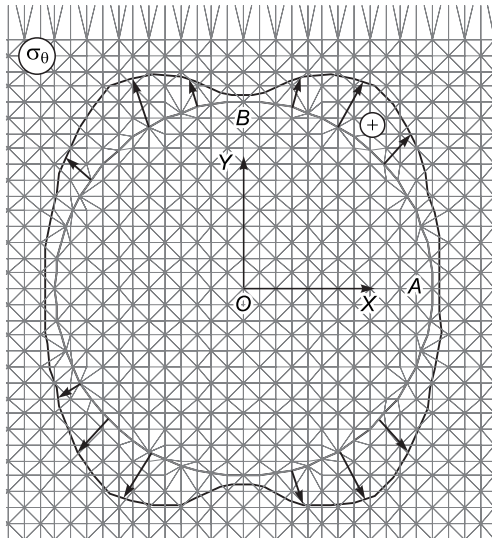


В формуле (1.37) матрица $[B^{(e)}]^T$ вычисляется так же, как для изотропного материала. Матрица упругих характеристик $[D^{(e)}]$ подставляется из формулы (1.35), вектор температурной деформации $\{\epsilon_0\}$ – из (1.37).

В качестве тестовой задачи рассмотрим анизотропную (фанерную) пластинку с круговым включением при растяжении. Решение этой задачи описано в работе [1.30]. Для всех случаев тестовых расчетов больший модуль упругости направлен вдоль оси OX .

Расчетная область содержит 7200 элементов и 3721 узел. На рис. 1.28 приведена круговая диаграмма относительных напряжений σ_r/p по контуру жесткого кругового включения при растяжении пластинки из березовой фанеры вдоль оси OX равномерным напряжением p , приложенным к вертикальным краям пластинки AD и BC . Механические характеристики фанеры следующие [1.27]. Модули упругости $E_1 = 1.2 \cdot 10^{10}$ Па, $E_2 = 0.6 \cdot 10^{10}$ Па, модуль сдвига $G = 0.07 \times 10^{10}$ Па, коэффициенты Пуассона $\nu_1 = 0.071$, $\nu_2 = 0.0355$. Относительное напряжение в точке A равно $\sigma_r/p = 1.19$. Относительное напряжение в точке A , приведенное в [1.30], равно $\sigma_r/p = 1.23$.

На рис. 1.29 представлена круговая диаграмма относительного окружного напряжения σ_θ/p на контуре жесткого кругового включения при растяжении пластинки вдоль оси OX . Относительное напряжение в точке A равно $\sigma_\theta/p = 0.044$, указанное в [1.28] $\sigma_\theta/p = 0.044$.



На рис. 1.30, а приведена круговая диаграмма относительных окружных напряжений σ_θ/p по контуру кругового отверстия при растяжении ортотропной пластинки равномерными напряжениями p вдоль оси OX . Главные направления упругости материала

Рис. 1.29. Относительные окружные напряжения на контуре жесткого включения в ортотропной пластинке из березовой фанеры при растяжении вдоль оси OX

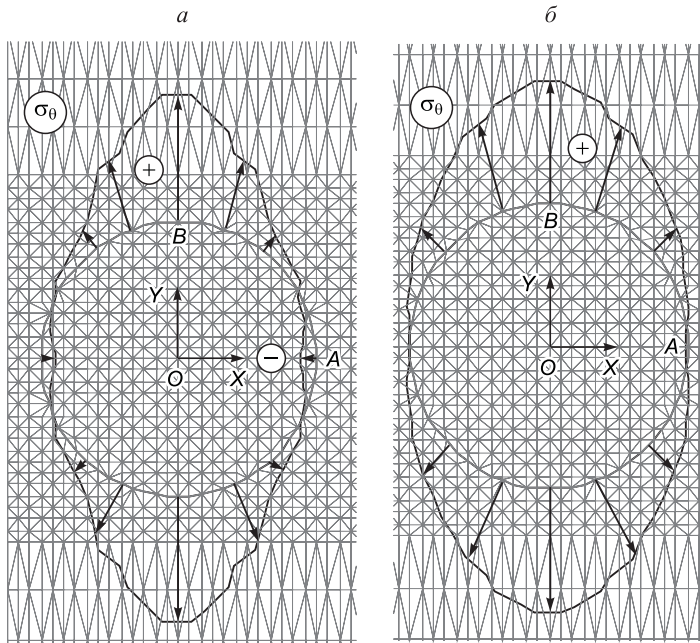


Рис. 1.30. Распределение относительных окружных напряжений σ_0/p : *a* – по окружности отверстия (ядро отсутствует) при растяжении оси *OX*; *б* – по окружности кругового включения из упругого материала при растяжении ортотропной пластинки из березовой фанеры вдоль оси *OX*

направлены вдоль осей *OX* и *OY*. Максимальное относительное напряжение в точке *B* равно $\sigma_0/p = 5.63$. Величина относительного напряжения в точке *B*, приведенного в [1.27], равна $\sigma_0/p = 5.45$; *p* – нагрузка, приложенная к вертикальным кромкам пластинки и направленная вдоль оси *OX*.

На рис. 1.30, *б* приведена круговая диаграмма относительных окружных напряжений по контуру кругового включения при растяжении ортотропной пластинки равномерными напряжениями *p*, приложенными вдоль оси *OX*. Модули упругости включения в 2 раза меньше модулей упругости пластинки. Главные направления упругости материала пластинки направлены вдоль осей *OX* и *OY*. Большой модуль упругости пластинки направлен по оси *OX*. Максимальное отношение напряжений в точке *B*, полученное в данной работе, $\sigma_0/p = 1.67$ (в [1.27] – 1.68), минимальное отношение в точке *A* $\sigma_0/p = -0.063$ (в [1.27] – 0.062).

На рис. 1.31 приведены изотермы в анизотропной пластинке при различных положениях главных осей тензора теплопроводности (φ – угол поворота главных осей тензора теплопроводности относительно осей *OX*, *OY*). Время протекания процесса – 15 с. Интервал между соседними изотермами 25 °С. Решение задачи теплопроводности для анизотропной полосы, приведенное на рис. 1.31, качественно совпадает с решением, полученным в [1.28].

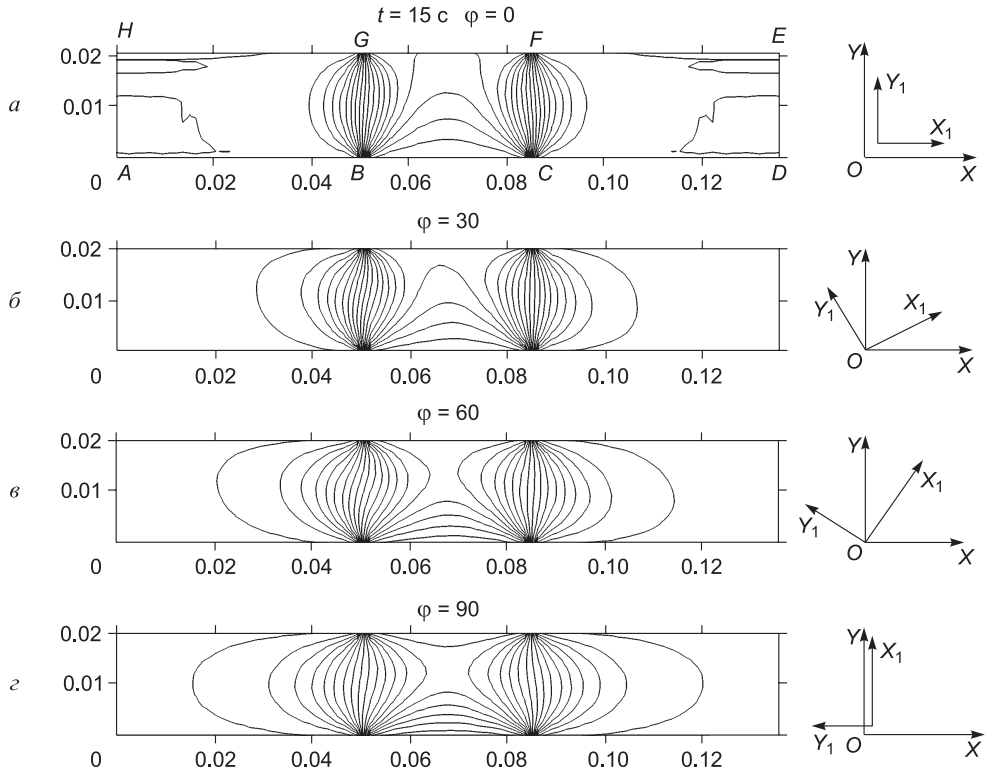


Рис. 1.31. Поле температуры (изотермы) в анизотропной пластинке при различных ориентациях главных осей тензора теплопроводности:

a – главные оси тензора теплопроводности OX_1, OY_1 совпадают с осями OX, OY ; *б* – оси OX_1, OY_1 повернуты относительно осей OX, OY на 30° ; *в* – оси OX_1, OY_1 повернуты на 60° против часовой стрелки относительно OX, OY ; *г* – оси OX_1, OY_1 повернуты на 90° относительно осей OX, OY

1.3.8. Напряженно-деформированное состояние металлической подложки с анизотропным покрытием под действием температуры и нормальных и касательных напряжений

Рассматривается металлическая подложка с анизотропным покрытием под действием теплового и механического нагружения. При решении задачи теплопроводности и напряженно-деформированного состояния пластинки с анизотропным покрытием использовалась сетка, содержащая 14 580 узлов, 28 680 элементов. Алгебраические системы содержали в себе 14 580 и 29 160 уравнений соответственно при решении задачи теплопроводности и напряженно-деформированного состояния.

Физико-механические характеристики покрытия следующие. Модули упругости $E_1 = 1.0 \cdot 10^{10}$ Па, $E_2 = 0.1 \cdot 10^{10}$ Па, модуль сдвига $G = 2.0 \cdot 10^7$ Па, коэффициенты Пуассона равны $\nu_1 = 0.4$, $\nu_2 = 0.04$. Плотность материала покрытия $\rho = 500$ кг/м³, удельная теплоемкость $C = 2390$ Дж/(кг·К). Коэффициенты тепло-

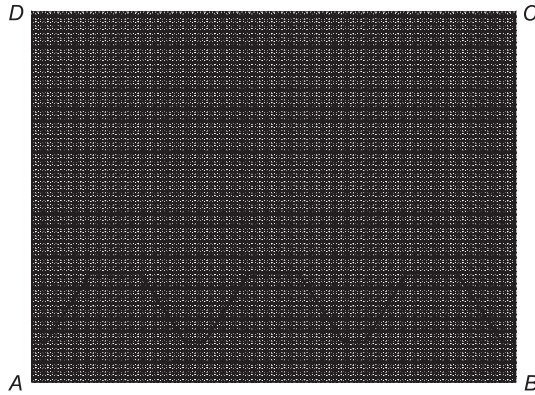


Рис. 1.32. Сетка конечных элементов, используемая при решении задач теплопроводности и напряженно-деформированного состояния

расширения вдоль осей ортотропии $\alpha_{x_1x_1} = 1 \cdot 10^{-5}$ (1/град), $\alpha_{y_1y_1} = 3 \cdot 10^{-5}$ (1/К).

Физико-механические характеристики металлической пластинки следующие. Модуль упругости $E = 2.0 \cdot 10^{11}$ Па, коэффициент Пуассона $\nu = 0.3$, плотность $\rho = 7800$ кг/м³, удельная теплоемкость $C = 460$ Дж/(кг · К), коэффициент теплопроводности $K = 60$ Вт/(м · К), коэффициент температурного расширения $\alpha = 12.0 \cdot 10^{-6}$ (1/К). На рис. 1.32 черная жирная линия разделяет анизотропное покрытие и металлическую подложку, металлическая подложка внизу области $ABCD$, покрытие вверху.

На рис. 1.33 приведены поверхности и изолинии температуры, напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{12} под действием только теплового нагружения. Начальная температура пластинки и покрытия равна 0.

При решении задачи теплопроводности на кромке DC задана температура 100 °С, на кромке $AB - 0$ °С. На кромках AD и BC заданы условия симметрии (теплоизоляции). При решении задачи НДС под действием температурного нагружения на кромках AB и DC заданы условия заземления ($U = 0$; $V = 0$).

На рис. 1.34 приведены поверхности и изолинии температуры и напряжений в пластинке с анизотропным покрытием под действием теплового и механического нагружения. На кромке DC задаются смещения вдоль оси OX и вдоль оси OY ($U|_{DC} = 0.00044 L_{DC}$, $V|_{DC} = -0.00012 L_{DA}$) и температура $T|_{DC} = 100$ °С. Время, в течение которого проходит процесс, равно 35 с.

При решении задачи теплопроводности на кромке DC задана температура 100 °С, на кромке $AB - 0$ °С. На кромках AD и BC заданы условия симметрии (теплоизоляции). При решении задачи напряженно-деформированного состояния на кромке AB задано условие заземления ($U = 0$; $V = 0$).

На рис. 1.35 приведены поверхности и изолинии распределения температуры и напряжений в пластинке с анизотропным покрытием под действием температурного и механического нагружения. На кромке DC задаются смещения вдоль оси OX и вдоль оси OY ($U|_{DC} = -0.00044 L_{DC}$, $V|_{DC} = -0.00012 L_{DA}$) и температура $T|_{DC} = 100$ °С.

При решении задачи напряженно-деформированного состояния на кромке AB заданы условия заземления. Из рис. 1.34, 1.35 нетрудно заметить своеобразную симметрию напряженно-деформированного состояния при различных условиях нагружения на верхней кромке пластинки DC . В случае пластинки с покрытием можно за счет переориентации осей ортотропии покрытия получить

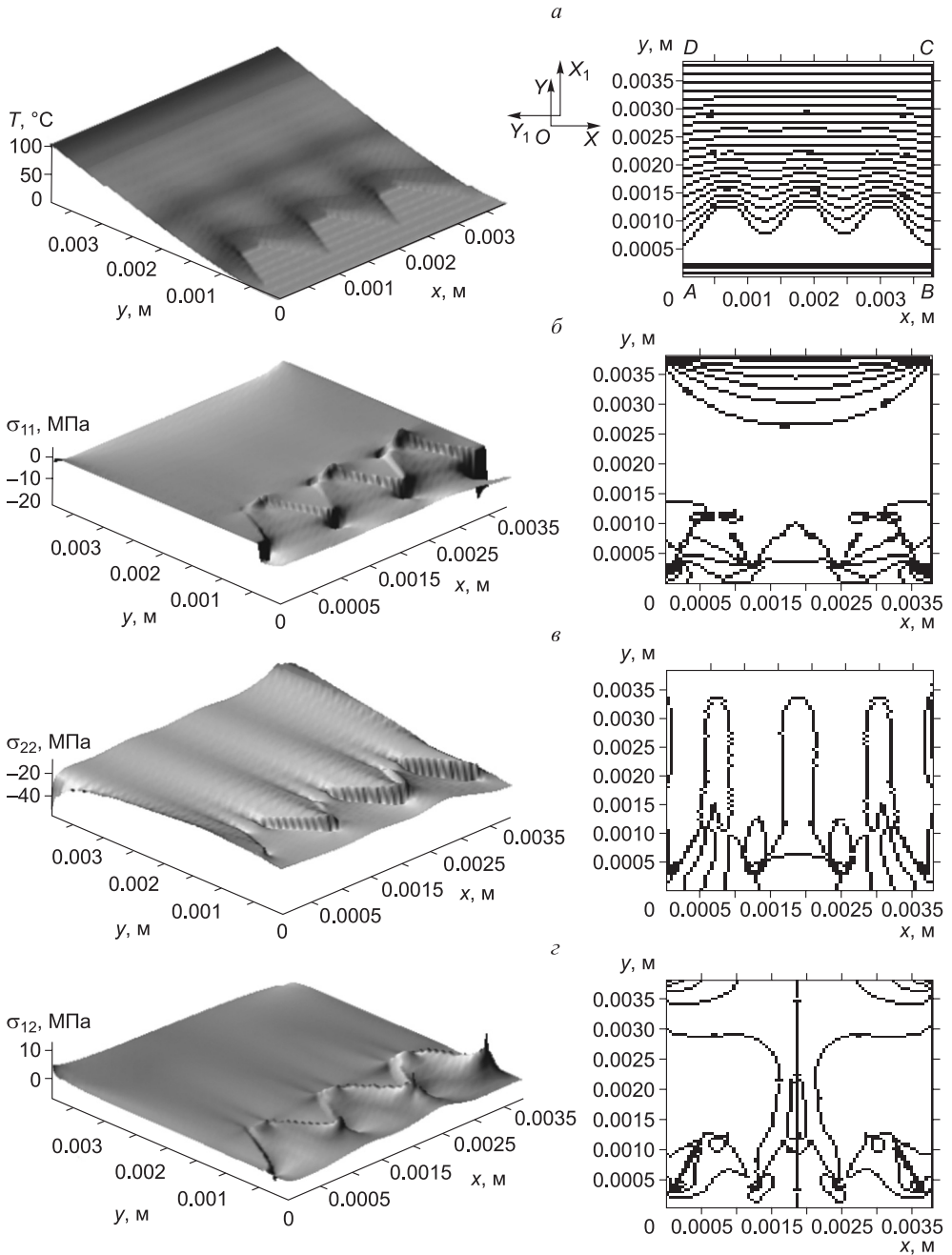


Рис. 1.33. Распределение температуры и напряжений в пластинке с анизотропным покрытием, обусловленных изменением температуры. Главные оси тензора теплопроводности OX_1, OY_1 покрытия повернуты на 90° относительно осей координат OX, OY

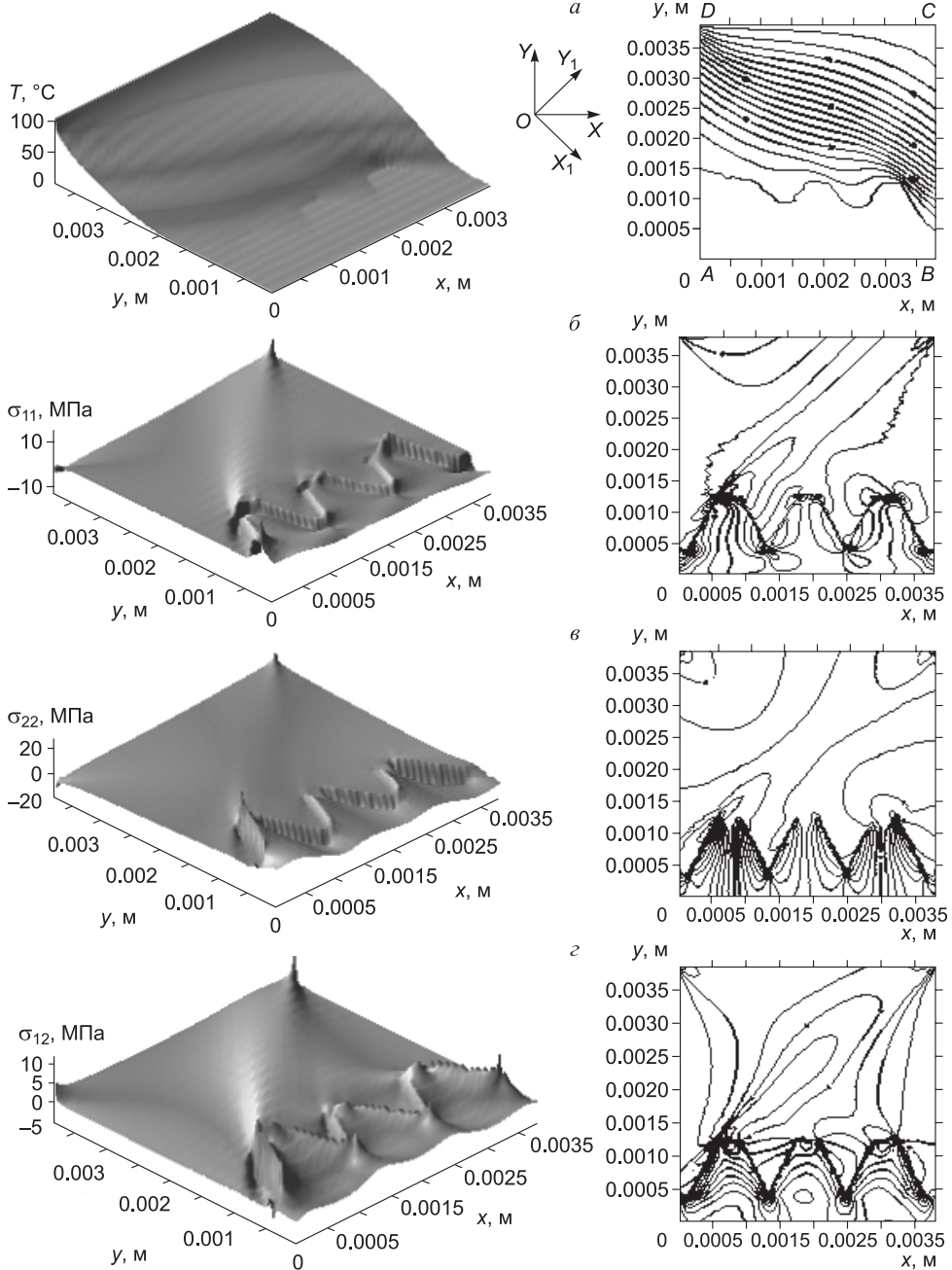


Рис. 1.34. Распределение температуры и температурных напряжений в пластинке с анизотропным покрытием. Главные оси тензора теплопроводности OX_1 , и OY_1 повернуты на 45° по часовой стрелке

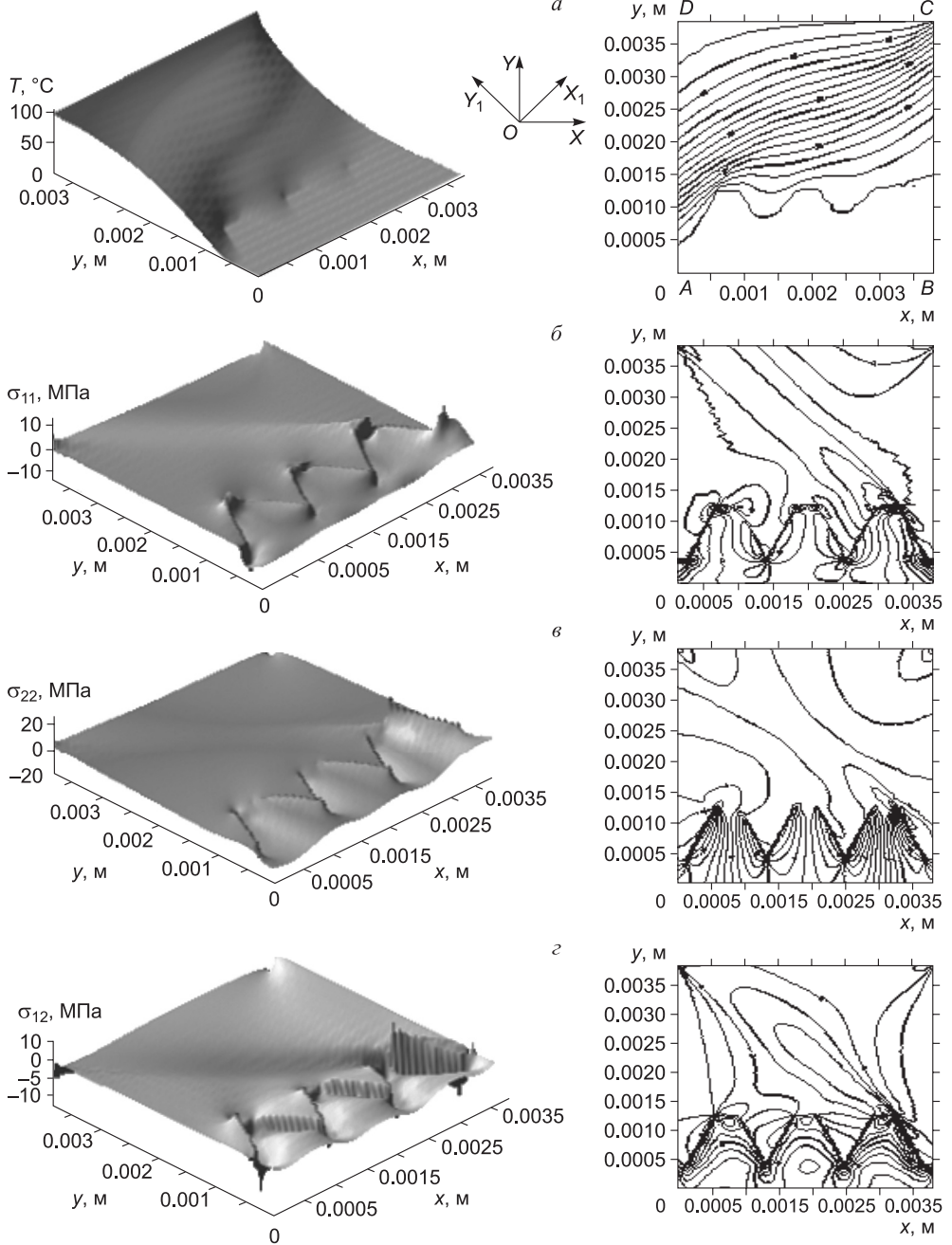


Рис. 1.35. Распределение температуры и температурных напряжений в пластинке с анизотропным покрытием. Главные оси тензора теплопроводности OX_1 и OY_1 покрытия повернуты на 45° против часовой стрелки

практически идентичное НДС при различных граничных условиях на верхней кромке пластинки. Таким образом, ориентация осей анизотропии – еще один параметр, с помощью которого можно воздействовать и управлять напряженно-деформированным состоянием механической системы.

1.4. Определение эффективных электрофизических характеристик наполненных полимеров

Взаимосвязь между структурой и электрофизическими свойствами композита является важным аспектом физики композиционных материалов. Выше обсуждались методы определения эффективных деформационно-прочностных и теплофизических характеристик дисперсно-наполненных композиций с полимерными матрицами. Суть их заключается в анализе отклика относительно небольшого объема материала (так называемого представительного объема) на силовые и/или температурные воздействия.

В целом эту же схему предлагается использовать для определения электрофизических характеристик материала. Между двумя металлическими пластинами находится диэлектрик, в котором находится несколько компактных металлических включений. На гранях представительного объема AB и CD (на рис. 1.36 показано одно включение) задается значение потенциала φ (условия Дирихле), например:

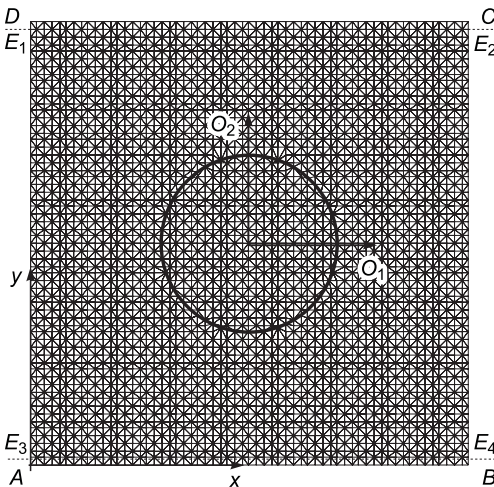
$$\varphi|_{AB} = 0, \quad \varphi|_{DC} = 1. \quad (1.38)$$

На гранях BC и AD ставятся условия второго рода (условия Неймана):

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{AD} = 0; \quad \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{BC} = 0. \quad (1.39)$$

Электростатическое поле в области $ABCD$ описывается (моделируется) системой уравнений Максвелла [1.1, 1.2]:

$$\text{rot} E = 0; \quad D = \varepsilon_a E; \quad \text{div} D = 0, \quad (1.40)$$



где E – напряженность поля, D – электрическое смещение, ε_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость.

Используя подстановку $E = -\text{grad } \varphi$, третье уравнение системы (1.40) можно записать в виде

$$\text{div}(-\varepsilon_r \varepsilon_0 \text{grad } \varphi) = 0, \quad (1.41)$$

где ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 – электрическая постоянная, φ – скалярная функция, потенциал.

Рис. 1.36. Ячейка моделируемого композита

Если в пределах одного конечного элемента диэлектрическая проницаемость материала постоянна, то уравнение (1.41) можно записать в виде

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 \operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = 0. \quad (1.42)$$

Вводя обозначение $\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = \nabla^2 \varphi$, уравнение (1.42) можно записать в виде

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 \nabla^2 \varphi = 0. \quad (1.43)$$

В итоге получили уравнение Лапласа с переменными коэффициентами ε_r , так как в каждой точке области $ABCD$ может оказаться металл или полиэтилен.

На границе раздела двух диэлектриков потенциалы равны

$$\varphi_1 = \varphi_2. \quad (1.44)$$

Кроме этого, равны нормальные составляющие вектора электрического смещения

$$\varepsilon_{r1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial n} = \varepsilon_{r2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial n}. \quad (1.45)$$

Уравнение Лапласа (1.43) с граничными условиями (1.38, 1.39) описывает электростатическое поле в области $ABCD$, содержащей полиэтиленовую матрицу и металлические включения. Решение предлагается строить с использованием МКЭ.

С позиций вариационного исчисления решение уравнения (1.43) эквивалентно отысканию минимума функционала χ :

$$\chi = \int_V \frac{1}{2} \left[\varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \varepsilon_r \varepsilon_0 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 \right] dV. \quad (1.46)$$

Интеграл по всей области равен сумме интегралов по отдельным элементам:

$$\chi = \sum_{e=1}^n \chi^{(e)}. \quad (1.47)$$

В каждом конечном элементе с узлами i, j, k для потенциала φ используется аппроксимация Лагранжа

$$\varphi^{(e)} = N_i \varphi_i + N_j \varphi_j + N_k \varphi_k, \quad (1.48)$$

где $N_i = \frac{1}{2A}(a_i + b_i x + c_i y)$, $N_j = \frac{1}{2A}(a_j + b_j x + c_j y)$, $N_k = \frac{1}{2A}(a_k + b_k x + c_k y)$,

$$a_i = x_i y_k - x_k y_i, \quad b_i = y_j - y_k, \quad c_i = x_k - x_j,$$

$$A = 0.5(x_j y_k - x_k y_j - x_i y_k + x_k y_i + x_i y_j - x_j y_i).$$

Выражения для a_j, a_k, b_j, b_k получаются круговой подстановкой.

Минимизация функционала χ позволяет получить разрешающую систему алгебраических уравнений

$$\frac{\partial \chi}{\partial \varphi_i} = \sum_{e=1}^n [k^{(e)}] \{\varphi\} = 0$$

или

$$[K] \{\varphi\} = 0, \quad (1.49)$$

где $[K] = \sum_{e=1}^n [k^{(e)}]$ – глобальная матрица «жесткости», $[k^{(e)}]$ – матрица «жесткости» одного элемента, $\{\varphi\}$ – вектор-столбец неизвестных значений потенциала.

Матрица «жесткости» элемента в задачах электростатики равна

$$[k^{(e)}] = \int_{V^{(e)}} [B^{(e)}]^T [D^{(e)}] [B^{(e)}] dV. \quad (1.50)$$

В формуле (1.50) матрица $[B^{(e)}]$ связана с производными от функции формы конечного элемента

$$[B^{(e)}] = \begin{bmatrix} \frac{\partial N_i^{(e)}}{\partial x} & \frac{\partial N_j^{(e)}}{\partial x} & \frac{\partial N_k^{(e)}}{\partial x} \\ \frac{\partial N_i^{(e)}}{\partial y} & \frac{\partial N_j^{(e)}}{\partial y} & \frac{\partial N_k^{(e)}}{\partial y} \end{bmatrix}. \quad (1.51)$$

Матрица $[D^{(e)}]$, входящая в (1.50), характеризует физические свойства элемента, в данном случае

$$[D^{(e)}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_r \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_r \varepsilon_0 \end{bmatrix}. \quad (1.52)$$

После того, как определена глобальная матрица «жесткости» $[K]$, она модифицируется, чтобы учесть граничные условия Дирихле. Полученная система линейных алгебраических уравнений решается методом Гаусса.

В качестве теста рассматривается электростатическое поле в пластинке $ABCD$. На поверхность пластинки нанесена сетка конечных элементов, содержащая 7200 элементов и 3721 узел. Материал пластинки – полиэтилен. В центре пластинки находится железное включение. На сторонах пластинки ставятся следующие граничные условия.

На сторонах AD и BC задаются условия Неймана (симметрии):

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{AD} = 0; \quad \left. \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{BC} = 0.$$

На сторонах AB и DC задаются условиями Дирихле:

$$\varphi|_{AB} = -1, \quad \varphi|_{DC} = 1.$$

Физические характеристики материалов: относительная диэлектрическая проницаемость полиэтилена $\varepsilon_r = 2.2$, диэлектрическую проницаемость железного

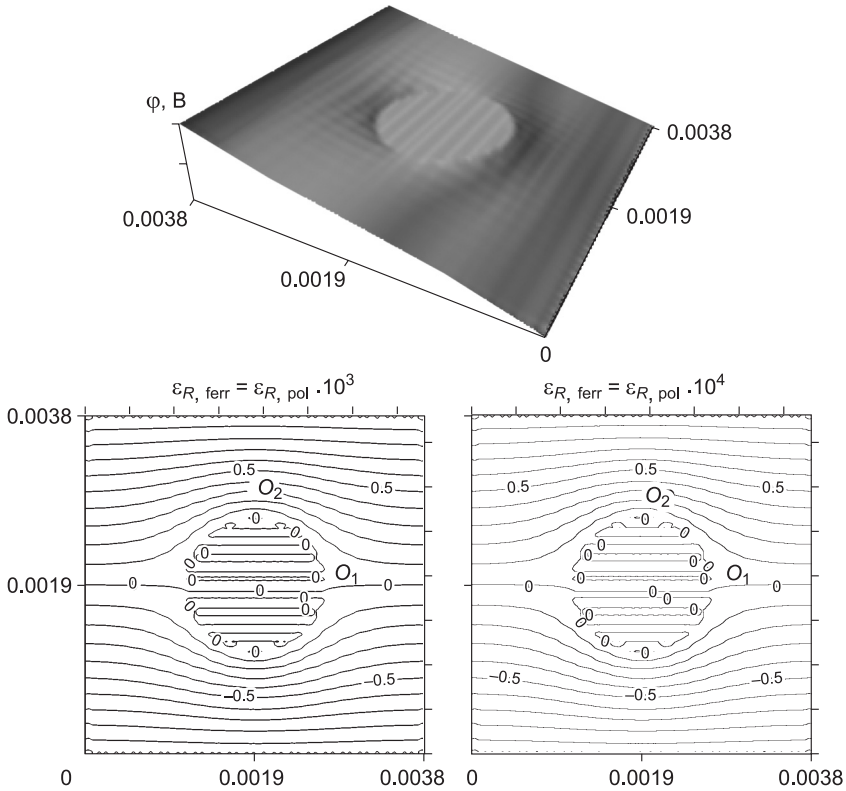


Рис. 1.37. Поверхность и изолинии потенциала φ при двух значениях относительной диэлектрической проницаемости железа: $\varepsilon_{R, \text{ferr}} = \varepsilon_{R, \text{pol}} \cdot 10^4$, $\varepsilon_{R, \text{ferr}} = \varepsilon_{R, \text{pol}} \cdot 10^3$

включения при расчете электростатического поля можно приравнять бесконечности $\varepsilon_r = \infty$, в расчетах диэлектрическая проницаемость железа принималась на 3–4 порядка большей, чем в полиэтилене, например, $\varepsilon_{R, \text{ferr}} = \varepsilon_{R, \text{pol}} \cdot 10^3$ или $\varepsilon_{R, \text{ferr}} = \varepsilon_{R, \text{pol}} \cdot 10^4$. Эквипотенциальные поверхности и изолинии для этих случаев приведены на рис. 1.37.

Нетрудно видеть, что эквипотенциальные линии в обоих случаях совпадают, потенциал φ в железном включении постоянный, и потому напряженность электрического поля $E = \pm \text{grad}\varphi$ в железном включении будет равна 0. Таким образом, диэлектрическую проницаемость железа достаточно взять на 3 порядка больше, чем проницаемость полиэтилена.

В результате решения уравнения Лапласа (1.43) для однородного материала, без включений, получено распределение потенциала φ в области $ABCD$, показанное на рис. 1.38.

На верхней кромке DC задан потенциал $\varphi = 1$ В, на нижней кромке $\varphi = -1$ В. При отсутствии металлического включения поле в области $ABCD$ будет однородным. Напряженность поля в однородном материале определяется простой аналитической зависимостью и равна

$$E_y = 2/L_{AD} = 524.9 \text{ В/м.} \quad (1.53)$$

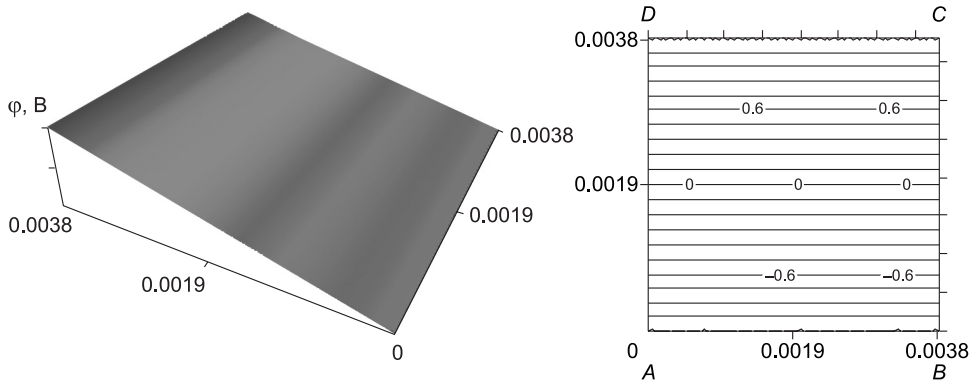


Рис. 1.38. Поверхность и изолинии потенциала φ в однородном материале

Напряженность поля по оси y E_y можно вычислить как производную от потенциала φ , полученного из численного решения уравнения Лапласа:

$$E_y = -\frac{\partial\varphi}{\partial y} = 525 \text{ В/м.} \quad (1.54)$$

Нетрудно заметить, что разница между аналитическим и численным решением меньше 1 %.

На рис. 1.39 приведено распределение потенциала в неоднородном материале. В однородное электростатическое поле с напряженностью $E_y = 525 \text{ В/м}$ вносится металлическое круглое включение. В результате решения уравнения Лапласа с граничными условиями Дирихле и Неймана получено распределение потенциала.

Кроме распределения потенциала, найдено распределение напряженности электрического поля в неоднородном материале. Напряженность электрического поля вычисляется как производная от потенциала

$$E_x = -\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{1}{2A}(b_i\varphi_i + b_j\varphi_j + b_k\varphi_k),$$

$$E_y = -\frac{\partial\varphi}{\partial y} = -\frac{1}{2A}(c_i\varphi_i + c_j\varphi_j + c_k\varphi_k),$$

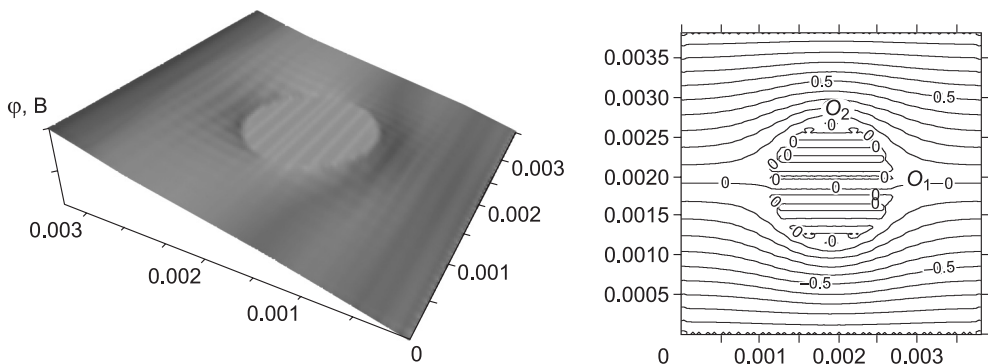


Рис. 1.39. Поверхность и изолинии потенциала φ в неоднородном материале

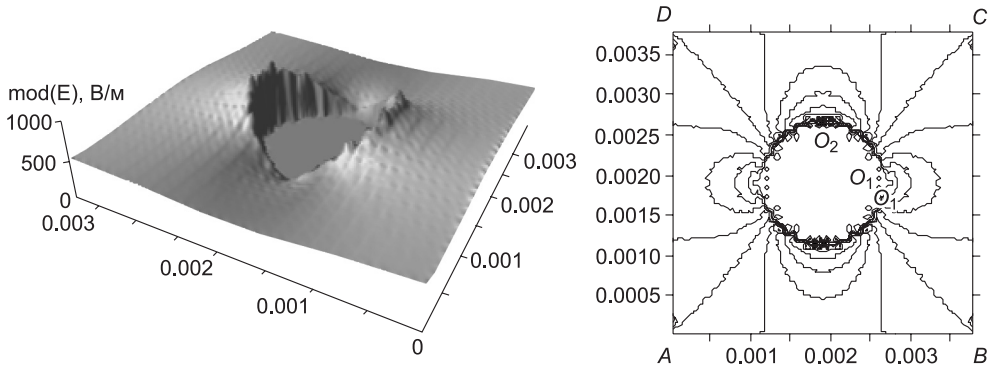


Рис. 1.40. Поверхность и изолинии модуля напряженности электрического поля E

где $b_i = y_j - y_k$, $b_j = y_k - y_l$, $b_k = y_l - y_i$, $c_i = x_k - x_j$, $c_j = x_j - x_k$, $c_k = x_j - x_i$, $A = 0.5(x_j y_k - x_k y_j - x_i y_k + x_k y_j + x_i y_j - x_j y_i)$.

Модуль E определяется соотношением $\text{mod}(E) = \sqrt{E_x^2 + E_y^2}$.

Поверхность и изолинии модуля напряженности электрического поля приведены на рис. 1.40.

Максимальное значение напряженности будет в окрестности точки O_2 (рис. 1.40) $E_{\max} = 1160$ В/м. Максимальное значение напряженности в точке O_2 , полученное аналитически [1.1, 1.3], равно 1050 В/м. Погрешность составляет 10 %. Минимальное значение напряженности электрического поля в точке O_1 , полученное численно, будет $E_{\min} = 4.78$ В/м. Минимальное значение напряженности, полученное аналитически [1.1, 1.3], $E_{\min} = 0$. С учетом того, что напряженность в однородном материале $E_0 = 525$ В/м, погрешность определения напряженности в точке O_1 составляет 1 %.

Таким образом, получено распределение потенциала по расчетной области $ABCD$, а также выражения напряженности E электростатического поля. Важной характеристикой является энергия электростатического поля неоднородного материала

$$W_{\text{эл}} = \frac{1}{2} \int_V \epsilon_R \epsilon_0 E^2 dV. \quad (1.55)$$

При расчетах электростатического поля методом конечных элементов интеграл в (1.55) заменялся суммой. Сетка конечных элементов содержала 14 580 узлов и 28 680 элементов. В итоге напряженность определяется выражением

$$W_{\text{эл}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{28680} \epsilon_R(i) \epsilon_0 E^2(i) \Delta V(i). \quad (1.56)$$

В формуле (1.56) относительная диэлектрическая проницаемость среды для каждого элемента области $ABCD$ принимает значения $\epsilon_{R, \text{pol}}$ или $\epsilon_{R, \text{ferr}}$ в зависимости от того, какой материал находится в соответствующей ячейке.

С другой стороны, если материал ячейки композита представить как некоторый квазиоднородный материал с эффективными характеристиками, то распре-

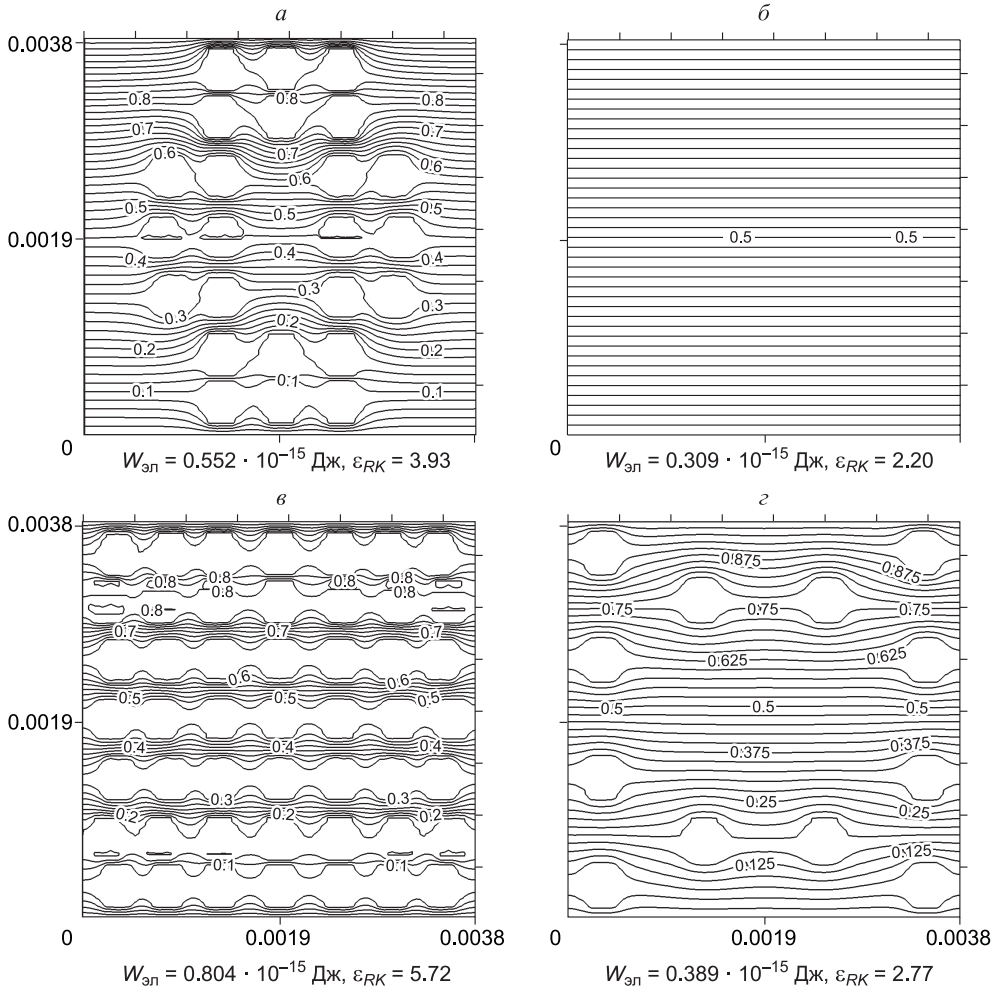


Рис. 1.41. Эквипотенциальные линии в ячейке с включениями и в ячейке из однородного материала

деление потенциала в этом однородном материале будет иметь вид, показанный на рис. 1.41, б.

В формуле энергии электрического поля однородного материала за знак интеграла можно вынести константы:

$$W_{эл} = \frac{1}{2} \int_V \epsilon_{RK} \epsilon_0 E^2 dV = \frac{1}{2} \epsilon_{RK} \epsilon_0 \int_V E^2 dV = \frac{1}{2} \epsilon_{RK} \epsilon_0 E V, \quad (1.57)$$

где ϵ_{RK} – относительная (эффективная) диэлектрическая проницаемость однородного материала (композита), E – напряженность электрического поля однородного материала, V – объем области $ABCD$.

Распределение напряженности электрического поля для однородного материала известно, поэтому вычисление интеграла в формуле (1.57) не представляет трудности. Сравнивая энергию электрического поля ячейки из композита (1.56) и этой же ячейки из некоторого гипотетического однородного материала (1.57), легко получить обобщенную диэлектрическую проницаемость композита ε_{RK} , а именно:

$$\varepsilon_{RK} = \frac{\sum_{i=1}^{28680} \varepsilon_R(i) E^2(i) \Delta V(i)}{EV}. \quad (1.58)$$

На рис. 1.41 представлены линии равного потенциала в ячейке из КМ с различным процентным содержанием металлических включений. Относительная диэлектрическая проницаемость композита находилась по формуле (1.58). Для каждого сочетания параметров КМ решалась полевая задача. Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость данных материалов по сравнению с материалом матрицы увеличивается незначительно (в 2.5 раза), хотя в расчетах принималась проницаемость металлических включений больше проницаемости полиэтиленовой матрицы в 1000 раз.

Эффективную емкость ячейки можно вычислить по формуле

$$C = \frac{2W_{эл}}{U^2}, \quad (1.59)$$

или по формуле

$$C = \frac{\varepsilon_{RK} \varepsilon_0 S}{d}. \quad (1.60)$$

В формуле (1.60) S – площадь поперечного сечения ячейки, d – длина стороны AD .

Эффективные емкости ячеек, соответствующие случаям на рис. 1.41 ($a-z$) равны: $C = 0.110 \cdot 10^{-14}$ Ф, $C = 0.618 \cdot 10^{-15}$ Ф, $C = 0.160 \cdot 10^{-14}$ Ф, $C = 0.778 \cdot 10^{-15}$ Ф.

Таким образом, для дисперсно-наполненного композита найдена относительная диэлектрическая проницаемость материала и эффективная емкость ячейки.

1.4.1. Вычисление электрического сопротивления композиционного материала

Электрическое поле постоянных токов описывается уравнением

$$\operatorname{div}(-\sigma \operatorname{grad} \varphi) = 0, \quad (1.61)$$

где σ – проводимость материала, φ – потенциал.

Уравнение (1.61) решается, если его дополнить граничными условиями Неймана и Дирихле.

На границе двух проводящих сред с проводимостями σ_1 и σ_2 должны быть равны нормальные составляющие плотности тока:

$$\delta_{1n} = \delta_{2n}.$$

Кроме этого, на границе двух сред равны тангенциальные составляющие напряженности поля

$$E_{1\tau} = E_{2\tau}.$$

Закон Ома в дифференциальной форме запишется следующим образом:

$$\delta = \sigma E$$

где δ – плотность тока, E – напряженность электрического поля.

Плотность тока и ток связаны соотношением

$$I = \int_S \delta dS, \quad (1.62)$$

где S – площадь сечения ячейки, перпендикулярно оси y .

Сопротивление ячейки R находится из закона Ома

$$R = \frac{U}{I},$$

где U – разность потенциалов на кромках DC и AB .

Численно решая уравнение Лапласа для области $ABCD$, получим распределение потенциала ϕ , напряженности E в каждом элементе. Заменяя в (1.62) интеграл суммой, получим ток, проходящий через поперечное сечение ячейки из КМ:

$$I = \sum_{i=1}^{119} \sigma(i) E_y(i) \Delta S(i). \quad (1.63)$$

Ток вычислялся в двух сечениях – E_1E_2 , E_3E_4 . Разница в величине тока в двух сечениях не превышала 1 %.

С другой стороны, если предположить, что ток проходит через однородный материал, то имеем

$$I = \sigma_k E_y S, \quad (1.64)$$

где S – площадь поперечного сечения пластинки $ABCD$ по линиям E_1E_2 или E_3E_4 .

Напряженность поля в однородном материале E_y , входящая в формулу (1.64), может быть вычислена аналитически следующим образом:

$$E_y = \frac{U_{DC} - U_{AB}}{L_{AD}}.$$

Проводимость σ_k однородного материала во всем объеме постоянна, напряженность E_y также постоянна, поэтому, сравнивая (1.63) и (1.64), можно получить удельную проводимость КМ:

$$\sigma_k = \frac{\sum_{i=1}^{119} \sigma(i) E_y(i) \Delta S(i)}{E_y S}.$$

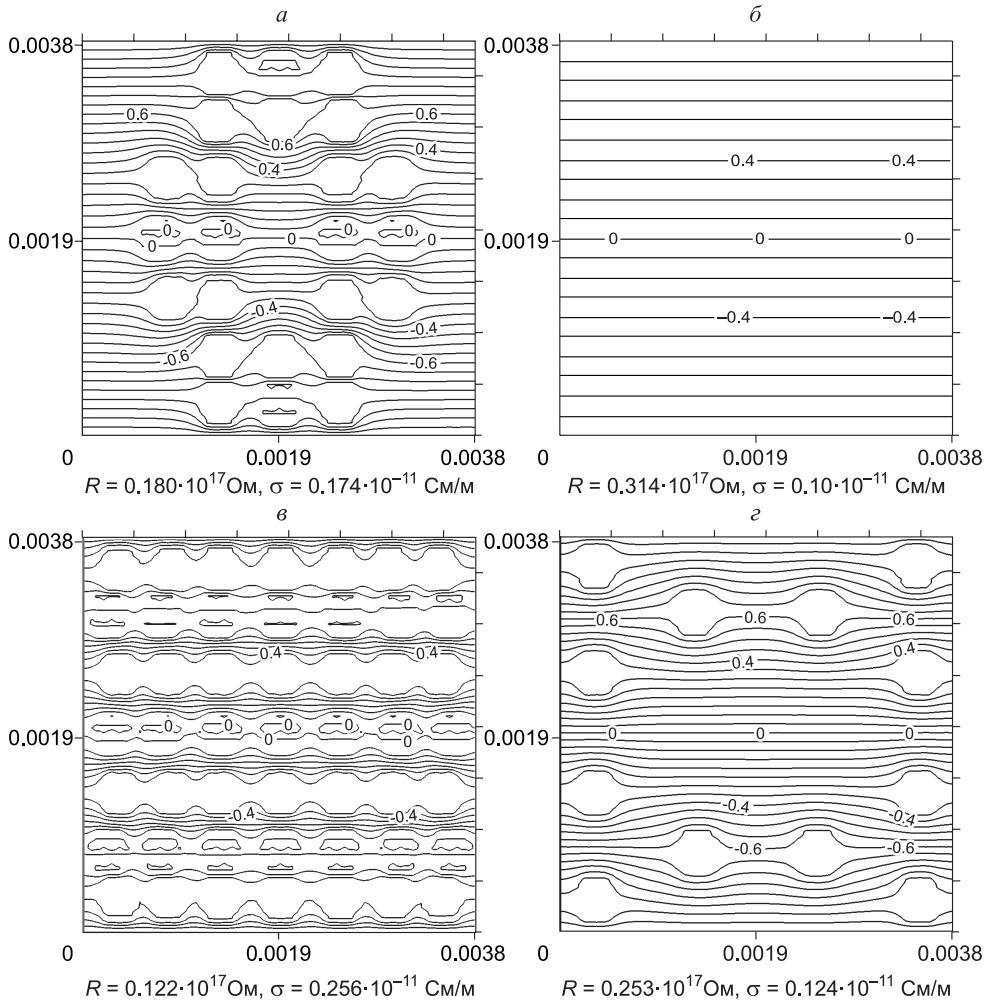


Рис. 1.42. Изолинии потенциала электрического поля постоянного тока в области из КМ. Проводимость σ ячейки из КМ, сопротивление R ячейки из КМ для различных содержаний металлических включений

На рис. 1.42 приведены изолинии потенциала электрического поля постоянного тока в однородном материале (рис. 1.42, б) и композите с различным содержанием металлических включений. Из рис. 1.42 нетрудно видеть, что металлические включения увеличивают проводимость КМ в 2.5 раза по сравнению с проводимостью однородного материала.

Эффективная емкость ячейки равна

$$C = \frac{\epsilon_a S}{d}.$$

Руководствуясь аналогией полей постоянного тока и электростатических полей, можно получить формулу проводимости ячейки. Произведя соответствующую замену, получим

$$G = \frac{\sigma S}{d}, \quad (1.65)$$

где G – проводимость ячейки из КМ, σ – удельная проводимость композита.

Сопротивление ячейки из КМ будет равно

$$R = 1/G.$$

Таким образом, сопротивление может быть вычислено двумя путями: по соотношению $R = U/I$, где $I = \sum \sigma(i)E_y(i)\Delta S(i)$, и $R = 1/G$, где G вычисляем по формуле (1.65). Следует отметить, что удельная проводимость КМ возрастает незначительно (в 2.5 раза) по сравнению с проводимостью однородного материала (полиэтилена), хотя в расчетах принималось, что проводимость металла больше проводимости полиэтилена в 1000 раз.

Таким образом, результаты, полученные предложенным методом оценки эффективных электрофизических характеристик композиции с диэлектрической матрицей и проводящими включениями, основанным на фундаментальных уравнениях электрофизики, показывают, что в данном случае простые уравнения типа теории смесей не пригодны для описания свойств неоднородных сред. Так, относительная диэлектрическая проницаемость композита «полиэтилен – железо» при объемном содержании наполнителя 40 % увеличивается только в 2.5 раза, хотя проницаемость металла формально равна ∞ . Удельная электрическая проводимость композита с диэлектрической матрицей при объемном содержании проводящих армирующих включений 40 % увеличивается лишь в 2.5 раза, хотя проводимость наполнителя больше проводимости матрицы в 10^5 раз.

На основании решения задачи электростатики для ячейки композита определяется ее эффективная электрическая емкость. Кроме того, на основе анализа полученного поля постоянного тока в ячейке композита вычислено эффективное электрическое сопротивление материала.

1.5. Конструирование материалов с заданными эффективными механическими, теплофизическими и электрическими характеристиками

Предложенный ранее [1.31] подход к решению задач о получении заданных эффективных деформационно-прочностных характеристик материалов с помощью управляющих параметров, определяющих состав и структуру материала, распространен на задачи об эффективных теплофизических и электрических характеристиках. В соответствии с этим подходом на основе решения ограниченного числа прямых задач (задач моделирования), в которых определяются эффективные характеристики по заданному составу и структуре, в пространстве состояний строятся соответствующие поверхности отклика электрофизических, теплофизических и деформационно-прочностных характеристик на значения управляющих параметров. В качестве последних, помимо физико-механических свойств, принимались степень наполнения композиции армирующими включениями и средний радиус включений компактной формы.

Анализ поверхностей позволяет определить, существует ли решение для заданного диапазона эффективных характеристик, и при его наличии конкретизировать область значений управляющих параметров. При необходимости обеспечить одновременное получение для материала как эффективных теплофизических, электрических, так и деформационно-прочностных характеристик значения управляющих параметров находится пересечением соответствующих областей.

Предлагаемый метод очевидным образом можно распространить и на многофазные материалы.

Как указывалось выше, композиционные полимерные материалы представляют собой искусственно созданные материалы, состоящие из нескольких компонентов с четкими границами раздела. Это могут быть дисперсно-наполненные, волокнистые, многослойные материалы и т.д., полученные на основе полимерной матрицы, которые обладают свойствами, отличными от составляющих их компонентов.

Конструирование на основе полимеров материалов с заданными свойствами, различающимися на несколько порядков, проводится путем использования различных армирующих добавок (фаз, ингредиентов). Введением добавок можно изменять деформационно-прочностные, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные и другие эксплуатационные характеристики исходного (базового) полимера.

В процессе получения композиционных материалов необходимо подобрать не только наиболее удачные сочетания ингредиентов, но и определенную структуру связей. Например, многие оболочки высокой прочности делаются на основе армирующей сетки, от структуры которой зависит прочность получаемого композиционного материала.

В результате правильного подбора армирующего материала и наполнителя получают композиты, которые не просто объединяют свойства используемых материалов, а создают новые эффективные характеристики. Например, объединение армирующей решетки с матрицей придает композиции более высокую прочность, чем большинству однородных материалов.

Современные тенденции модификации полимерных материалов сводятся к введению малого количества мелкодисперсной фазы модифицирующей добавки, в частности, к использованию наноразмерных материалов в виде модификаторов. Для успешного протекания таких процессов наполнитель необходимо активировать, т.е. раскрыть его функциональные группы.

Для оптимизации технологических режимов и получения новых материалов с заданными свойствами широко применяются методы планирования эксперимента. При решении экстремальных задач поведение объекта исследования в областях, не соответствующих области оптимума, как правило, не интересует экспериментатора. Традиционно исследуется поверхность отклика и осуществляется поиск почти стационарной области, который возможен с помощью таких методов, как метод Гаусса – Зейделя, метод конфигураций, симплексный метод и т.д. Перечисленные методы обеспечивают быстрое движение к почти стационарной области, но не позволяют детально изучить ее. Эта область впоследствии изучается более подробно и описывается полиномами второй и более высоких степеней [1.32].

В настоящее время описания сложных объектов и явлений применяют, как правило, методы многофакторного планирования эксперимента, т.е. многофакторный анализ (факторный анализ) [1.33, 1.34].

В статье [1.35] показана эффективность использования метода Бокса – Уилсона для построения математической модели и оптимизации состава и свойств полимерных композитов на примере композиции фосфогипс-карбамидоформальдегидная смола.

Работа авторов В.В. Вебер, А.Н. Гайдадин, В.Е. Дербишер [1.36] направлена на разработку и использование баз данных для прогнозирования свойств и проектирования новых составов резиновых смесей с использованием регрессионных моделей. Регрессионные модели, сформированные в виде автоматизированной базы данных, можно использовать для комплексного прогнозирования свойств и проектирования резиновых смесей и изделий из них.

При планировании эксперимента чаще всего используется целая совокупность факторов. В рамках этой совокупности должны выполняться требования совместимости и независимости отдельных факторов. В работе [1.37] представлен системный подход к анализу, проектированию и оптимизации ортотропных полимерных композиционных материалов.

Так как в последние годы все чаще специалисты используют математическое моделирование процессов полимеризации, позволяющее провести расчеты оптимальных вариантов синтеза, сопоставить различные условия проведения процесса, появляется все больше программных комплексов применительно к планированию экспериментов. Один из таких комплексов – «Методы планирования экспериментов (DOE) (с использованием STATISTICA/Minitab)».

Таким образом, наибольшее применение в решении материаловедческих задач получило симплекс-решетчатое планирование. Анализируя публикации по применению методов оптимального проектирования для получения заданных многокомпонентных составов смесей или определения технологических параметров, можно отметить общие проблемы, присущие методам планирования эксперимента.

1. К факторам и переменным состояния одновременно предъявляется ряд требований. При трех и более факторах задача становится практически неразрешимой. Если и будут найдены решения, то использовать совокупность выражений достаточно трудно, а часто и не реально.

2. При планировании эксперимента обычно одновременно изменяется несколько факторов. Поэтому очень важно сформулировать требования, которые предъявляются к совокупности факторов. Прежде всего выдвигается требование совместимости.

3. При планировании эксперимента важна независимость факторов, т.е. возможность установления фактора на любом уровне вне зависимости от уровней других факторов.

4. Интервалом варьирования фактора называют число (свое для каждого фактора), прибавление которого к основному уровню дает верхний уровень фактора, а вычитание – нижний.

В результате проверки адекватности модель может оказаться неадекватной вследствие того, что:

а) в нее включены не все факторы, существенно влияющие на процесс. В этом случае выбирают более полную модель и для определения ее параметров строят, реализуют и обрабатывают новую матрицу планирования;

б) не учтены эффекты взаимодействия разных факторов. Для их учета предполагаемые взаимодействия включают в модель и, если позволяет исходный

план (число опытов не менее числа определяемых параметров новой модели), повторно обрабатывают результаты эксперимента;

в) принятый порядок модели ниже требуемого. Для проверки необходимо расширить используемый композиционный план, включив опыты, обеспечивающие получение модели более высокого порядка.

5. Связь между входными (управляющими) и выходными параметрами системы описывается обычно полиномом. Необходимость расположить экспериментальные точки неким оптимальным образом является одной из основных задач планирования эксперимента.

Основное отличие задачи получения материалов с заданными свойствами от традиционных задач оптимизации заключается в том, что необходимо найти не экстремальное значение параметра, а некоторое наперед заданное.

Предлагаемый способ получения материалов с методами оптимизации объединяет построение «поверхностей отклика», различие состоит в самом способе построения поверхностей, которые строятся не на основе полученных функций, а на основе прямого использования расчетных и /или экспериментальных данных и получаются совмещением контурных кривых.

Наиболее близким решением, использующим методы совмещения контурных кривых, является работа А.Н. Гайдадина, С.А. Ефремовой, А.В. Нистратова «Методы оптимизации в технологической практике» [1.38]. Графический анализ полученных целевых функций для оптимизации требует построения контурных графиков. Чтобы построить контурные кривые изменения свойств в зависимости от содержания двух компонентов, по осям откладывают дозировки этих компонентов в условных единицах. Контурные кривые позволяют определить, при каких дозировках компонентов резины характеризуются наиболее высокими показателями и в какой области показатель изменяется в допустимых пределах.

Обзор работ (публикаций в научно-технических изданиях и патентный поиск) свидетельствует о том, что преимущественным способом получения новых материалов является проведение экспериментальных исследований, при этом в значительной мере используются сведения об аналогах и прототипах ранее существовавших материалов. Практически отсутствуют сведения об использовании методов компьютерного моделирования и компьютерного конструирования новых материалов.

В этом плане сочетание компьютерного моделирования и компьютерного конструирования с экспериментальными исследованиями представляется наиболее перспективным. Фактически это расширяет инструментарий, которым могут пользоваться разработчики новых материалов, появляется возможность направленно изменять свойства материалов не вслепую, а с пониманием происходящих в материале процессов при изменении рецептуры, структуры материала, технологических параметров и т.д.

В этом случае в качестве управляющих параметров выступают: степень наполнения композиции, средний размер включений, свойства фаз, характер их взаимодействия, характеристики режимов полимеризации, в частности, давление и температура, и т.д.; в качестве управляемых параметров – эффективные характеристики композиции, описывающие ее физико-механические, деформационно-прочностные, теплофизические, электрофизические свойства, и т.д.

Нахождение управляющих параметров, придающих требуемые значения эффективных характеристик для неоднородного композиционного материала, про-

водится на основе данных решения ряда так называемых прямых задач математического моделирования, либо на основе данных из физических экспериментов.

Для материалов конструкционного назначения, как правило, деформационно-прочностные характеристики материалов определяют их качество. Число параметров, характеризующих в этом отношении материал на макроуровне, зависит от используемой далее модели материала. Так, для однородного изотропного линейно-упругого материала это две величины, изначально связанные с различным сопротивлением его объемному деформированию (что приводит к понятию объемного модуля упругости) и изменению формы (модуль сдвига). На практике это могут быть и другие постоянные, но число независимых параметров для описания такого материала всегда равно двум. Усложнение модели увеличивает количество этих постоянных.

В работе [1.39] предлагается подход к определению эффективных теплофизических величин для дисперсно-наполненного композитного материала. Этот подход во многом аналогичен способу определения деформационно-прочностных характеристик для таких материалов. В том и другом случае решается задача о детальном распределении параметров состояния в расчетной области (по неоднородной среде, моделирующей композит). В случае теплофизических характеристик это распределение температуры, в случае деформационно-прочностных – распределение параметров напряженно-деформированного состояния: перемещений, деформаций и напряжений. Далее проводятся процедуры осреднения, которые сами по себе могут быть различными, а сопоставление осредненных по неоднородной расчетной области параметров с аналогичными данными для условно-однородной среды позволяет оценить так называемые эффективные характеристики.

Ниже предлагается решать задачу определения значений управляющих параметров, обеспечивающих получение одновременно нескольких типов заданных значений характеристик: деформационно-прочностных, теплофизических, электрических для композиции на основе фторопласта, наполненного медью. В табл. 1.6 представлены исходные характеристики материалов.

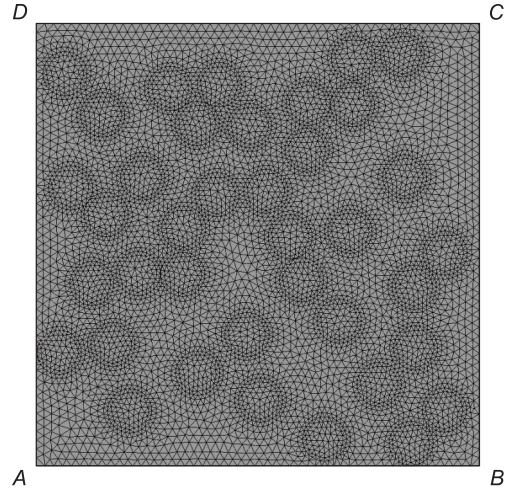
Нахождение управляющих параметров, придающих требуемые значения эффективным характеристикам неоднородного композиционного материала, осно-

Таблица 1.6

Исходные характеристики материалов

Характеристики	Материал	
	Матрица (фторопласт)	Наполнитель (медь)
Модуль упругости, МПа	410	110000
Коэффициент Пуассона	0.37	0.32
Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	27	–
Относительное удлинение при разрыве, %	500	–
Плотность, кг/м ³	2200	8930
Удельная теплоемкость, Дж/кг·К	1040	385
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	0.25	370
Диэлектрическая проницаемость	2	1000 (условно)
Удельная проводимость, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	66.6·10 ⁻¹⁷	5.9·10 ⁷

Рис. 1.43. Схема расчетной области



вано на решении ряда так называемых прямых задач: 1) определение напряженно-деформированного состояния представительного объема полимерной композиции; 2) задачи теплопроводности и 3) задачи электростатики.

Определение параметров напряженно-деформированного состояния. Параметры напряженно-деформированного состояния представительного объема дисперсно-наполненной полимерной композиции определяются на основе решения задачи упругости в плоской постановке методом конечных элементов [1.2].

Расчетную область можно представить в виде прямоугольника $ABCD$ (рис. 1.43). Стороны AB и DC смещаются на постоянную величину, AB вниз, DC вверх, т.е. нагрузка представляет собой растяжение вдоль вертикальной оси y . На сторонах BC и AD задаются так называемые условия скольжения вдоль жесткой стенки, когда смещения по нормали к границе и касательные напряжения вдоль границы отсутствуют.

На рис. 1.44 приведены поверхности распределения интенсивности деформаций и напряжений в расчетной области при 10 %-ном содержании жестких включений и соответствующие изолинии. Радиус жесткого включения фиксирован и равен 15 мкм. Ступенчатость изолиний деформаций в матрице в окрестностях включений иллюстрируют, в частности, известный эффект локализации деформаций.

С увеличением содержания жестких включений модуль упругости E_{yy} возрастает. Содержание включений P_s вычисляется по формуле

$$P_s = V_{\text{вкл}} / V_{ABCD}. \quad (1.66)$$

Здесь $V_{\text{вкл}}$ – суммарный объем включений (в плоском случае площадь), V_{ABCD} – объем (площадь) всей расчетной области.

Модуль упругости представительного объема можно вычислить исходя из энергетических соображений. Энергия всего объема материала в предположении, что он деформируется как однородное упругое тело, равна энергии неоднородного тела из композиционного материала, в котором деформации и напряжения подсчитываются в каждом конечном элементе отдельно и затем суммируются. Тогда

$$\frac{1}{2} E \varepsilon_1^2 V = \sum_i \frac{1}{2} (\sigma_x(i) \varepsilon_x(i) + \sigma_y(i) \varepsilon_y(i) + \tau_{xy}(i) \gamma_{xy}(i)) \Delta V(i), \quad (1.67)$$

где E представляет собой искомый эффективный модуль упругости представительного объема, ε_1 – средняя деформация растяжения представительного объема, V – объем деформируемой области, $\sigma_x(i), \sigma_y(i), \tau_{xy}(i)$ – напряжения вдоль осей x, y , напряжения сдвига в элементе с номером i , $\varepsilon_x(i), \varepsilon_y(i), \gamma_{xy}(i)$ – деформации

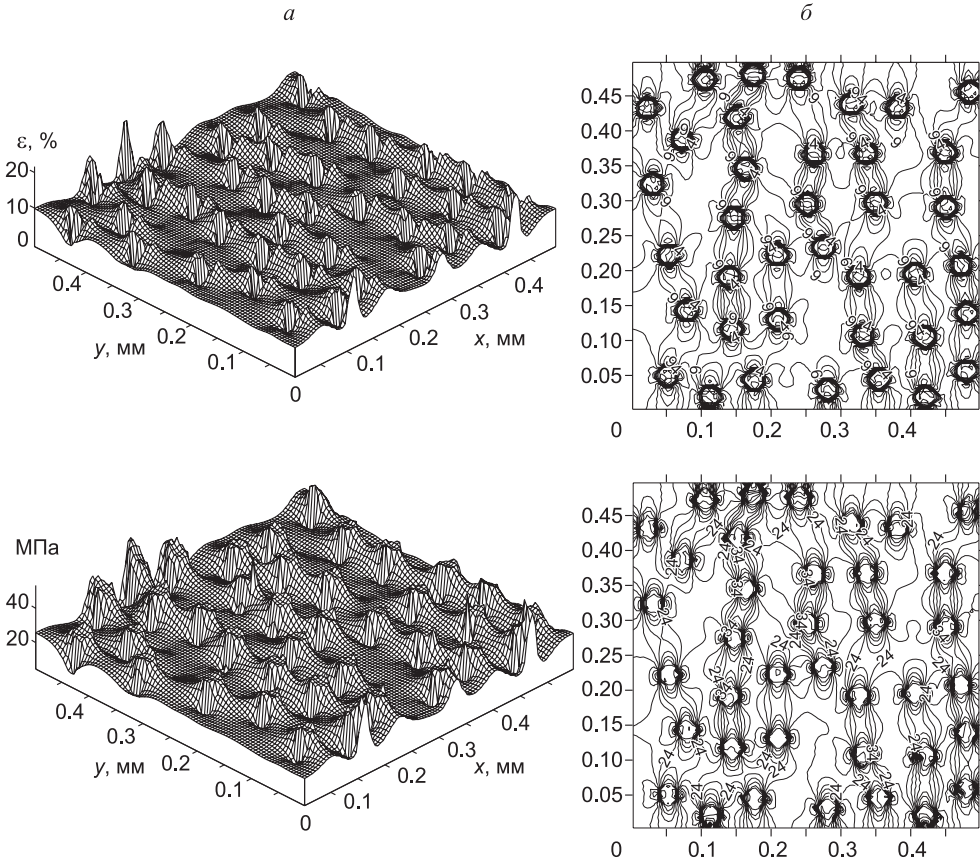


Рис. 1.44. Поверхность распределения интенсивности деформаций и напряжений (а) и соответствующие изолинии (б) при растяжении композита вдоль оси y

вдоль осей x , y , деформации сдвига в элементе с номером i , $\Delta V(i)$ – объем конечного элемента с номером i , суммирование проводится по всем конечно-элементным ячейкам расчетной области.

Средняя деформация представительного объема ε_1 определяется по формуле

$$\varepsilon_1 = \Delta L_{AD}/L_{AD}, \quad (1.68)$$

где ΔL_{AD} – заданное перемещение границы прямоугольной расчетной области вдоль оси y , L_{AD} – начальная длина области вдоль оси y .

Напряжения $\sigma_x(i)$, $\sigma_y(i)$, $\tau_{xy}(i)$ и деформации $\varepsilon_x(i)$, $\varepsilon_y(i)$, $\gamma_{xy}(i)$ находятся в каждом i -ом элементе в результате решения задачи о напряженно-деформированном состоянии области $ABCD$.

Решается ряд задач, в которых варьируются два параметра, принимаемые в качестве управляющих: размеры включений и степень наполнения композитного материала. Полученные результаты представлены в табл. 1.7, 1.8.

Предельная деформация представительного объема ε_{pp} определялась, исходя из условия достижения материалом матрицы характерной для нее предельной деформации в 20 % расчетной области.

Таблица 1.7

Зависимость предельной деформации разрушения ε_{pp} (%) композита от степени наполнения φ и среднего размера компактных включений ρ

ρ , мкм	φ , %		
	10	20	30
15.0	177	148	122
25.0	175	140	118
30.0	174	138	113

Таблица 1.8

Зависимость предельного напряжения (МПа) от степени наполнения φ и среднего размера компактных включений ρ

ρ , мкм	φ , %		
	10	20	30
15.0	550	558	569
25.0	544	548	552
30.0	540	546	550

Напряжения σ_{pp} , соответствующие предельной деформации, принимались за предельные. Зависимость предельной деформации ε_{pp} и предельного напряжения σ_{pp} от процентного содержания включений φ и радиуса включения ρ построены в виде поверхностей отклика и соответствующих изолиний (1.45, 1.46).

Если преобразовать величины, характеризующие степень наполнения φ и радиус включений ρ по формулам

$$\rho := \frac{\rho - \rho_{\min}}{\rho_{\max} - \rho_{\min}}, \quad \varphi := \frac{\varphi - \varphi_{\min}}{\varphi_{\max} - \varphi_{\min}},$$

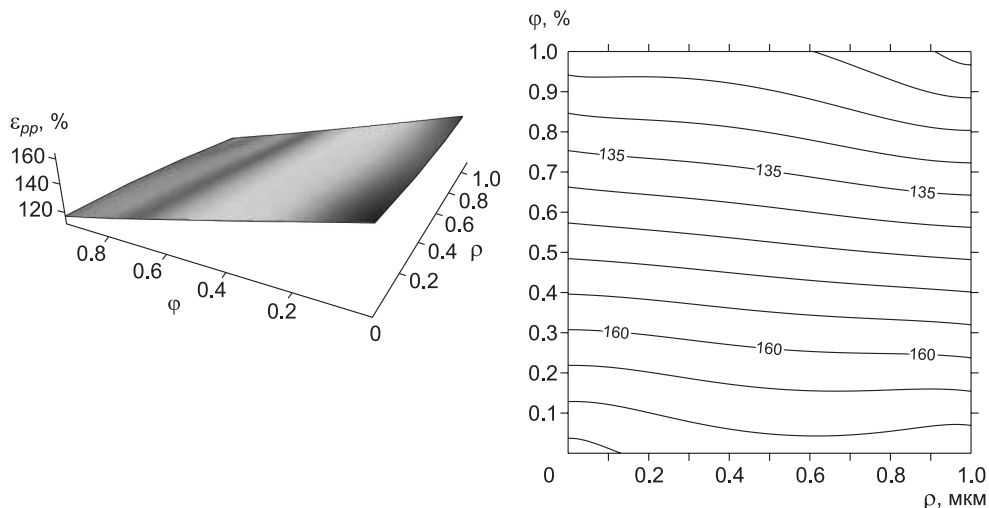


Рис. 1.45. Зависимость предельной деформации разрушения ε_{pp} от степени наполнения φ (ось ординат) и среднего размера включений ρ (ось абсцисс)

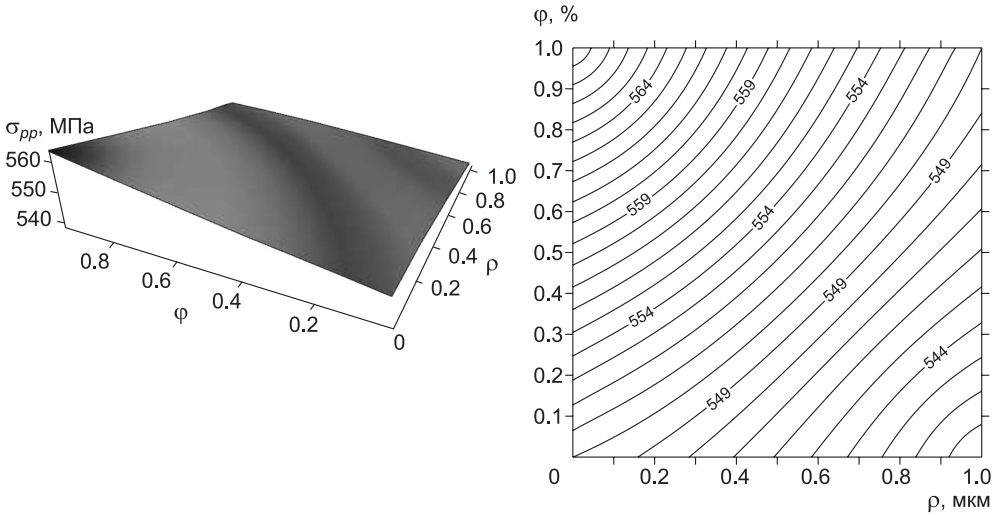


Рис. 1.46. Зависимость предельного напряжения σ_{pp} от степени наполнения φ (ось ординат) и среднего размера включений ρ (ось абсцисс)

то эти характеристики, управляющие параметры, будут находиться в интервале от 0 до 1. Затем можно найти значение коэффициента теплопроводности в любой точке плоскости (φ, ρ) , размеры которой будут 1×1 , путем интерполяции с использованием интерполяционного полинома Лагранжа. После этого нетрудно построить поверхность, показывающую зависимость коэффициента теплопроводности (поверхность отклика) от относительного радиуса включения и степени наполнения (рис. 1.47).

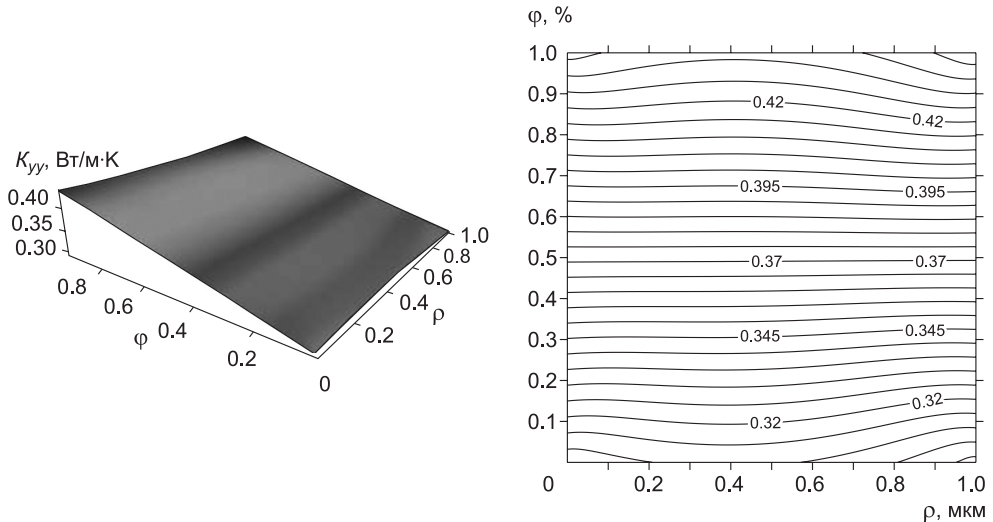


Рис. 1.47. Зависимость коэффициента теплопроводности K_{yy} от степени наполнения φ (ось ординат) и среднего размера включений ρ (ось абсцисс)

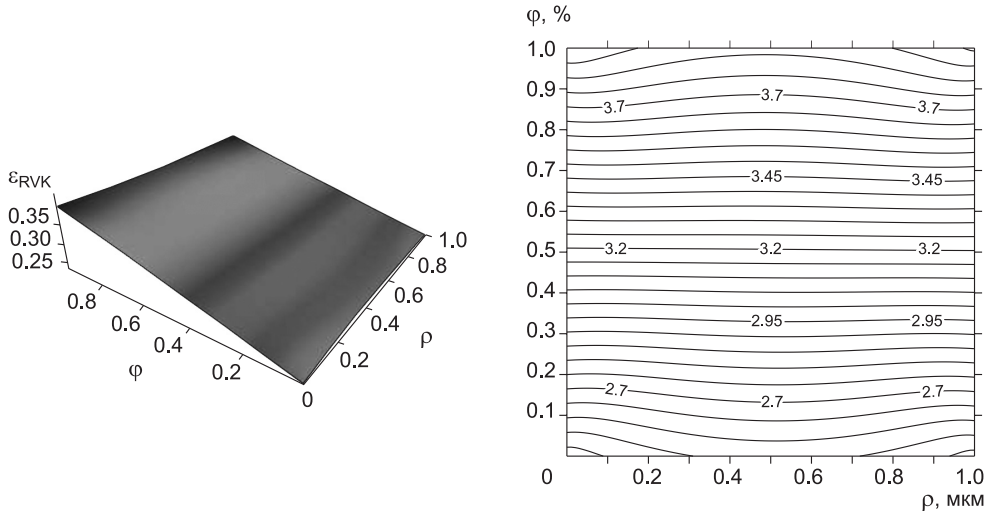


Рис. 1.48. Зависимость коэффициента диэлектрической проницаемости ϵ_{RVK} от степени наполнения ϕ (ось ординат) и среднего размера включений ρ (ось абсцисс)

Зависимости коэффициента диэлектрической проницаемости и удельной электрической проводимости в виде поверхностей отклика и соответствующих изолиний представлены на рис. 1.48, 1.49.

В работах [1.14, 1.40–1.42] под обратными задачами (задачами конструирования) понимаются такие, в которых по заданным эффективным характеристикам материала нужно найти его состав, подобрать деформационно-прочностные

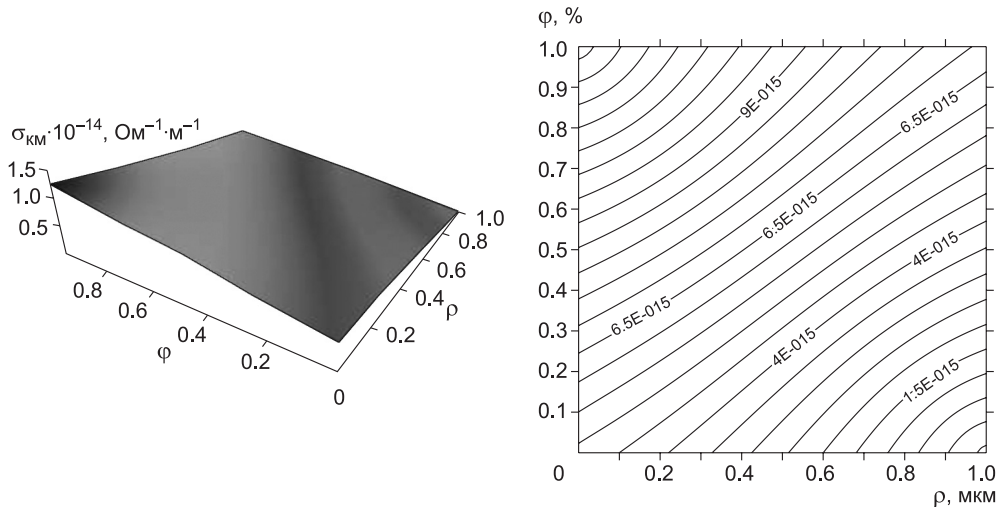


Рис. 1.49. Зависимость удельной электрической проводимости σ_{KM} от степени наполнения ϕ (ось ординат) и среднего размера включений ρ (ось абсцисс)

свойства фаз и параметры их взаимодействия. Когда речь идет о наполненных полимерных композициях, немаловажное значение имеют также параметры технологического процесса создания материала и изделий из него. В целом число управляющих параметров становится достаточно большим.

Для однородного изотропного линейно упругого материала можно описать его деформационные свойства двумя параметрами. Для более сложной модели сплошной среды число параметров быстро растет. В связи с этим предлагается сначала ранжировать деформационно-прочностные характеристики материала по степени влияния их изменений на параметры НДС конструкции. В большинстве случаев, встречающихся на практике, пределы варьирования характеристик известны, и степень влияния каждой характеристики можно установить, если зафиксировать все остальные, например, на их средних значениях. После этого наиболее значимая характеристика выводится на «оптимальное» значение, фиксируется, а процесс повторяется для следующей по значимости характеристики и т. д. В общем случае после определения «оптимального» значения последней из характеристик следует вернуться к определению первой, при этом остальные фиксируются уже не на средних, а на «оптимальных» значениях. Тем самым строится итерационная процедура, внешне схожая с алгоритмом решения систем линейных алгебраических уравнений по методу Зейделя. Термин «оптимальный» выше взят в кавычки, поскольку получаемые значения характеристик не являются результатом поиска экстремума некоторого функционала, что является обычным процессом для процедур оптимизации.

Для этого набора значений управляющих параметров можно построить в пространстве состояний точки, где каждому сочетанию параметров ставится в соответствие значение определенной эффективной характеристики. При таком построении возникает проблема неполноты данных о решениях прямых задач, каждое из которых определяет точку на поверхности отклика. После получения ряда опорных точек используется метод дополнения данных до регулярного массива с применением линейной интерполяции, а далее для построения непрерывной функции двух переменных используется интерполяционный полином Лагранжа. В итоге получаются зависимости модуля упругости и коэффициента теплопроводности в виде непрерывных функций.

Поскольку речь идет об интервале заданных значений, на каждом из графиков оставляем полосу, ограниченную двумя изолиниями, отвечающими верхней и нижней границам заданного интервала (рис. 1.50): $0.42 \div 0.37$ Вт/м·К – коэффициент теплопроводности (пунктирные линии); $3.4 \div 2.9$ – диэлектрическая проницаемость (жирные линии); $0.8 \cdot 10^{-14} \div 0.4 \cdot 10^{-14}$ Ом⁻¹·м⁻¹ – удельная электрическая проводимость (штрихпунктирные линии); $0.42 \div 0.37$ Вт/м·К – коэффициент теплопроводности (пунктирные линии); $135 \div 150$ – предельная деформация разрушения (пунктирные линии с двумя точками); $553 \div 559$ – предельное напряжение (пунктирные линии с тремя точками).

Чтобы найти управляющие параметры, придающие требуемым значениям эффективные характеристики (в виде заданных интервалов), нужно наложить полученные графики в виде изолиний друг на друга.

Совмещая графики, получаем нужную область для среднего радиуса включений и степени наполнения композиции, обеспечивающих попадание макрохарактеристик в заданные интервалы.

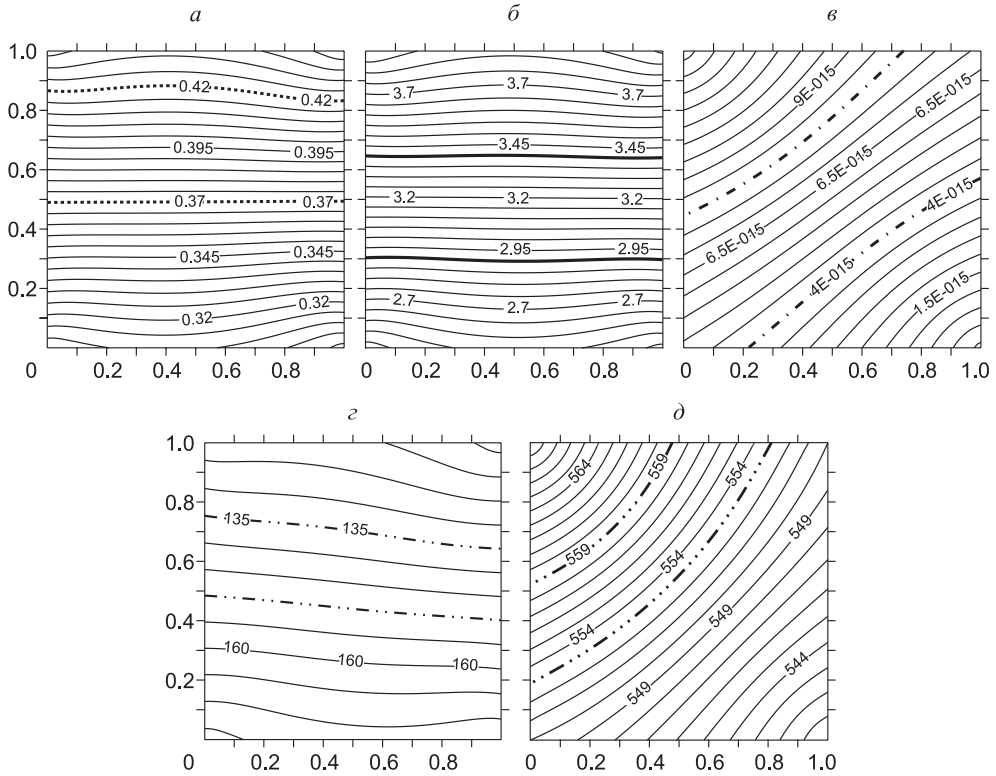


Рис. 1.50. Изолинии распределения коэффициента теплопроводности (а); диэлектрической проницаемости (б); удельной электрической проводимости (в); предельной деформации разрушения (г); предельного напряжения (д)

На рис. 1.51 полученный неправильный затемненный криволинейный «пятиугольник» и есть область значений, которые необходимы для получения заданных значений эффективных характеристик.

С формальной точки зрения любое сочетание управляющих параметров, попадающих в полученную область, дает решение поставленной задачи. В то же время очевидно, что с практической точки зрения следует придерживаться вариантов (точек), наиболее удаленных от границ области. Тогда при случайных отклонениях значений управляющих параметров от номинальных значений, не превосходящих расстояние до границы, результат будет соответствовать прогнозируемому варианту; в других случаях можно легко выйти за границу области.

Таким образом предложенный метод компьютерного конструирования материала с заданными деформационно-прочностными и теплофизическими характеристиками выполним при ограниченном числе реализаций прямых задач определения эффективных деформационно-прочностных и теплофизических характеристик наполненных композиций.

Метод позволяет «отсекать» заведомо нереализуемые варианты и находить множество реализаций для возможных комбинаций заданных эффективных характеристик за счет задания требований к материалу в виде интервалов их зна-

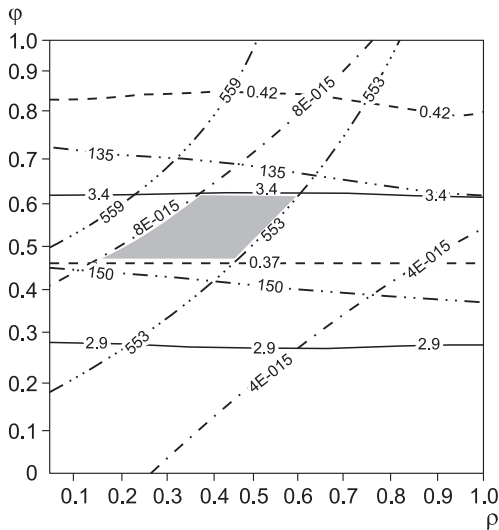


Рис. 1.51. Область значений управляющих параметров: φ – степень наполнения, ρ – средний радиус включений

чений. Представленные в работе примеры реализации очевидным образом можно распространить на другие многофазные материалы.

В качестве опорных точек для построения поверхностей отклика эффективных характеристик в пространстве состояний, полученных выше с помощью вычислительных экспериментов, можно использовать аналогичные данные из физических экспериментов. Далее алгоритм реализации задачи не меняется.

1.6. Оценки надежности конструкций по критериям прочности и жесткости

1.6.1. Конструирование полимерных композиционных материалов и оценка надежности

Проблема надежности в количественной постановке сложна, для решения вопроса оценки надежности необходимо учесть достижения современной теории надежности, материаловедения, особенности работы нагруженных и сопрягаемых изделий.

Важными способами повышения надежности изделий является выбор материала и учет влияния конструктивных факторов при проектировании, получение стабильных механических, теплофизических и других свойств полимерных композиционных материалов и т.д.

Впервые разработан подход, объединяющий в рамках единых исследований решение задач конструирования материала завершающей оценкой надежности изготовленного из него изделия. Общий подход к определению эффективных физико-механических характеристик материалов, компьютерное моделирование и конструирование, вопросы конструирования материалов с комплексом заданных физико-механических свойств рассмотрены в предыдущих параграфах.

Для физической модификации полимера в него вводятся наполнители. В зависимости от характеристик наполнителей, химического состава, дисперсности, формы, твердости и других показателей, а также их концентрации можно получить самые разные свойства материала.

В качестве теоретически и экспериментально исследуемых дисперсно-наполненных композиций рассматривались термореактопласты на основе эпоксидных смол, включающих в себя смолу, отвердитель и наполнитель. В качестве матриц выступали два состава: ЭД20 + ГМДА, где ЭД-20 – смола эпоксидно-диановая, ГОСТ 10587-93, ГДМА – отвердитель гексаметилендиамин; ЭД16 + Диамет X,

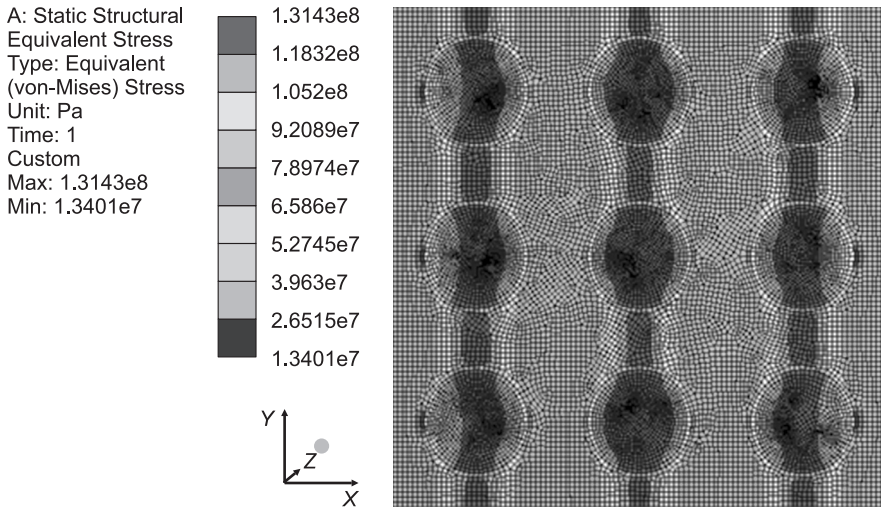


Рис. 1.52. Двумерная модель представительного объема

где ЭД16 – смола эпоксидно-диановая, ГОСТ 10587-93, Диамет X – отвердитель (3,3 дихлор, 4,4 диаминодифенилметан), ТУ 6-14-22-30-72. Наполнителем в обоих случаях выступал пылевидный кварцевый песок (ПКП), ГОСТ 9077-82.

Расчеты проведены с использованием программного комплекса ANSYS. На рис. 1.52 показана двумерная модель представительного объема с отображением сетки конечных элементов и примером распределения эквивалентных напряжений, возникающих при нагружении. Трехмерная модель (рис. 1.53) представляла собой куб с 27 включениями сферической формы, упорядоченно расположенны-

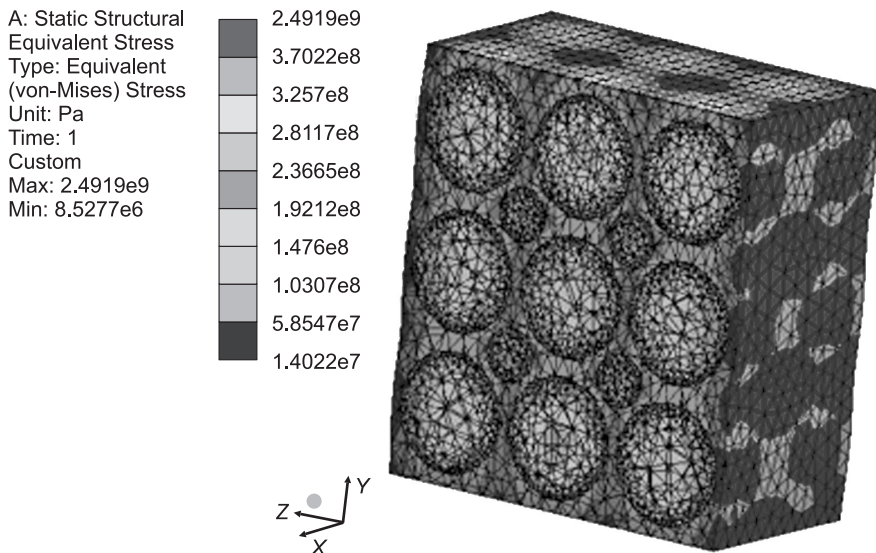


Рис. 1.53. Разрез трехмерной модели представительного объема

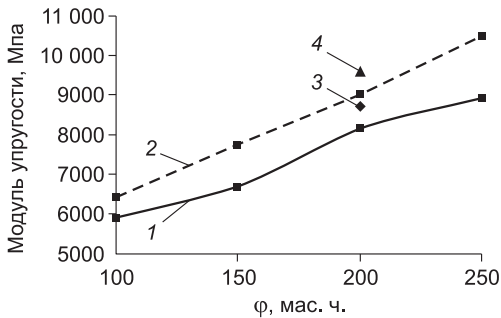


Рис. 1.54. Зависимость эффективного модуля упругости эпоксиполимерной композиции ЭД20 + ГМДА от степени наполнения ПКП. Обозначения см. в тексте

В моделях были заданы граничные условия, имитирующие процесс растяжения образца материала. Одна из сторон (граней) была закреплена в направлении нормали, при этом касательные напряжения пренебрежимо малы, а к противоположной приложены растягивающие перемещения. После расчета НДС находилось среднее значение эквивалентных напряжений. Далее по закону Гука вычислялся эффективный модуль упругости. Внутренняя сходимость моделей была проверена сопоставлением результатов, полученных при различном разбиении расчетной области конечно-элементной сеткой.

Результаты расчета модуля упругости для эпоксиполимерной композиции ЭД20 + ГМДА от степени наполнения ПКП представлены на рис. 1.54. Кривая 1 отображает результаты, полученные при расчете в трехмерной модели, кривая 2 – в двумерной модели. Для степени наполнения 200 мас. ч. приведено экспериментально полученное значение (точка 3) и расчетное значение, полученное в оригинальной программе (точка 4).

Результаты расчета модуля упругости для эпоксиполимерной композиции ЭД20 + ГМДА от степени наполнения ПКП, полученные с использованием двумерной и трехмерной модели, различаются не более чем на 15 %. Экспериментальная точка 3 лежит между двумя кривыми.

На основе экспериментальной выборки 30 значений модуля упругости полимерной матрицы получены эффективные статистические характеристики для эпоксиполимерной композиции ЭД20 + ГМДА со степенью наполнения ПКП 200 мас. ч.

Среднее значение эффективного модуля упругости для степени наполнения 200 мас. ч. отличается от экспериментального значения в пределах 7 %.

В табл. 1.9 приведены средние значения эффективного модуля упругости и их средние квадратические отклонения для эпоксиполимерной композиции ЭД20 + ГМДА со степенью наполнения ПКП 200 мас. ч., полученные расчетом в трехмерной модели и экспериментально.

Таблица 1.9

Статистические расчетные и экспериментальные результаты для композиции ЭД20 + ГМДА и ПКП

Материал	Модуль упругости, МПа
ЭД20 + ГМДА + 200 мас. ч. ПКП (эксперимент)	8700 / 1650
ЭД20 + ГМДА + 200 мас. ч. ПКП (расчет в ANSYS)	8138 / 1525

Примечание. Числитель – среднее значение характеристики, знаменатель – среднее квадратическое отклонение.

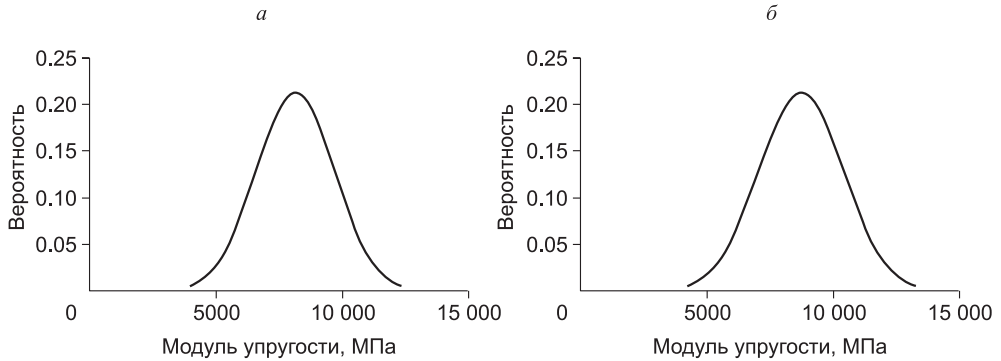


Рис. 1.55. Плотности распределений модуля упругости по результатам расчета в ANSYS (а) и эксперимента (б) для эпоксиполимерной композиции ЭД20 + ГМДА со степенью наполнения ПКП 200 мас. ч.

На рис. 1.55, 156 показаны плотности распределений модуля упругости и предела прочности по результатам расчета в ANSYS и экспериментально для эпоксиполимерной композиции ЭД20 + ГМДА со степенью наполнения 200 мас. ч.

Из табл. 1.9 и графиков (рис. 1.55, 1.56) видно, что плотности распределений расчетного и экспериментального модуля упругости совпадают в пределах 7 %.

Результаты вычислений модуля упругости эпоксиполимерной композиции ЭД16 + Диамет Х от степени наполнения ПКП представлены в табл. 1.10. В нее добавлены значения модуля упругости для композиции со степенью наполнения 250 мас. ч., полученные экспериментально и в оригинальной программе. Кроме того, в табл. 1.10 представлены результаты расчета предела прочности, полученные в двумерной и трехмерной модели, и экспериментальное значение предела прочности для степени наполнения 250 мас. ч.

На рис. 1.57 показаны расчетные зависимости эффективного модуля упругости и предела прочности эпоксиполимерной композиции ЭД16 + Диамет Х от степени наполнения ПКП, полученные при решении трехмерной (кривая 1) и

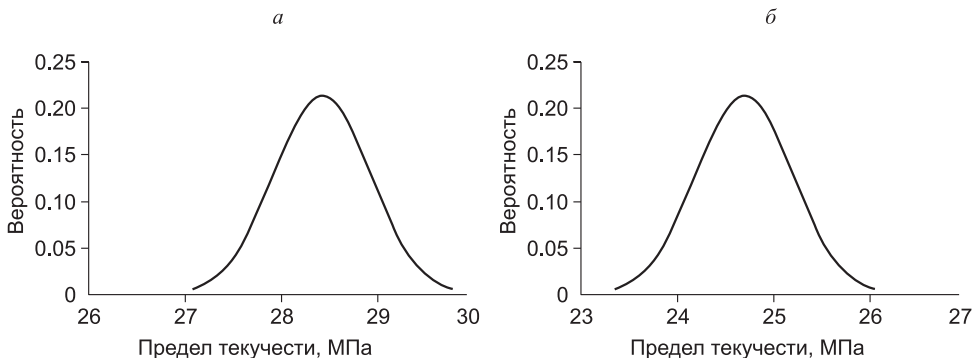


Рис. 1.56. Плотности распределений предела прочности по результатам расчета в ANSYS (а) и эксперимента (б) для эпоксиполимерной композиции ЭД16 + Диамет Х со степенью наполнения ПКП 250 мас. ч.

Таблица 1.10

**Результаты вычислений модуля упругости и предела прочности
для композиции ЭД16 + Диамет X и ПКП**

Степень наполнения, мас. ч. на 100 мас. ч. матрицы		100	150	200	250
Объемная степень наполнения, %		31.2	40.4	47.5	53.1
Модуль упругости, МПа	ANSYS 2D	8353	9985	11557	13281
	ANSYS 3D	7628	8560	10186	11036
	Эксперимент	–	–	–	11800
	Оригинальная программа	–	–	–	14800
Предел прочности, МПа	ANSYS 2D	48.1	49.4	50.9	52.6
	ANSYS 3D	55.1	58.6	61.1	62.5
	Эксперимент	–	–	–	64.2
	Оригинальная программа	–	–	–	–

двумерной (кривая 2) задачи в программном комплексе ANSYS. Для степени наполнения 250 мас. ч. приведено экспериментально полученное значение (точка 3) и расчетное значение, полученное в оригинальной программе (точка 4).

Результаты расчета эффективного модуля упругости, полученные с использованием двумерной и трехмерной моделей, различаются не более чем на 20 %. Экспериментальная точка лежит между двумя кривыми. Предел прочности, рассчитанный по двум моделям, отличается не более чем на 16 %. Экспериментальная точка находится ближе к расчетам по трехмерной модели.

На основе экспериментальной выборки 30 значений модуля упругости полимерной матрицы в трехмерной модели получены эффективные статистические характеристики для эпоксиполимерной композиции ЭД16 + Диамет X со степенью наполнения 250 мас. ч.

Расчетное и экспериментальное средние значения модуля упругости совпадают в пределах 8 %, а предела прочности – в пределах 3 %.

Для обеспечения надежности изделий из полимерных композиционных материалов, эксплуатируемых в условиях холодного климата, материалы должны иметь требуемую морозостойкость (способность сохранять свои эксплуатационные свой-

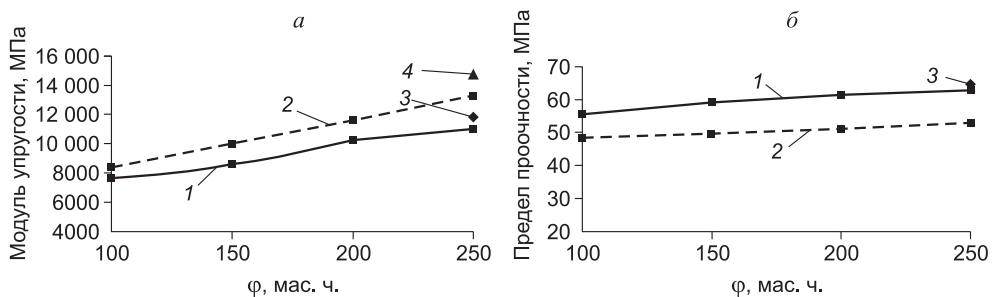


Рис. 1.57. Зависимость эффективного модуля упругости (а) и эффективного предела прочности (б) эпоксиполимерной композиции ЭД16 + Диамет X от степени наполнения ПКП (φ). Обозначения см. в тексте

Таблица 1.11

Свойства материалов

Материал	Модуль упругости, МПа	Коэффициент Пуассона	Предел прочности, МПа
Полипропилен	1240 / 95	0.35	35.39 / 0.61
Бутилкаучук	10	0.4	–

Примечание. Числитель – среднее значение характеристики, знаменатель — среднее квадратическое отклонение.

ства при низких температурах). При многообразии ценных свойств полимеров их существенным недостатком является ограниченная морозостойкость. К морозостойким относят материалы, которые могут эксплуатироваться при температурах, характерных, например, для территории России: от -40 до -50 °С. Для повышения морозостойкости полимерных материалов проводится их модификация.

Полипропилен – один из самых крупнотоннажных полимеров в мире, и он имеет тенденцию к росту. Наиболее распространенная морозостойкая композиция полипропилена представляет собой механическую смесь полипропилена и бутилкаучука. Рассматривалась композиция, представляющая собой механическую смесь полипропилена (ПП) и бутилкаучука (БК). Эта композиция характеризуется тем, что модуль упругости наполнителя много меньше модуля упругости матрицы.

В табл. 1.11 приведены свойства материалов композиции, использовавшиеся для расчета при 20 °С.

Результаты расчета в ANSYS при решении трехмерной и двумерной задач и экспериментальные данные представлены в табл. 1.12.

Двумерная модель (рис. 1.58) повторяла модель, использовавшуюся для расчета эпоксиполимерной композиции. Трехмерная модель (рис. 1.59) представляла собой куб с шестью рядами шарообразных включений попеременно с четырьмя и пятью включениями в каждом, что обеспечивало равномерное заполнение представительного объема. Общее количество включений составляло 27 штук [1.43].

На рис. 1.60 показаны зависимости эффективного модуля упругости и предела текучести полипропилена от степени наполнения бутилкаучуком, полученные при решении трехмерной задачи (кривая 1) и двумерной задачи (кривая 2).

Таблица 1.12

Результаты вычислений

Параметр	Модель	Объемная степень наполнения, %					
		5	10	15	20	25	30
Модуль упругости, МПа	ANSYS 3D	1155	1082	1015	954	886	835
	ANSYS 2D	1105	981	875	785	704	630
	Эксперимент	–	1100	–	–	–	–
Предел текучести, МПа	ANSYS 3D	31.4	28.5	25.7	23.4	21.1	19.2
	ANSYS 2D	29.2	25.6	22.7	20	18.1	16.5
	Эксперимент	–	24.7	–	–	–	–

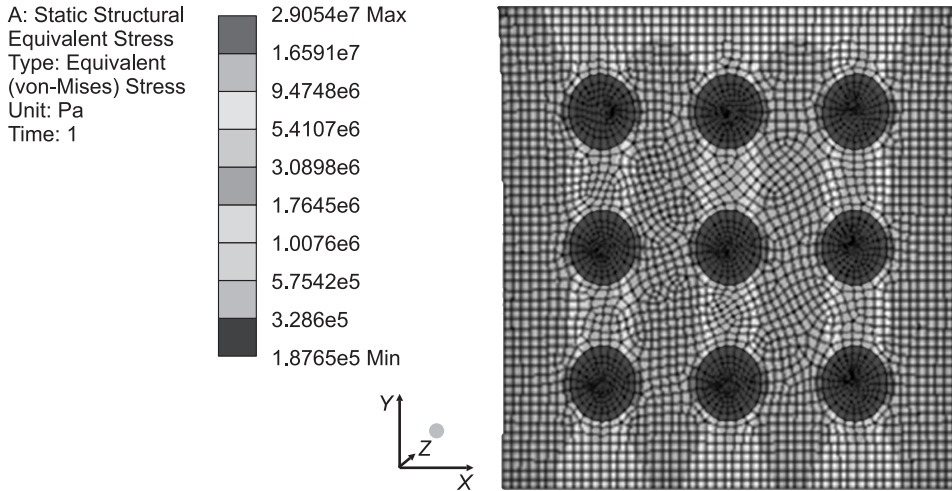


Рис. 1.58. Двумерная модель представительного объема

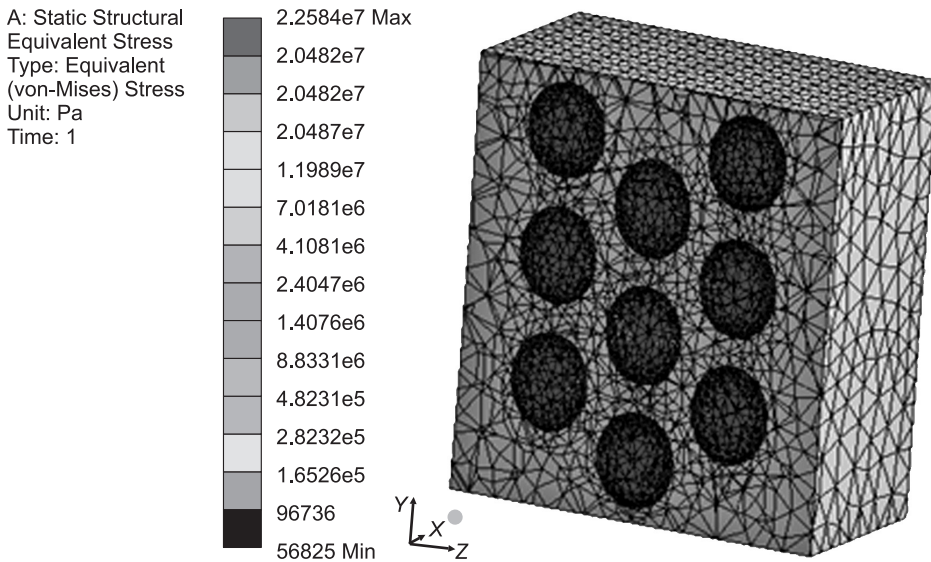


Рис. 1.59. Разрез трехмерной модели представительного объема

Приведено и экспериментально полученное значение (точка 3) для МПП со степенью наполнения бутылкаучуком, равной 10 %.

Результаты расчета эффективного модуля упругости и предела текучести МПП, полученные с использованием трехмерной модели, практически совпадают с экспериментальными значениями для ПП со степенью наполнения БК 10 %. Эффективный модуль упругости в случае двумерной модели имеет несколько меньшие значения, и с ростом степени наполнения разрыв в значениях между моделями увеличивается. Пределы текучести композиции в расчетах по двум моделям отличаются не более чем на 15 %.

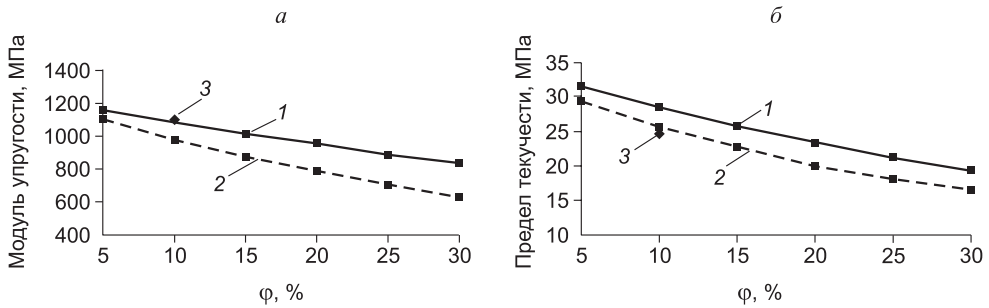


Рис. 1.60. Зависимость эффективного модуля упругости (а) и эффективного предела текучести (б) ПП от степени наполнения БК

На основе экспериментальной выборки 30 значений модуля упругости полимерной матрицы в трехмерной модели получены эффективные статистические характеристики для полипропилена с 10 %-ным наполнением бутилкаучуком. Расчетное и экспериментальное средние значения модуля упругости совпадают в пределах 1 %, а предела текучести в пределах 15 %.

Функциональное назначение и характер работы изделия определяют критерии и условия его работоспособности. Для изделий из полимерных конструкционных материалов, работающих под нагрузкой, для полимерных покрытий на подложках из материалов с различными коэффициентами линейного теплового расширения, для полимерных изделий, армированных металлическими вставками, оценка надежности проводится по критерию прочности.

Оценка прочностной надежности изделия заключается в том, что само оно или его элемент имеет определенную прочность, при превышении которой наступает потеря его работоспособности – разрушение. С одной стороны, факторы, определяющие прочность элементов изделия, являются случайными переменными, а следовательно, и прочность будет случайной переменной. С другой стороны, напряжение, возникающее в элементе изделия, зависит от многих переменных (упругих, деформационных, дилатометрических характеристик и др.), обладающих изменчивостью или рассеиванием. Причинами рассеяния являются различия в структуре материала образца, степень его дефектности, различие в размерах, точность определения измеряемых характеристик, стабильность условий испытания и т.д. Это приводит к тому, что напряжения в элементе также становятся случайными переменными. Нормальное распределение случайных величин применяется в тех случаях, когда они зависят от большого числа независимых воздействий. Нормальное распределение – наиболее часто используемая статистическая модель. Для оценки надежности по критерию прочности необходимо определить вероятность того, что прочность изделия или его элемента $\sigma_{\text{пр}}$ больше, чем расчетные напряжения $\sigma_{\text{экр}}$.

Вероятность безотказной работы может быть рассчитана как

$$R = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{S_{\sigma_{\text{экр}}}^2 + S_{\sigma_{\text{пр}}}^2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{(\sigma_{\text{пр}} - \sigma_{\text{экр}}) - (m_{\sigma_{\text{пр}}} - m_{\sigma_{\text{экр}}})}{\sqrt{S_{\sigma_{\text{экр}}}^2 + S_{\sigma_{\text{пр}}}^2}} \right)^2 \right] dy,$$

где $\sigma_{\text{пр}}$ – предельное напряжение (предел текучести, предел прочности); $\sigma_{\text{экв}}$ – эквивалентное напряжение; $m_{\sigma_{\text{пр}}}$ – математическое ожидание предельных напряжений; $m_{\sigma_{\text{экв}}}$ – математическое ожидание эквивалентных напряжений; $S_{\sigma_{\text{пр}}}$ – среднее квадратическое отклонение предельных напряжений; $S_{\sigma_{\text{экв}}}$ – среднее квадратическое отклонение эквивалентных напряжений.

Выражая вероятность безотказной работы R через нормированную функцию нормального распределения, имеем

$$R = 1 - \Phi \left[-\frac{m_{\sigma_{\text{пр}}} - m_{\sigma_{\text{экв}}}}{\sqrt{S_{\sigma_{\text{пр}}}^2 + S_{\sigma_{\text{экв}}}^2}} \right].$$

Вопросы оценки надежности по критерию прочности и жесткости рассмотрены в работах [1.1, 1.44–1.47].

Расчеты задач теплопроводности, напряженно-деформированного состояния изделий проводились с использованием программного комплекса ANSYS Workbench Mechanical, а также в разработанной в лаборатории механики полимерных композиционных материалов ИФПМ СО РАН оригинальной программе, при дальнейшем упоминании – оригинальная программа.

1.6.2. Расчет вероятности безотказной работы комбинированной стеклопластиковой трубы

Перспективным направлением является создание труб из полимерных композиционных материалов. Их основные преимущества: устойчивость к коррозии, легкость, гибкость и прочность, разнообразие методов соединения, превосходная гидравлика (расход на 50 % превышает расход в металлических трубопроводах того же диаметра), долговечность (срок службы составляет 20 лет при наземной прокладке и 50 лет – при подземной) [1.47–1.49].

Трубы комбинированные стеклопластиковые (бипластмассовые) представляют собой полиэтиленовые трубы, упрочненные наружной стеклопластиковой оболочкой. Задачей внутренней полиэтиленовой трубы является обеспечение герметичности, а наружного стеклопластикового слоя – восприятие силовых нагрузок от внутреннего давления. Высокие физико-механические характеристики и химическая стойкость комбинированных стеклопластиковых труб обуславливают их широкое применение в системах сбора продукции скважин, системах водоводов при давлениях до 4 МПа. Трубы производятся с диаметром от 75 до 293 мм и толщиной стенки от 3 до 8 мм. Соединения труб могут быть фланцевыми или раструбными.

Для расчета использовалась комбинированная стеклопластиковая труба средних размеров. Ее параметры и свойства материалов приведены в табл. 1.13.

Для расчета НДС использовались два варианта граничных условий: внутреннее давление 4 МПа и стандартные условия для температуры (20 °С); внутреннее давление 4 МПа, температура 60 °С на внутренней стенке трубы и температура 0 °С на внешней стенке.

Используемые температурные граничные условия моделируют процесс транспорта подогретого продукта при подземной прокладке трубопровода. В постановке граничных условий принимается, что в процессе теплопередачи между поверхностью стенки трубы и окружающей средой на внешней поверхности

Таблица 1.13

Характеристики комбинированной стеклопластиковой трубы

Параметр	Свойства материала	
Давление в трубе, МПа	4.0	
Внутренний диаметр, мм	191	
Наружный диаметр, мм	214	
Слой	Внутренний	Наружный
Толщина слоя, мм	6	5.5
Материал слоя	ПЭ 100	Стеклопластик
Модуль упругости (при 20 °С), МПа	1100	25 000
Предельные напряжения (при 20 °С), МПа	22.5	240
Коэффициент Пуассона	0.45	0.25
Плотность, кг/м ³	954	1800
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0.38	0.5
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	1900	1100
Коэффициент линейного температурного расширения, К ⁻¹	1.3·10 ⁻⁴	1.8·10 ⁻⁵

стенки трубы установилась стационарная температура. Температура на внутренней стенке соответствует максимально допустимой температуре использования ПЭ 100.

Задание температурных граничных условий показано на примере рис. 1.61. На линиях AB и CD задаются условия симметрии:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial \theta} \right|_{AB} = 0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial \theta} \right|_{CD} = 0. \quad (1.69)$$

На AD и CB задаются условия Дирихле:

$$T|_{AD} = T_1, \quad T|_{CB} = T_2. \quad (1.70)$$

Решение задачи теплопроводности осуществлялось методом конечных элементов. На рис. 1.62 приведены распределения температуры по толщине стенки трубы. Практически совпадающие две кривые соответствуют результатам, полученным в одном случае с помощью оригинальной программы, во втором – с помощью программного комплекса ANSYS.

Расчет НДС комбинированной стеклопластиковой трубы представлен расчетом эквивалентных напряжений и перемещений с учетом зависимости модуля упругости и предела текучести материалов от температуры (рис. 1.63) [1.47].

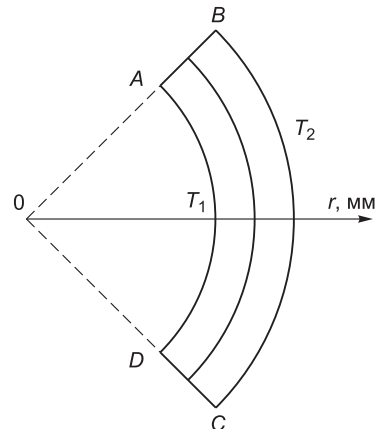


Рис. 1.61. Расчетная схема

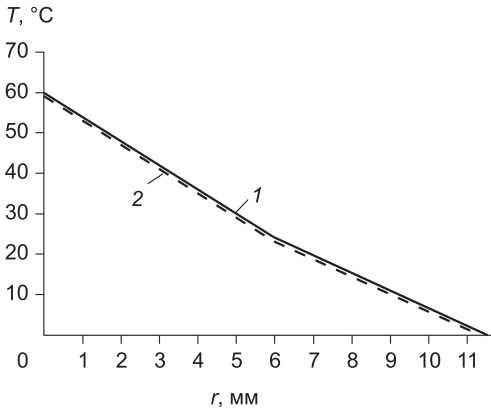


Рис. 1.62. Распределение температуры по толщине стенки трубы, полученное в оригинальной программе (1) и в программном комплексе ANSYS (2)

На рис. 1.64 показана поверхность, отражающая распределение эквивалентных напряжений, рассчитанная в оригинальной программе, для случая нагружения внутренним давлением при температуре 20 °С.

В осевом направлении значения напряжения в каждом слое трубы не меняются в связи с тем, что на трубу действует только внутреннее давление, а изгибные напряжения отсутствуют. Поскольку модуль упругости стеклопластика много больше модуля упругости полиэтилена, на рис. 1.65 наблюдается скачок эквивалентного напряжения, который происходит при переходе к стеклопластиковому слою. Таким образом, максимальные эквивалентные напряжения приходятся на внешний стеклопластиковый слой.

На рис. 1.65 представлены графики распределения эквивалентных напряжений и перемещений по толщине стенки комбинированной стеклопластиковой трубы для различных вариантов граничных условий, построенные на основе результатов, полученных в программном комплексе ANSYS.

Внутренний полиэтиленовый слой, размягчаясь от воздействия температуры, испытывает меньшие напряжения в сравнении со случаем отсутствия температурного перепада. В стеклопластиковом слое по мере приближения к внешней стенке материал становится более жестким, что ведет к постепенному росту напряжений. Перемещения в стенке трубы при наличии температурных воздействий на 10–15 % превышают перемещения, вызванные только действием внутреннего давления.

Расчеты напряженно-деформированного состояния комбинированной трубы показали, что конструкция обладает значительным запасом прочности. Произведен расчет надежности комбинированной трубы через вероятность безотказной работы (ВБР) по критерию прочности для случая действия внутреннего давления при постоянной температуре и при наличии температурного перепада.

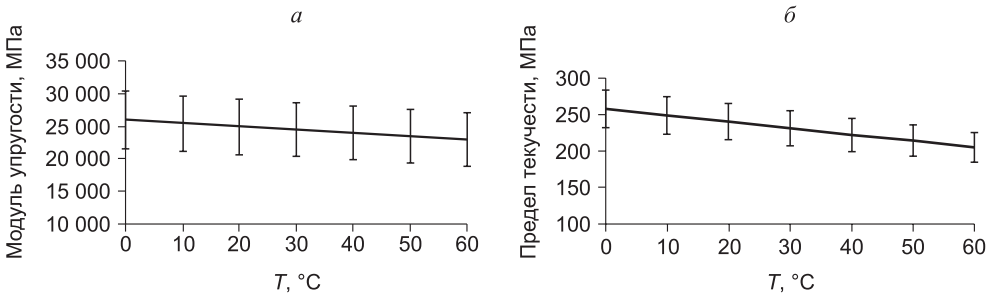
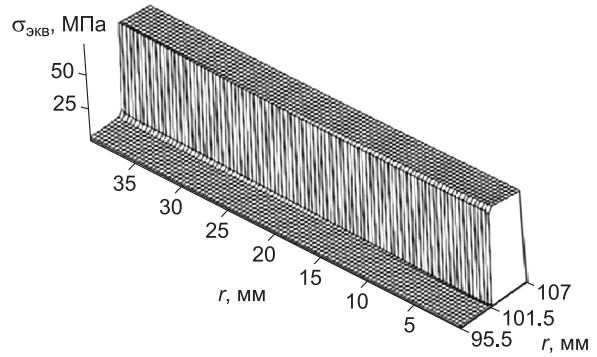


Рис. 1.63. Зависимость модуля упругости (а) и предела текучести (б) стеклопластика от температуры

Рис. 1.64. Поверхность распределения эквивалентных напряжений по толщине стенки трубы при давлении 4 МПа и температуре 20 °С



Вероятностный характер упругих свойств материалов определялся модулями упругости, подчиняющимися закону нормального распределения с коэффициентом вариации 10 %. Расчет НДС основывался на создании 30 случайных комбинаций модулей упругости, в результате чего в каждом случае напряжения по конструкции распределялись по-разному. Критерием прочности служил предел текучести мате-

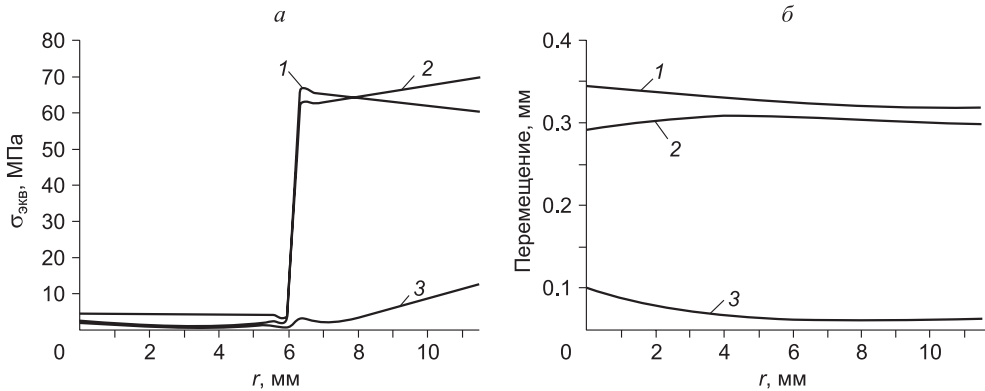


Рис. 1.65. Распределение эквивалентных напряжений (а) и перемещений (б) по толщине стенки трубы при давлении 4 МПа: при 20 °С (кривая 1); при наличии температурного перепада (кривая 2); без нагрузки при наличии температурного перепада (кривая 3)

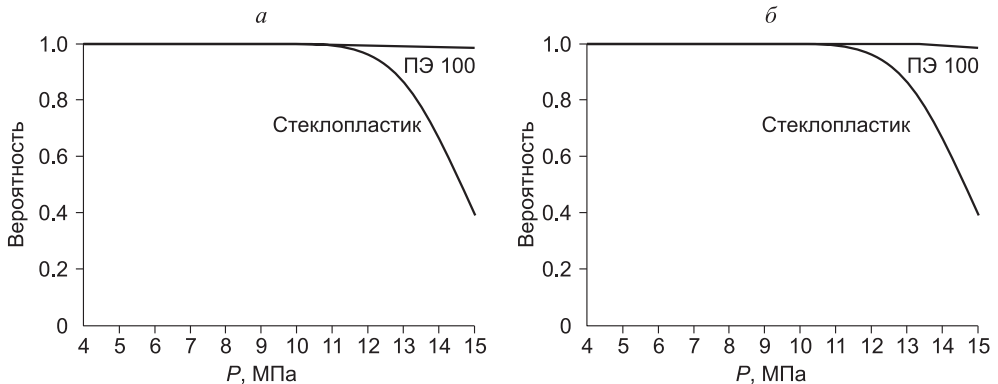


Рис. 1.66. Зависимость вероятности безотказной работы слоев трубы от давления при температуре 20 °С (а); от давления при наличии температурного перепада (б)

риала, который также имел случайный характер (коэффициент вариации 10 %) [1.43, 1.44].

Результаты расчета ВБР для случая постоянной температуры и для случая наличия температурного перепада (рис. 1.66) показывают уменьшение надежности стеклопластикового слоя при давлении свыше 12 МПа. Совпадение результатов связано с тем, что в обоих вариантах граничных условий в трубе в критических точках возникают почти равные напряжения. Температура на границе раздела слоев примерно равняется 25 °С.

Для данной трубы разрушение несущего стеклопластикового слоя приводит к разрушению всей конструкции. Вероятность безотказной работы 95 % при нагружении при постоянной температуре и при наличии температурного перепада соответствует давлению 12 МПа.

1.6.3. Расчет вероятности безотказной работы многослойной армированной полимерной трубы

Одной из самых современных разработок среди многослойных полимерных труб является труба Soluforce RTP (от англ. reinforced thermoplastic pipe – усиленная термопластиковая труба). Труба Soluforce имеет три слоя. Внутренний сделан из полиэтилена (ПЭ 100), средний слой представлен армирующей лентой, а в качестве внешнего покрытия служит белый полиэтилен (ПЭ 100), стойкий к ультрафиолетовому излучению (рис. 1.67).

Применение труб Soluforce возможно при строительстве выкидных линий, систем нагнетания воды в пласт и в транспорте газа. Данные трубы могут применяться и в других областях, например, в канализационных сетях и системах орошения. По прочностным характеристикам трубы Soluforce делятся на три типа: легкий (Light), классический (Classic) с армирующим слоем из арамидной ленты и тяжелый (Heavy), вместо арамидной ленты упрочненный сеткой из стальных волокон. Каждый тип производится с внутренним диаметром 100 или 150 мм.

В качестве объекта исследования была выбрана труба Soluforce M480 HPG (табл. 1.6) [1.50–1.53].



Рис. 1.67. Строение трубы Soluforce RTP

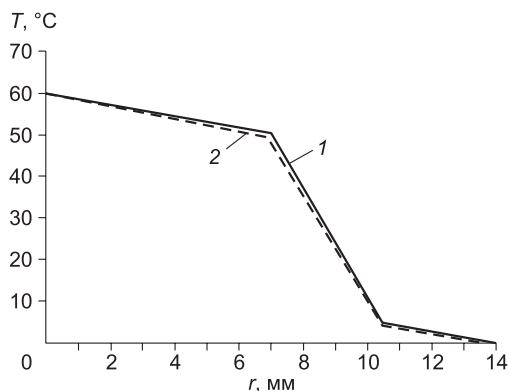


Рис. 1.68. Распределение температуры по толщине стенки, полученные в оригинальной программе (кривая 1) и в программном комплексе ANSYS (кривая 2)

Таблица 1.14

Характеристики трубы Soluforce M480 HPG

Параметр	Свойства материала		
Давление в трубе, МПа	6.5		
Внутренний диаметр, мм	100		
Наружный диаметр, мм	128		
Слой	Внутренний	Средний	Наружный
Толщина слоя, мм	7	3.5	3.5
Материал слоя	ПЭ 100	Арамид	ПЭ 100
Модуль упругости (при 20 °С), МПа	1100	10000	1100
Предельные напряжения (при 20 °С), МПа	22.5	180	22.5
Коэффициент Пуассона	0.45	0,3	0.45
Плотность, кг/м ³	954	1440	954
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0.38	0.04	0.38
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	1900	1420	1900
Коэффициент линейного температурного расширения, К ⁻¹	1.3·10 ⁻⁴	-4·10 ⁻⁶	1.3·10 ⁻⁴

К рассматриваемой трубе были применены те же температурные граничные условия, что использовались при расчете НДС комбинированной стеклопластиковой трубы, и максимальное давление, на которое она рассчитана: внутреннее давление 6.5 МПа и температура 20 °С; внутреннее давление 6.5 МПа, температура 60 °С на внутренней стенке трубы и 0 °С на внешней.

Распределение температуры по толщине стенки трехслойной трубы показано на рис. 1.68.

Расчет НДС трехслойной армированной трубы [1.53, 1.54] представлен расчетом эквивалентного напряжения и перемещений с учетом зависимости модуля упругости ПЭ 100 от температуры. В связи с незначительным влиянием температуры в рассматриваемых пределах ее изменения на деформационно-прочностные свойства арамида его модуль упругости и предельные напряжения приняты постоянными.

На рис. 1.69 отображена поверхность эквивалентных напряжений, рассчитанных в оригинальной программе, для случая нагружения внутренним давлением при температуре 20 °С. Поскольку модуль упругости арамида (10 ГПа) много больше модуля упругости полиэтилена (1.1 ГПа), видно, что в среднем армирующем слое, воспринимающем нагрузку, возникает скачок напряжений.

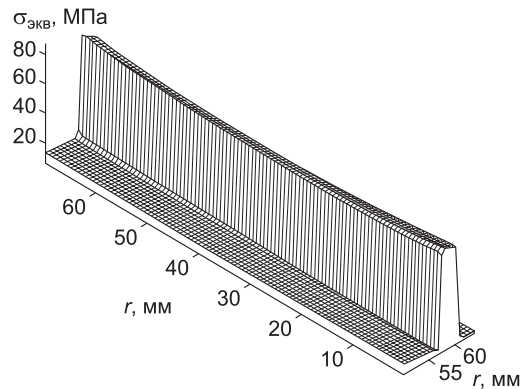


Рис. 1.69. Поверхность эквивалентных напряжений по толщине стенки трубы при давлении 6.5 МПа и температуре 20 °С

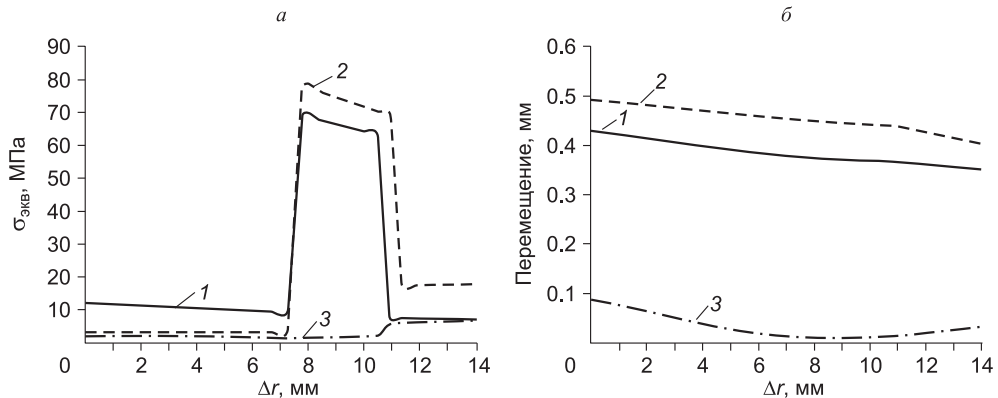


Рис. 1.70. Распределение эквивалентных напряжений (а) и перемещений (б) по толщине стенки трубы при давлении 6.5 МПа: при 20 °С (кривая 1); при наличии температурного перепада (кривая 2); без нагрузки при наличии температурного перепада (кривая 3)

Из распределения эквивалентных напряжений по толщине стенки при различных условиях нагружения и с учетом температуры (рис. 1.70) видно, что при воздействии температуры модуль упругости внутреннего полиэтиленового слоя уменьшается. Вследствие этого средний армирующий и внешний полиэтиленовый слои испытывают скачок напряжений по сравнению со случаем отсутствия температурного перепада. Напряжения, вызванные только температурным перепадом, незначительны.

Перемещения в стенке трубы при наличии температурных воздействий на 10–15 % превышают перемещения, вызванные только действием внутреннего давления. Перемещения от действия температуры при отсутствии нагрузки незначительны.

Расчеты напряженно-деформированного состояния комбинированной трубы показали, что конструкция обладает значительным запасом прочности. Результаты расчета, полученные в ANSYS и в оригинальной программе, показали совпадение в пределах 15 %.

Расчет вероятности безотказной работы по критерию прочности для трехслойной армированной трубы был произведен по аналогии с расчетом двухслойной трубы (рис. 1.71).

Вероятностный характер упругих свойств материалов определялся модулями упругости, подчиняющимися закону нормального распределения с коэффициентом вариации 10 %. Расчет НДС основывался на создании 30 случайных комбинаций модулей упругости, в результате чего в каждом случае напряжения по конструкции распределялись по-разному. Критерием прочности служил предел текучести материала, который также имел случайный характер (коэффициент вариации 10 %) [1.44, 1.45].

Результаты расчета вероятности безотказной работы при постоянной температуре показывают значительно меньшую надежность внутреннего полиэтиленового слоя по сравнению с остальными слоями. Максимально допустимое давление в трубе, равное 6.5 МПа, характеризуется стопроцентной ВБР, однако

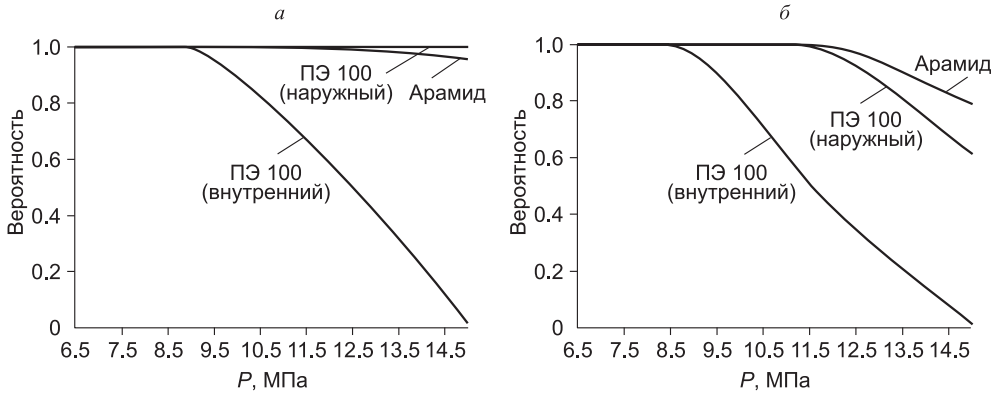


Рис. 1.71. Зависимость вероятности безотказной работы слоев трубы от давления при температуре 20 °С (а); от давления при наличии температурного перепада (б)

при росте давления, начиная со значения 9 МПа, она начинает резко снижаться. Вероятность безотказной работы 95 % соответствует давлению 9.5 МПа.

Как и в случае постоянной температуры, при температурном перепаде наименьшую вероятность безотказной работы показал внутренний полиэтиленовый слой. Кроме того, поскольку за счет контакта с горячей средой внутренний слой теряет жесткость, остальные слои испытывают рост напряжений. Это приводит к снижению вероятности их безотказной работы. Видно, что ВБР, равная 95 %, обеспечивается при давлении 8.5 МПа.

Нужно отметить, что о надежности конструкции в целом не обязательно судить по наименее надежному слою. Например, даже при достижении внутренним слоем предельного состояния его разрушения не произойдет, так как он будет сдерживаться средним армирующим и внешним полиэтиленовым слоями. Поэтому оценка надежности всей конструкции в каждом случае требует индивидуального подхода.

1.6.4. Построение полей вероятности безотказной работы крыльчатки вентилятора

В качестве объекта исследования при построении полей вероятности безотказной работы была выбрана крыльчатка вентилятора (рис. 1.72), выполненная из полипропилена МПП 15-04 [1.54, 1.55].

Крыльчатка устанавливается на вал электродвигателя и фиксируется с помощью двустороннего шпоночного паза. Напряженное состояние в крыльчатке вентилятора возникает за счет натяга при посадке крыльчатки на вал и дополнительного натяга, возникающего при отрицательных температурах за счет различ-

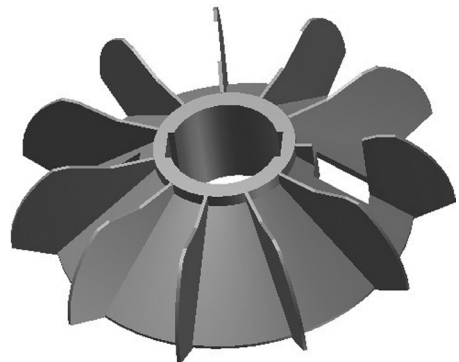


Рис. 1.72. Модель крыльчатки вентилятора

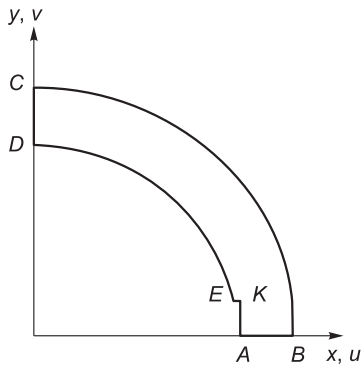


Рис. 1.73. Расчетная область

ных теплофизических характеристик материалов крыльчатки и вала. Граничные условия, используемые при расчете НДС крыльчатки, приведены ниже (рис. 1.73).

В качестве нагрузки принимается натяг Δt , определяющий перемещения на части контура расчетной области: на отрезке AB : $V = 0$, $\sigma_\tau = 0$ – это так называемые условия скольжения вдоль жесткой стенки, типичные для задач при наличии симметрии; на линии BC : $\sigma_t = 0$, $\sigma_n = 0$ – свободная поверхность; на отрезке CD : $U = 0$, $\sigma_\tau = 0$ – скольжение вдоль жесткой стенки; на линии DE : $U = \Delta t \cos \alpha$, $V = \Delta t \sin \alpha$ – условие непрерывного контакта при наличии натяга величиной Δt ; на отрезках EK и KA – условия свободной поверхности: $\sigma_t = 0$, $\sigma_n = 0$.

Исходными данными для расчета являются температурные зависимости среднего значения и среднего квадратического отклонения модуля упругости и прочности при растяжении исследуемых материалов (табл. 1.15).

При температуре 20°C учитывалась нелинейность свойств материала (рис. 1.74). Кривая напряжение – деформация представлена в истинных значениях, как этого требует программный комплекс ANSYS. Задача решалась методом последовательных нагружений.

На основе комбинаций выборок из 30 значений каждого исходного параметра в ходе численного расчета были получены 30 значений параметров НДС в каждой точке крыльчатки. Полученные параметры НДС конструкции обрабатываются с помощью методов теории вероятности и математической статистики. На рис. 1.75 показан пример расчета НДС крыльчатки в ANSYS, из которого видно, что максимальные эквивалентные напряжения возникают в районе шпоночного паза.

Риск разрушения изделия носит вероятностный характер, и он должен оцениваться соответствующими количественными характеристиками. Оценка вероятности безотказной работы конструкции предполагает сопоставление расчетных данных о параметрах НДС в каждой точке с соответствующим критерием прочности, учитывая, что все они носят вероятностный характер.

При низких температурах относительная деформация при разрыве мала и происходящее разрушение носит хрупкий характер. При повышении температу-

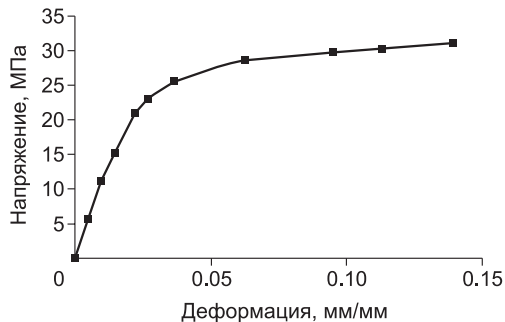
Таблица 1.15

Характеристики МПП 15-04 при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	Исходный натяг, мм	Модуль упругости E , МПа	Коэффициент Пуассона, μ	Коэффициент линейного температурного расширения α , 10^6 1/град	Предельное напряжение $\sigma_{пр}$, МПа	Предельные деформации $\epsilon_{пр}$, %
20	0.275/0.083	1110/77	0.36/0.018	104/14	23/0.94	7
-40	0.275/0.083	2040/127	0.21/0.016	104/14	66/2.7	3
-60	0.275/0.083	2240/147	0.16/0.013	104/14	78/2.8	2

Примечание. Числитель – среднее значение характеристики, знаменатель – среднее квадратическое отклонение.

Рис. 1.74. Кривая напряжение – деформация для МПП 15-04 при температуре 20 °С



ры проявляется текучесть материала и относительная деформация при разрыве значительно возрастает. Поэтому в данном испытании использовался унифицированный прочностной показатель – прочность при растяжении (критерий 1).

В случае проверки по критерию предельных деформаций (критерий 2) для крыльчатки принимается максимальная допустимая деформация, полученная из экспериментов и соответствующая пределу текучести при 20 °С и пределу прочности при более низких температурах.

Получив характеристики НДС в каждой точке конструкции и сравнив их с соответствующими предельными показателями, можно построить поля вероятности безотказной работы [1.56]. Для примера на рис. 1.76 приведены поля ВБР по объему крыльчатки при –60 °С по критерию жесткости.

Почти все тело крыльчатки окрашено в светло-серый цвет, что отвечает вероятности безотказной работы, равной 1. Лишь в области шпоночного паза, где возникает концентрация напряжения в угловых зонах, эта вероятность уменьшается, что отражено более темным серым цветом.

Значения вероятности безотказной работы в зависимости от температуры, полученные в наиболее опасной области крыльчатки – области шпоночной канавки, приведены в табл. 1.16.

Вероятность безотказной работы при температуре –60 °С, полученная по критерию предельных деформаций, в области шпоночной канавки относительно низкая для выбранного материала. Это может привести к развитию локального разрушения, а в дальнейшем и всей конструкции в целом.

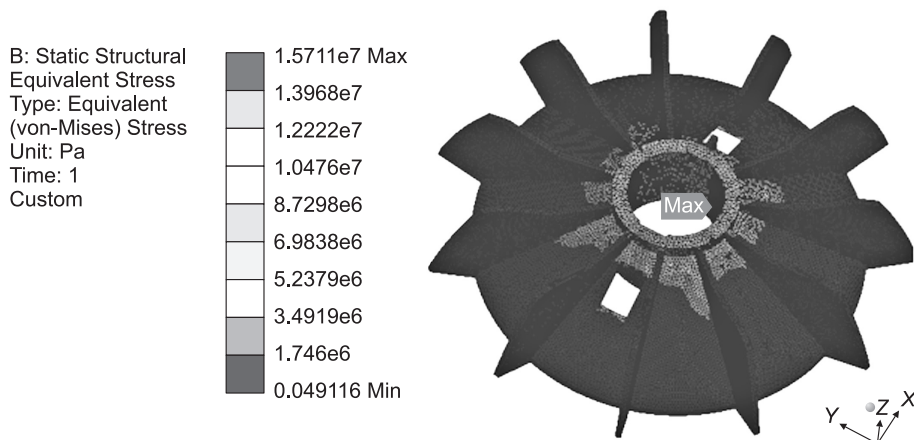


Рис. 1.75. Расчет НДС крыльчатки в ANSYS

Таблица 1.16

Вероятность безотказной работы крыльчатки

Критерий	Температура		
	20 °С	-40 °С	-60 °С
1	0.94	0.98	0.98
2	1	1	0.87

Повысить вероятность безотказной работы можно изменением каких-либо параметров: геометрии конструкции (например, размеров и формы шпоночной канавки), диаметра втулки, либо выбором материала с другими характеристиками и т.д. Расчеты в этих случаях также

можно будет провести с помощью численного моделирования, используя данную методику.

Таким образом, определение эффективных свойств дисперсно-наполненных композиций с учетом случайных факторов на основе модели структурно неоднородной среды по двумерным и трехмерным моделям на основе метода конечных элементов позволило выполнить оценку влияния размеров включений и степени наполнения композита на эффективные деформационно-прочностные и теплофизические характеристики композиции.

Результаты конечно-элементного расчета были подтверждены сравнением с результатами расчета в оригинальной программе, а также экспериментальными данными.

Разработанный подход позволяет с помощью параметрических исследований проектировать дисперсно-наполненные материалы с заданными деформационно-прочностными и теплофизическими характеристиками в зависимости от условий применения.

Предложенный подход к решению задач оценки надежности трубопроводов из полимерных материалов с использованием вероятностно-статистической модели, основанный на применении статистических деформационно-прочностных характеристик материалов трубопроводов и анализе напряженно-деформированного состояния, является эффективным.

Реализованный метод позволяет проводить расчет вероятности безотказной работы многослойных труб из композиционных полимерных материалов с учетом нестабильности свойств полимерных материалов и параметров нагрузки. Проведенный расчет НДС аналитическим методом и вероятности безотказной работы трубы из полиэтилена ПЭ 100 под действием внутреннего давления в интервале температур 5...60 °С показал, что при максимальном допустимом давлении 1.2 МПа вероятность безотказной работы равняется 100 % при любой температуре, в то же время при росте давления надежность падает тем быстрее, чем выше температура. Проведенный расчет НДС методом конечных элементов и вероятности безотказной работы трехслойной трубы Soluforce, рассчитанной на макси-

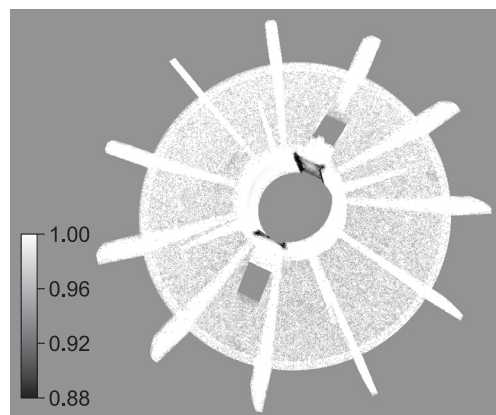


Рис. 1.76. Поля ВБР по объему крыльчатки при -60 °С по критерию жесткости

мальное давление 6.5 МПа, при постоянной температуре 20 °С и при перепаде температур, показал, что вероятность безотказной работы 95 % обеспечивается при давлениях до 9.5 МПа и 8.5 МПа соответственно. Проведенный расчет НДС методом конечных элементов и вероятности безотказной работы стеклопластиковой комбинированной трубы, рассчитанной на максимальное давление 4 МПа, при постоянной температуре 20 °С и при перепаде температур, показал, что вероятность безотказной работы 95 % обеспечивается при давлении 12 МПа.

Анализ полей вероятности безотказной работы крыльчатки, установленной на вал электродвигателя, показывает, что минимальная ВБР приходится на зону шпоночного паза. Вероятность безотказной работы крыльчатки снижается с уменьшением температуры и при –60 °С составляет 0.98 по критерию прочности и 0.87 по критерию жесткости.

Предложенный метод послойного расчета надежности многослойных труб может использоваться при их проектировании для обеспечения максимальной надежности каждого слоя и конструкции в целом. Метод может использоваться для оценки надежности других конструктивно сложных объектов.

Глава 2

ДЕФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАКРО- И МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Необходимым условием создания адекватных механико-математических моделей композита на полимерной матрице является возможность получения максимально полной информации о деформационно-прочностных свойствах матричного полимера и композита в целом. Источником такой информации служат, как правило, стандартные механические испытания образцов материала. Установленные в ходе обработки экспериментальных данных механические характеристики матричного полимера играют роль исходных параметров в модели композита. Анализ аналогичных экспериментальных исследований композитного материала позволяет апробировать и, при необходимости, усовершенствовать разрабатываемую модель.

При описании механических свойств высокомолекулярных материалов необходимо учитывать влияние множества факторов: температуры, времени, скорости (или частоты) и характера деформирования. Поэтому физические уравнения, используемые для описания деформационного поведения полимеров и композитов на их основе, отличаются сложностью и большим числом входящих параметров. Кроме того, данные уравнения многообразны и различаются как по форме записи, так и по описываемым механическим явлениям. Выбор того или иного физического соотношения определяется типом полимера, режимом нагружения материала в изделии и требованиями, предъявляемыми к полноте и точности моделирования. Также весьма разнообразны методики идентификации моделей деформирования полимерных материалов [2.1–2.3].

Ниже приводятся разработанные авторами макро- и микромеханические модели дисперсно-армированных композитов, а также расчетно-экспериментальные методики определения комплекса характеристик указанных материалов по результатам стандартных механических испытаний.

2.1. Определение вязкоупругих характеристик по модели Прони (ПТФЭ и композиты на его основе)

Полимерные материалы и композиты на их основе обладают выраженными реономными свойствами, что в процессе эксплуатации проявляется в постепенном накоплении деформаций ползучести и изменении геометрической формы элементов конструкций и деталей машин, либо в релаксации и перераспределении напряжений с течением времени. Существующие аналитические решения, полученные в рамках теории вязкоупругости, пригодны для анализа деформирования элементов конструкций относительно простой конфигурации. При этом

прикладные прочностные расчеты реальных конструкций методом конечных элементов, некритичным к геометрии деформируемой области, как правило, ограничиваются рассмотрением упругого или упругопластического состояния и не позволяют прогнозировать кинетику ползучести и релаксации.

Для получения корректного конечноэлементного решения вязкоупругих задач необходимо выполнить этап идентификации используемой реологической модели материала по имеющимся экспериментальным данным, полученным из испытаний стандартных образцов. В частности, в данном параграфе описана методика определения параметров вязкоупругой модели Прони на примере распространенного в технике полимерного материала фторопласт-4.

К настоящему времени для описания процессов ползучести и релаксации полимерных материалов отечественными и зарубежными исследователями предложен ряд вязкоупругих моделей [2.4–2.7]. Поскольку в распространенных программных продуктах конечноэлементного анализа, например ANSYS, используется модель Прони, в целях определения реологических констант материала по результатам стандартных испытаний запишем определяющие соотношения указанной модели [2.8]:

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^t 2G(t-\tau) \frac{e_{ij}(\tau)}{d\tau} d\tau + \delta_{ij} \int_0^t K(t-\tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau, \quad (2.1)$$

где

$$G(\xi) = G_\infty + \sum_{i=1}^{n_G} G_i e^{-\frac{\xi}{\lambda_i^G}}, \quad K(\xi) = K_\infty + \sum_{i=1}^{n_K} K_i e^{-\frac{\xi}{\lambda_i^K}}, \quad G(0) = G_\infty + \sum_{i=1}^{n_G} G_i = \mu,$$

$$K(0) = K_\infty + \sum_{i=1}^{n_K} K_i = K.$$

Согласно [2.5] имеем зависимости для упругих констант:

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}; \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}; \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}; \quad \mu = \frac{E}{2(1+\nu)}.$$

При введении упрощающего предположения о постоянстве коэффициента Пуассона материала $\nu = \text{const}$ имеют место следующие зависимости:

$$ER_E(t-\tau) = 2(1+\nu)G'_\tau(t-\tau); \quad K'_\tau(t-\tau) = \frac{2(1+\nu)}{3(1-2\nu)}G'_\tau(t-\tau).$$

Тогда соотношение (2.1) запишется в виде

$$\sigma_{ij}(t) = \frac{E}{1+\nu} \left[\frac{\nu}{1-2\nu} \varepsilon(t) \delta_{ij} + \varepsilon_{ij}(t) \right] - \frac{E}{1+\nu} \int_0^t R_E(t-\tau) \left[\frac{\nu}{1-2\nu} \varepsilon(\tau) \delta_{ij} + \varepsilon_{ij}(\tau) \right] d\tau.$$

После математических преобразований получим аналитическую зависимость силы от времени в опыте на релаксацию при сжатии цилиндрического образца:

$$P(t) = E\varepsilon_0 S_0 \left(1 - \frac{2(1+\nu)}{E} \left(\sum_{i=1}^{n_G} G_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_i^G}} \right) \right) \right).$$

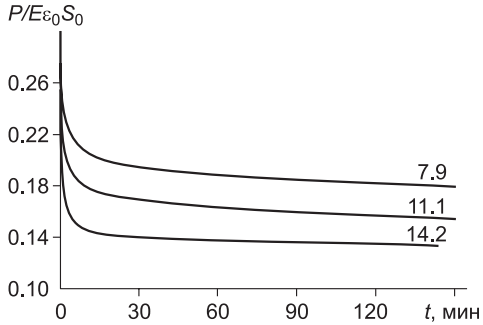


Рис. 2.1. Кривые приведенного усилия для материала фторопласт-4. Числа у кривых соответствуют деформации сжатия (%). Расхождение не превышает 20 %

Для определения по вышеизложенной методике вязкоупругих параметров полимерного материала фторопласт-4 на машине Instron 5567 были проведены механические испытания стандартных цилиндрических образцов на кратковременную релаксацию при сжатии. Полученные зависимости приведенного усилия от времени для различных уровней деформации при модуле Юнга $E = 600$ МПа представлены на рис. 2.1.

Для вычисления параметров модели использовалась силовая характеристика при $\varepsilon = -0.111$ в виде четырех пар значений времени и приведенной силы (табл. 2.1).

Для квадратичного отклонения (невязки) Δ записывалось выражение

$$\Delta = \sum_{i=1}^4 \left(P_{\text{прив}}^i - 1 + \frac{2(1+\nu)}{E} \left(\sum_{i=1}^{n_G} G_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_i G}} \right) \right) \right)$$

Минимизируя невязку, находим константы G_∞, G_1, λ_1 в зависимости от модуля Юнга в предположении известного коэффициента Пуассона (далее принято $\nu = 0.4$). Результаты для $n_G = 1$ представлены в табл. 2.2.

Аналогично находим константы $G_\infty, G_1, G_2, \lambda_1, \lambda_2$ в зависимости от величины модуля Юнга при $n_G = 2$ (табл. 2.3).

Таблица 2.1

Значения приведенной силы для четырех моментов времени

Параметр	Показатель			
t_i , мин	1.36	20.36	80.36	100.36
$\frac{P}{E\varepsilon_0 S_0}$, $E = 600$ МПа	0.210	0.172	0.160	0.158

Таблица 2.2

Параметры функции сдвига в модели Прони ($n_G = 1$)

Параметр	Показатель						
E , МПа	150	200	250	300	400	500	600
G_∞ , МПа	35.1	35.2	35.1	34.9	34.8	35.2	34.6
G_1 , МПа	18.5	36.3	54.2	72.2	108.1	143.4	179.7
λ_1 , мин	2.2	1.0	0.8	0.7	0.6	0.5	0.5
$\Delta_{\text{отн}}$, %	2.8	3.0	2.8	3.0	3.0	3.0	3.2

Таблица 2.3

Параметры функции сдвига в модели Прони ($n_G = 2$)

Параметр	Показатель						
	150	200	250	300	400	500	600
E , МПа	150	200	250	300	400	500	600
G_{∞} , МПа	34.5	34.5	34.5	34.4	34.4	34.6	34.4
G_1 , МПа	18.4	36.1	54.0	71.8	107.6	142.8	178.9
G_2 , МПа	0.641	0.851	0.830	0.947	0.894	1.22	1.01
λ_1 , мин	2.0	0.95	0.75	0.65	0.55	0.45	0.45
λ_2 , мин	40	40	40	50	50	30	50
$\Delta_{\text{отн}}$, %	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	2.3	2.4

Таблица 2.4

Значения относительной погрешности определения усилия ($n_G = 1$)

Параметр	Показатель						
	150	200	250	300	400	500	600
E , МПа	150	200	250	300	400	500	600
$\Delta_{\text{отн}}$, %	25	47	74	101	158	213	272

Для моделирования напряженно-деформированного состояния цилиндрического образца из ПТФЭ при сжатии были проведены испытания со скоростью движения траверсы машины 5 мм/мин, 100 мм/мин, 300 мм/мин. Экспериментальные зависимости представлены на рис. 2.2 и 2.3.

Были найдены параметры модели Прони ($n_G = 1$, $n_G = 2$) в зависимости от модуля Юнга при постоянном коэффициенте Пуассона ($\nu = 0,4$), по которым определены аналитические зависимости усилия от времени и вычислена средняя относительная погрешность при трех различных скоростях нагружения. Результаты представлены в табл. 2.4 и 2.5.

Максимальное значение модуля Юнга при определении параметров вязкоупругой модели взято априори достоверным (600 МПа), что было подтверждено значением средней относительной погрешности определения усилия, а его минимальное значение выбиралось из условия физической достоверности.

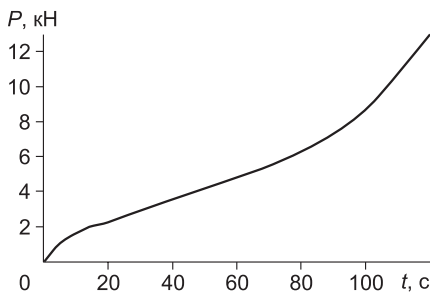


Рис. 2.2. Зависимости усилия от времени, полученные из испытаний на сжатие цилиндрического образца со скоростью 5 мм/мин

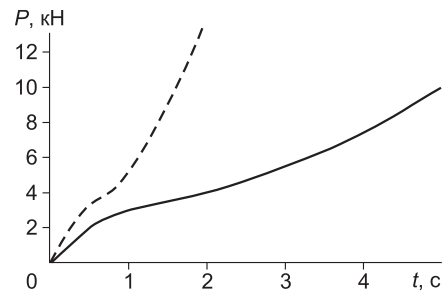


Рис. 2.3. Зависимость усилия от времени при сжатии со скоростью 100 мм/мин (сплошная линия) и 300 мм/мин (пунктирная линия)

Таблица 2.5

Значения относительной погрешности определения усилия ($n_G = 2$)

Параметр	Показатель						
	150	200	250	300	400	500	600
E , МПа	150	200	250	300	400	500	600
$\Delta_{\text{отн}}$, %	26	48	73	100	164	210	268

При идентификации модели Прони ($n_G = 1$) для материала фторопласт-4 при $E = 150$ МПа, $\nu = 0.4$ были получены следующие ядра объемной и сдвиговой релаксации соответственно:

$$K(\xi) = 163.7 + 86.3 e^{-\frac{\xi}{2.2}}, \quad G(\xi) = 35.1 + 18.5 e^{-\frac{\xi}{2.2}}.$$

Здесь $K_\infty = 163.7$ МПа, $K_1 = 86.3$ МПа, $\tau_1^K = 2.2$ мин, $G_\infty = 35.1$ МПа, $G_1 = 18.5$ МПа, $\tau_1^G = 2.2$ мин. Согласно описанию программы ANSYS [2.8], вводятся дополнительные параметры: $G_0 = G_\infty + G_1$, $K_0 = K_\infty + K_1$, $\alpha_1^G = \frac{G_1}{G_0}$, $\alpha_1^K = \frac{K_1}{K_0}$, которые для полученных данных равны соответственно: $G_0 = 53.6$ МПа, $K_0 = 250$ МПа, $\alpha_1^G = 0.345$, $\alpha_1^K = 0.345$. К ним следует добавить упругие параметры: $E = 150$ МПа, $\nu = 0.4$.

При идентификации модели Прони ($n_g = 2$) для материала фторопласт-4 были получены следующие ядра объемной и сдвиговой релаксации ($E = 150$ МПа, $\nu = 0.4$):

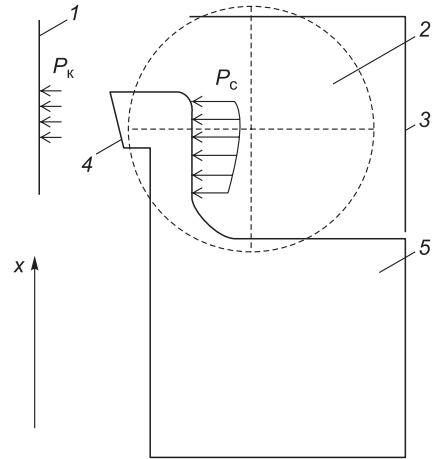
$$K(\xi) = 161.3 + 85.7 e^{-\frac{\xi}{2.0}} + 2.98 e^{-\frac{\xi}{40.0}}, \quad G(\xi) = 34.5 + 18.4 e^{-\frac{\xi}{2.0}} + 0.641 e^{-\frac{\xi}{40.0}}.$$

Здесь $K_\infty = 161.3$ МПа, $K_1 = 85.7$ МПа, $\hat{E}_2 = 2.98$ МПа, $\tau_1^K = 2.0$ мин, $\tau_2^K = 40.0$ мин, $G_\infty = 34.5$ МПа, $G_1 = 18.4$ МПа, $G_2 = 0.641$ МПа, $\tau_1^G = 2.0$ мин, $\tau_2^G = 40.0$ мин. Для использования полученных данных в программном продукте ANSYS вводятся дополнительные параметры: $G_0 = G_\infty + G_1 + G_2$, $K_0 = K_\infty + K_1 + K_2$, $\alpha_1^G = \frac{G_1}{G_0}$, $\alpha_2^G = \frac{G_2}{G_0}$, $\alpha_1^K = \frac{K_1}{K_0}$, $\alpha_2^K = \frac{K_2}{K_0}$, которые в данном случае принимают следующие значения: $G_0 = 53.6$ МПа, $K_0 = 250$ МПа, $\alpha_1^G = 0.343$, $\alpha_2^G = 0.012$, $\alpha_1^K = 0.343$, $\alpha_2^K = 0.012$.

Можно отметить, что параметры упругой модели, полученные при идентификации модели Прони, соответствуют параметрам, полученным из одноосных испытаний и рассчитанным по известным методикам определения модуля Юнга и коэффициента Пуассона. Представленная методика идентификации может быть использована для определения области применимости и значений параметров вязкоупругой модели Прони. В качестве примера ее использования в инженерных расчетах изучали влияние вязкоупругости нанокомпозита на параметры контактного взаимодействия в трибосопряжениях радиального герметизирующего устройства (ГУ) пары вращательного движения (рис. 2.4), разработанного для поддерживающего катка многоцелевых гусеничных машин [2.9]. Для изготовления уплотнительного элемента ГУ использовался указанный выше ПТФЭ-нанокомпозит.

Рис. 2.4. Конструктивная схема ГУ:

1 – уплотняемая поверхность; 2 – силовой элемент (резиновое кольцо); 3 – внутренняя поверхность корпуса герметизирующего устройства; 4 – поверхность контактной площадки; 5 – уплотнительный элемент; P_k – давление на контактной поверхности, создаваемое уплотнительным элементом; P_c – давление на поверхности уплотнительного элемента, создаваемое силовым элементом



При конечноэлементном моделировании ГУ использовали классическое представление теории вязкоупругости в виде модели Максвелла с описанием релаксационного модуля Юнга аппроксимирующей последовательностью Прони:

$$E = E_\infty + \sum_{i=1}^{n_G} E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (2.2)$$

где E_i – коэффициенты, определяющие вклад каждого релаксационного процесса; $E_\infty = E(t = \infty)$ – релаксационный модуль; τ_i – времена релаксации; t – время; n_G – число элементов модели.

Реологические константы, входящие в уравнение (2.2), могут быть найдены при помощи описанного выше метода идентификации вязкоупругой модели по экспериментальным данным.

Ранее в работе [2.10] при оптимизации конструктивных параметров радиального герметизирующего устройства (рис. 2.4) авторами были приближенно определены эффективные (приближенно паретовские) точки по наиболее важным критериям [2.11]. Влияние вязкоупругости ПТФЭ-нанокompозита на параметры контактного взаимодействия в ГУ изучали на имитационной конечноэлементной модели устройства, построенной в программном комплексе ANSYS. Задавались различные значения модуля Юнга, а именно, значение, полученное из механических испытаний E_p и значение релаксационного модуля E_∞ в модели (2.2). На рис. 2.5 приведены распределения контактного давления на уплотняемой поверхности для двух приближенно паретовских точек при указанных значениях модуля Юнга.

Таким образом, установлено, что обусловленная вязкоупругостью ПТФЭ-нанокompозита релаксация напряжений в уплотнительном элементе вызывает уменьшение значений критериев качества и главного напряжения, а также увеличение эквивалентного напряжения.

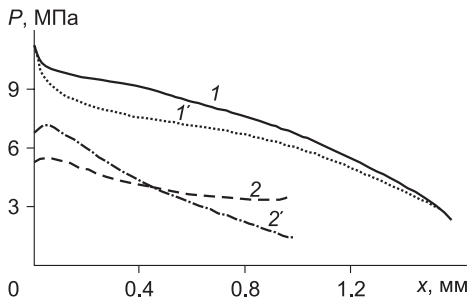


Рис. 2.5. Зависимость контактного давления на уплотняемой поверхности от осевой координаты x (см. рис. 2.4) для конструкций, соответствующих приближенно паретовским точкам № 1 и № 2: 1, 2 – $E = E_p$; 1', 2' – $E = E_\infty$

Для ряда вариантов конструкции ГУ существенно возрастает неравномерность распределения контактного давления по уплотняемой поверхности (рис. 2.5). По результатам проведенного анализа определена конструкция ГУ, обеспечивающая наиболее стабильные во времени значения критериев качества.

2.2. Определение термовязкоупругих характеристик матричных полимеров (ПЭТФ, ПТФЭ)

С целью прогнозирования механических характеристик конструкций, содержащих элементы из полимерных композитов, необходимо наряду с выраженными процессами релаксации и ползучести учитывать также изменение свойств полимера при изменении температуры. Для определения термовязкоупругих параметров дисперсно-армированных композитов применимы две разработанные авторами методики с привлечением температурных зависимостей: 1) динамического модуля сдвига и 2) модуля Юнга соответственно, описанные ниже.

2.2.1 Использование температурной зависимости динамического модуля сдвига

При термовязкоупругом анализе процесс изотермического ($T = \text{const}$) деформирования описывается следующими физическими уравнениями [2.5]:

$$s_{ij}(t) = 2G(T) \left[v_{ij}(t) - \int_0^t v_{ij}(x) R(t-x, T) dx \right], \quad \sigma = K\Delta. \quad (2.3)$$

Здесь t – время; T – термодинамическая температура; s_{ij} , v_{ij} – компоненты девиатора тензора напряжения и деформации соответственно; σ – гидростатическое давление; Δ – объемная деформация; $G(T)$ – зависящий от температуры мгновенный модуль сдвига материала; K – объемный модуль материала; $R(t, T)$ – ядро релаксации материала, которое является функцией времени и температуры.

В уравнениях (2.3) не учитываются пластические деформации и зависимость объемного модуля от температуры. Также, в отличие от выражения (2.1), в уравнениях (2.3) не учитывается объемная ползучесть, которая для большинства полимеров пренебрежимо мала по сравнению со сдвиговой [2.12, 2.13]. Простейшая форма ядра релаксации, использование которой позволяет адекватно описать релаксационный процесс в вязкоупругом материале, представляет собой экспоненциальную функцию

$$R(t, T) = \frac{\delta}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right). \quad (2.4)$$

Здесь δ – безразмерный параметр ядра; $\tau(T)$ – зависящее от температуры время релаксации. Зависимость $\tau(T)$ описывается уравнением Вильямса – Ланделла – Ферри [2.13]

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(-\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}\right). \quad (2.5)$$

Здесь τ_0 – время релаксации при температуре приведения T_0 ; C_1 , C_2 – эмпирически определяемые константы.

Температурную зависимость мгновенного модуля сдвига при реализации релаксационного процесса будем описывать функцией, предложенной в работе [2.5]:

$$G(T) = G_0 \left[1 + A \left(\frac{T - T^0}{T_m} \right)^\alpha \right]^{-1}. \quad (2.6)$$

Здесь T^0 – температура, соответствующая началу релаксационного процесса; G_0 – мгновенный модуль сдвига перед началом релаксационного процесса (при $T < T^0$); T_m – «нормирующая» температура; A , α – экспериментально определяемые параметры. При $T < T^0$ второе слагаемое в скобках в правой части равенства (2.6) равно нулю.

Известно [2.12], что в температурном диапазоне от -100 °С до $+100$ °С в полимерных материалах реализуется несколько (минимум два) релаксационных процессов. Поэтому здесь будем использовать ядро релаксации, представляющее собой сумму экспоненциальных функций

$$R(t, T) = \sum_{k=1}^n \frac{\delta_k}{\tau_k(T)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_k(T)}\right). \quad (2.7)$$

Зависимости $\tau_k(T)$ описываются функцией (2.5), в которой параметры τ_0 , C_1 , C_2 обусловлены номером k . Температура приведения T_0 от номера k не зависит. Для описания температурной зависимости мгновенного модуля сдвига весь рассматриваемый диапазон температур подразделяется на n участков, на каждом из которых модуль G определяется функцией (2.6). Температура T_m может выбираться произвольно, а параметры T_0 , G_0 , A , α будут различны для каждого участка.

Для характеристики вязкоупругих свойств полимерных материалов используют [2.12] динамический комплексный модуль сдвига $G = G' + G''$. Эта величина определяет напряженное состояние материала при гармоническом сдвиговом деформировании. Действительная G' и мнимая G'' компоненты комплексного модуля сдвига являются функциями частоты ω сдвигового деформирования и температуры. Если ядро релаксации материала имеет вид (2.7), то для функций $G'(\omega, T)$ и $G''(\omega, T)$ можно записать

$$G'(\omega, T) = G(T) \left(1 - \sum_{k=1}^n \frac{\delta_k}{1 + \omega^2 \tau_k^2(T)} \right), \quad G''(\omega, T) = G(T) \omega \sum_{k=1}^n \frac{\delta_k \tau_k(T)}{1 + \omega^2 \tau_k^2(T)}. \quad (2.8)$$

Абсолютная величина комплексного модуля сдвига G^a и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \beta$ определяются следующими соотношениями:

$$\text{tg } \beta = \frac{G''}{G'}, \quad G^a = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}. \quad (2.9)$$

Экспериментальные температурные зависимости этих величин при заданной частоте деформирования могут быть получены, в частности, методом обратного крутильного маятника [2.14]. На рис. 2.6 приведены экспериментальные зависимости $\text{tg } \beta(T)$ и $G^a(T)$ для полиэтилентерефталата (ПЭТФ) при частоте $\omega = 1$ Гц = 6.28 рад/с, полученные на приборе «Релаксометр» (ИММС НАН Беларуси). Каждый максимум диаграммы $\text{tg } \beta(T)$ соответствует релаксационному

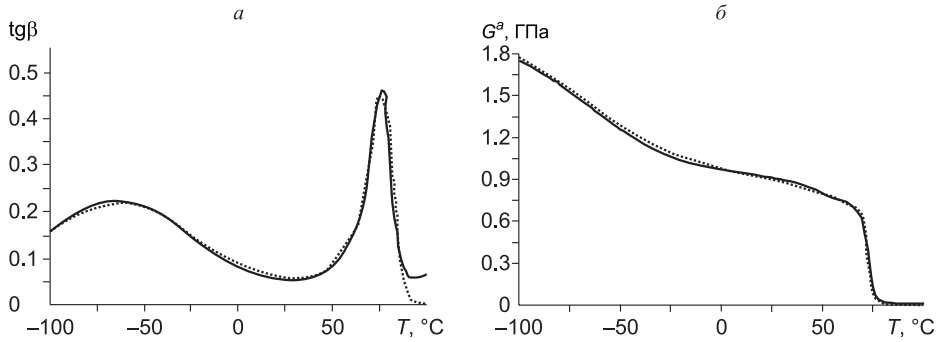


Рис. 2.6. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (а) и абсолютного значения модуля сдвига (б) для ПЭТФ.

Сплошные кривые – экспериментальные диаграммы; пунктирные – результаты аппроксимации

процессу в материале. Можно отметить, что для ПЭТФ в рассматриваемом температурном диапазоне $n = 2$.

Используя метод наименьших квадратов для аппроксимации экспериментальной зависимости тангенса угла механических потерь от температуры функциями (2.8) и (2.9), находим параметры δ_k , C_{1k} , C_{2k} ($k = 1 \dots n$). Та же зависимость позволяет определить значения T_k^0 ($k = 1 \dots n$). Температура T_k^0 соответствует минимуму диаграммы $\text{tg } \beta(T)$, который предшествует k -му максимуму. Затем экспериментальная зависимость $G^a(T)$ аппроксимируется функциями (2.8), (2.9) с учетом (2.6) и определяются параметры A_k , α_k с выделением участков диаграммы от T_k до T_{k+1} . На значения параметров A_k , α_k накладывается дополнительное требование неразрывности мгновенного модуля сдвига при переходе с одного участка на другой. При идентификации термовязкоупругой модели принято, что температура приведения T_0 составляет 293 К (20 °С). Нормировочная температура T_m выбиралась исходя из $T_{m1} = 600$ К и $T_{m2} = 10$ К, где значение T_{m1} соответствует предложенному в [2.5], а значение T_{m2} выбрано для обеспечения одного порядка величин A_1 и A_2 .

Реализация изложенной методики аппроксимации подразумевает составление систем существенно нелинейных уравнений. Численное решение данных уравнений осуществлялось в программной среде MathCad. Результаты идентификации модели деформирования ПЭТФ по экспериментальным зависимостям $\text{tg } \beta(T)$ и $G^a(T)$ приведены в табл. 2.6.

Сопоставление расчетных зависимостей, полученных при указанных в таблице значениях исходных параметров, с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о правомерности использования предложенных физических уравнений (2.3)–(2.9). Средняя относительная погрешность прогноза механических характеристик ϵ_p составила для тангенса угла механических потерь 10.4 %, а для абсолютного значения модуля сдвига – 11.7 %.

При известной зависимости $G^*(\omega, T)$ значение объемного модуля K определяется по диаграмме релаксации напряжений в образце исследуемого полимера в условиях одноосного напряженного состояния и постоянной температуры T_{const} . При ограниченной длительности испытания (несколько часов) такая диаграмма может быть получена на автоматизированной машине для механических испы-

Таблица 2.6

Механические характеристики полиэтилентерефталата

n	δ	$\tau_0, \text{с}$	C_1	$C_2, \text{К}$	$T^0, \text{К}$	$G_0, \text{ГПа}$	A	α
1	0.34	0.01	-13.55	-372	151	1.94	3.08	1.4
2	0.39	3.48	-1.94	-88	300	1.11	9.88	4.6

таний в режиме поддержания заданного перемещения. Первоначально определяется длительный модуль упругости E_0 материала при заданной температуре $E_0 = \sigma_{z0}/\varepsilon_{z0}$. Здесь ε_{z0} – задаваемая в эксперименте и постоянная во времени продольная деформация образца; σ_{z0} – осевое напряжение после завершения процесса релаксации, соответствующее переходу диаграммы релаксации на горизонтальную прямую.

Экспериментальное определение модуля E_0 на примере ПЭТФ осуществлялось на испытательной машине Instron 5567 (ИММС НАН Беларуси). На рис. 2.7 представлена экспериментальная зависимость осевого напряжения от времени на стадии релаксации, полученная при температуре $T_{\text{const}} = 20^\circ\text{C}$. Можно отметить, что уже при $t > 15$ с экспериментальная диаграмма выходит на горизонтальную прямую, которая определяется значением напряжения $\sigma_{z0} = 43.53$ МПа. При испытаниях образец был сжат до деформации $\varepsilon_{z0} = 0.04$. Следовательно, длительный модуль Юнга рассматриваемого полимера при температуре 293 К составляет $E_0 = 1.09$ ГПа.

В рамках используемой модели термовязкоупругого деформирования материала (2.3) не учитывается объемная ползучесть и зависимость объемного модуля K от температуры. В этом случае значение модуля K можно определить по формуле

$$K = \frac{E_0 G_0}{3(3G_0 - E_0)}.$$

Здесь $G_0 = G'(0, T_{\text{const}})$ – длительный модуль сдвига материала при температуре T_{const} . Для исследованного ПЭТФ модуль $K = 6.05$ ГПа.

Зная полный комплекс параметров, определяющих сдвиговое деформирование материала (см. табл. 2.6), и значение объемного модуля K , можно описать НДС представительного объема исследуемого материала при произвольном режиме нагружения. Для этого используются физические уравнения (2.3) с учетом (2.6) и (2.7).

На рис. 2.7 дано сопоставление экспериментальной диаграммы релаксации с результатами расчетов осевого напряжения σ_{zz} ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{xy} = \sigma_{yz} = \sigma_{xz} = 0$) при постоянной продольной деформации $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{z0} = \text{const}$. В промежутке времени $t < 30$ с среднее относительное отклонение расчетных значений осе-

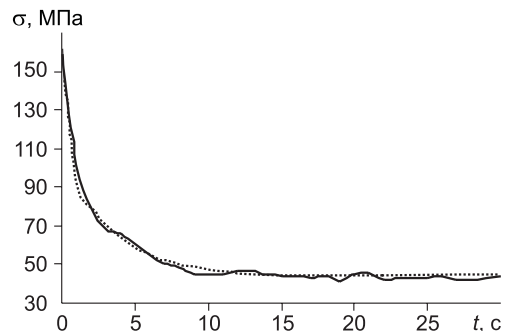


Рис. 2.7. Диаграмма релаксации полиэтилентерефталата при температуре 20°C .

Сплошные кривые – экспериментальные диаграммы; пунктирные – результаты расчета

вого напряжения от экспериментальных составило 8.5 %. Тот факт, что погрешность расчета при описании одноосного напряженного состояния не превышает погрешности аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей, свидетельствует о правомерности использования разработанной методики для определения механических параметров материала.

2.2.2. Использование температурной зависимости модуля Юнга

В большинстве современных испытательных машин реализуется одноосное напряженное состояние образца в условиях растяжения или сжатия. В связи с этим наряду с общим физическим уравнением (2.3) для описания механических свойств материала можно использовать соотношение [2.4, 2.5], связывающее осевое напряжение σ с продольной деформацией ε при одноосном напряженном состоянии:

$$\sigma(t) = E \left[\varepsilon(t) - \int_0^t R_E(t-x)\varepsilon(x)dx \right], \quad (2.10)$$

где t – время; x – переменная интегрирования; E – мгновенный модуль Юнга материала; $R_E(t)$ – ядро релаксации при рассматриваемом состоянии материала. Вид ядра $R_E(t)$ аналогичен соответствующей функции релаксации при сдвиговом деформировании (2.7).

Для описания температурной зависимости времен релаксации наряду с уравнением Вильямса – Ланделла – Ферри (2.5) используются также подходы физики твердого тела, в частности, соотношение [2.15]

$$\tau_i(T) = \tau_{pi} \exp\left(\frac{U_i}{RT}\right). \quad (2.11)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная; τ_{pi} – кинетические параметры, называемые также периодами попыток [2.16]; U_i – энергия активации i -го релаксационного процесса. В выражении (2.11) принято допущение о независимости энергии активации от температуры.

Зависимость $E(T)$ будем описывать кусочной функцией. В диапазоне температур, соответствующем i -му релаксационному процессу, она задается уравнением [2.17]

$$E_i(T) = E_{i+1}^H + (E_i^H - E_{i+1}^H) \exp\left[-\gamma_i (T - T_i^H)^2\right]. \quad (2.12)$$

Здесь T_i^H – температура начала i -го релаксационного процесса; E_i^H – мгновенный модуль Юнга при температуре T_i^H ; γ_i – экспериментально определяемый коэффициент.

В работе [2.16] обосновывается гипотеза, что температурная зависимость упругих модулей полимера обусловлена только изменением времени релаксации, а значение мгновенного модуля E не зависит от температуры:

$$E(T) = \text{const}. \quad (2.13)$$

Если ядро релаксации материала выбрано в виде (2.7), действительная E' и мнимая E'' части комплексного модуля Юнга определяются соотношениями, аналогичными (2.8):

$$E'(\omega, T) = E(T) \left(1 - \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2(T)} \right), \quad E''(\omega, T) = E(T) \omega \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i \tau_i(T)}{1 + \omega^2 \tau_i^2(T)}. \quad (2.14)$$

Абсолютное значение комплексного динамического модуля упругости E^a и тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \beta$ связаны с компонентами E' и E'' следующим образом:

$$E^a = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}, \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{E''}{E'}. \quad (2.15)$$

Одна из наиболее распространенных экспериментальных методик исследования механических свойств полимерных материалов состоит в построении температурных зависимостей $\operatorname{tg} \beta$ и E^a при заданной частоте гармонического деформирования образца материала [2.13]. На рис. 2.8 представлены подобные зависимости, полученные на приборе PerkinElmer DMA 8000 (ИММС НАН Беларуси) при циклическом сжатии цилиндрического образца политетрафторэтилена с частотой 10.1 Гц при деформации сжатия, равной 1.5 % их высоты. Конкретизируя вид физических уравнений, можно аппроксимировать экспериментальные зависимости $E^a(T)$, $\operatorname{tg} \beta(T)$ и определить значения механических характеристик исследуемого полимерного материала.

В соответствии с уравнениями (2.14) и (2.15) в итоговое выражение для тангенса угла механических потерь мгновенный модуль Юнга не входит. Это позволяет первоначально по экспериментальной диаграмме $\operatorname{tg} \beta(T)$ определить параметры δ_i и величины, характеризующие температурную зависимость времени релаксации. Затем по экспериментальной зависимости $E^a(T)$ определяются параметры T_i^H , E_i^H и γ_i . Данные параметры для ПТФЭ, приведенные в табл. 2.7 и 2.8, были получены путем аппроксимации экспериментальных зависимостей

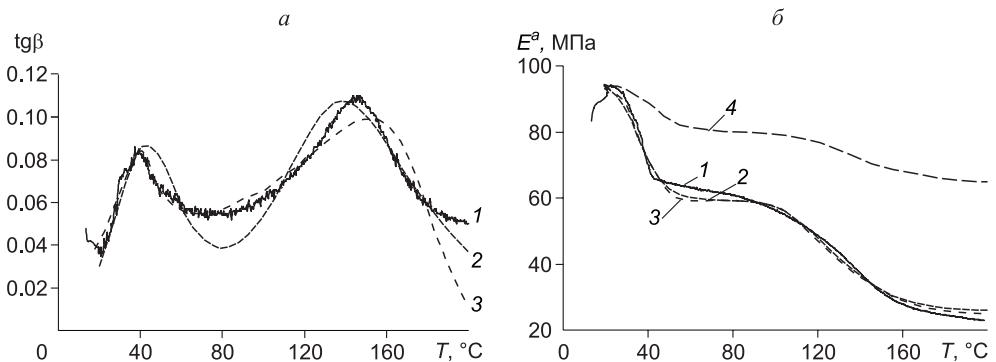


Рис. 2.8. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (а) и абсолютного значения динамического модуля Юнга (б) ПТФЭ при частоте циклического сжатия 10.1 Гц:

1 – экспериментальные диаграммы; 2 – аппроксимация с использованием уравнения (2.11); 3 – аппроксимация с использованием уравнения (2.5); 4 – использование допущения (2.13). На рисунке (б) кривые 2 и 3 практически совпадают

Таблица 2.7

**Механические характеристики ПТФЭ, найденные из уравнения
Вильямса – Ланделла – Ферри**

i	δ	τ , мс	C_1	C_2 , К	T^* , °С	E^* , МПа	γ , 10^{-3} К^{-2}
1	0.081	231	-21.3	124.3	22	94.668	3.357
2	0.165	70	1.1	-224.5	90.5	65.382	0.535

Таблица 2.8

**Механические характеристики ПТФЭ, найденные в предположении
независимости энергии активации от температуры**

i	δ	τ , нс	U , кДж/моль	T^* , °С	E^* , МПа	γ , 10^{-3} К^{-2}
1	0.154	0.005	57.2	22	94.593	4.338
2	0.161	18.68	46.4	90.5	69.896	0.477

(рис. 2.8) с использованием соотношений (2.14) и (2.15) с учетом (2.11), (2.12) или (2.5) и численного решения полученной системы нелинейных уравнений методом наименьших квадратов в MathCad.

Температура приведения T_0 при использовании уравнения Вильямса – Ланделла – Ферри выбрана равной 293 К (20 °С). Зависимости на рис. 2.8, б свидетельствуют о неправомерности использования допущения (2.13), согласно которому мгновенный модуль Юнга не зависит от температуры.

После определения значений механических характеристик составленные физические уравнения позволяют описывать произвольный режим деформирования исследуемого материала. Так, на рис. 2.9 показаны результаты прогнозирования тангенса угла механических потерь и абсолютного значения динамического модуля Юнга ПТФЭ при гармоническом осевом сжатии с частотой 1 Гц.

При построении расчетных зависимостей на рис. 2.9 в уравнениях (2.5), (2.11), (2.12) и (2.14), (2.15) использованы характеристики материала, приведенные в табл. 2.7 и 2.8. Сопоставление полученных кривых позволяет сделать вывод о том, что соотношение (2.11), описывающее температурную зависимость времени релаксации, позволяет получить более точные расчетные оценки дина-

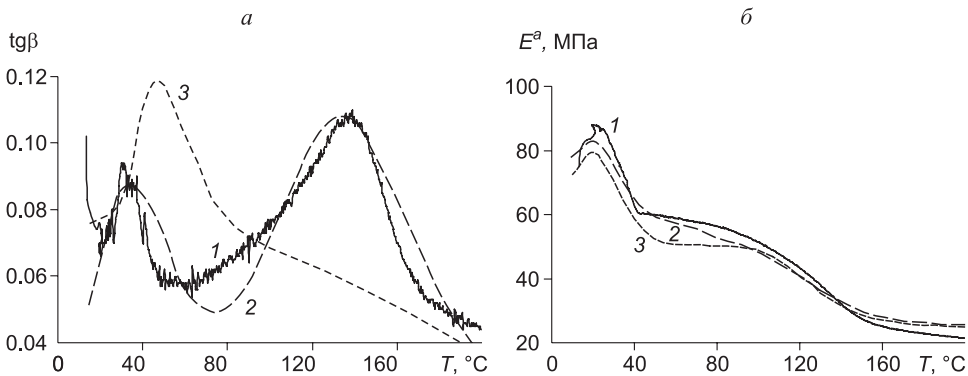


Рис. 2.9. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (а) и абсолютного значения динамического модуля Юнга (б) ПТФЭ при частоте сжатия 1 Гц:

1 – эксперимент; 2 – расчет по формуле (2.11); 3 – расчет по формуле (2.5)

Таблица 2.9

**Относительное среднее квадратичное отклонение результатов вычислений
от экспериментальных значений**

Используемое соотношение	Частота, Гц			
	1		10.1	
	Отклонение, %			
	tg β	E ^a	tg β	E ^a
(2.5)	34.1	8.5	11.2	3.7
(2.11)	8.8	6.2	10.5	3.4

мических термовязкоупругих характеристик политетрафторэтилена, чем при использовании уравнения Вильямса – Ланделла – Ферри.

Данный вывод подтверждается также оценками относительного среднее квадратичного отклонения расчетных и экспериментальных значений параметров tg β и E^a для частот 1 и 10.1 Гц, приведенными в табл. 2.9. Отклонения определялись в температурном диапазоне от 20 до 200 °С.

Можно отметить, что использование разработанного метода аппроксимации экспериментальных температурных зависимостей релаксационных характеристик позволяет идентифицировать полный набор термовязкоупругих параметров, необходимых для описания процесса деформирования полимерного материала. Значение объемного модуля исследуемого полимера может быть определено по диаграмме релаксации напряжений в условиях одноосного напряженного состояния. С целью получения наиболее точных расчетных оценок механических характеристик конкретных полимерных материалов могут использоваться различные формы температурных зависимостей времени релаксации.

2.3. Определение упругопластических характеристик по модели линейного изотропного упрочнения (ПТФЭ-композиты)

Линейное изотропное упрочнение. Для анализа напряженно-деформированного состояния заготовок из полимерных композитов в условиях их переработки в изделия методами прессования, прокатки, штамповки и т.п. необходимо знание комплекса механических характеристик указанных материалов с учетом начального упругого деформирования и последующего пластического течения. С этой целью производится идентификация упругопластических моделей, простейшей из которых является модель с критерием текучести и линейным изотропным упрочнением.

В соответствии с общей теорией упругопластического деформирования представим критерий текучести в компонентах девиатора тензора напряжений

$$\varphi = \frac{1}{2} S_{ij} S_{ij} - \frac{\sigma_y^2}{3} = 0$$

и в компонентах тензора напряжений

$$F = \left[\frac{1}{2} (\sigma_1 - \sigma_2)^2 + \frac{1}{2} (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + \frac{1}{2} (\sigma_3 - \sigma_1)^2 + 3\sigma_4^2 + 3\sigma_5^2 + 3\sigma_6^2 \right]^{\frac{1}{2}} - \sigma_y = 0,$$

где σ_i – компоненты вектора напряжений, σ_y – предел текучести.

Для пластического течения справедлив ассоциированный закон:

$$d\{\varepsilon\}_p = d\lambda \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}}, \quad d\varepsilon_{n,p} = d\lambda \frac{\partial F}{\partial \sigma_n}.$$

Соотношения между полными напряжениями и деформациями [2.18]:

$$d\{\varepsilon\} = d\{\varepsilon\}_e + d\{\varepsilon\}_p, \quad d\{\varepsilon\} = [D]^{-1} d\{\sigma\} + \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} d\lambda,$$

где $[D]$ – матрица жесткости (матрица, связывающая вектор напряжений $\{\sigma\}$ и вектор упругих деформаций $\{\varepsilon\}$). Здесь

$$\{\sigma\} = \begin{Bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \end{Bmatrix}, \quad \{\varepsilon\} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \end{Bmatrix}.$$

Матрица жесткости $[D]$ имеет вид [2.5]

$$[D] = E^* \times \begin{pmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{pmatrix},$$

где $E^* = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$; здесь E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона.

Полная зависимость деформаций от напряжений:

$$d\{\varepsilon\} = [D]^{-1} d\{\sigma\} + \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} d\lambda.$$

Из критерия текучести следует $\frac{\partial F}{\partial \sigma_1} d\sigma_1 + \frac{\partial F}{\partial \sigma_2} d\sigma_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial \kappa} d\kappa = 0$, где

$\kappa = \sigma_y$, или $\left\{ \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} \right\}^T d\{\sigma\} - A d\lambda = 0$, где введено обозначение $A = -\frac{\partial F}{\partial \kappa} d\kappa \frac{1}{d\lambda}$.

В упругопластической модели имеем: $\kappa = \sigma_y = \beta [\sigma_0 + f_h(\varepsilon_{eff}^p)]$. Общая зависимость напряжений от деформаций имеет вид $d\{\sigma\} = [D]_{sp}^* d\{\varepsilon\}$, где

$$[D]_{ep}^* = [D] - [D] \left\{ \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} \right\} \left\{ \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} \right\}^T [D] \left[A + \left\{ \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} \right\}^T [D] \left\{ \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} \right\} \right]^{-1}.$$

После несложных математических преобразований получим

$$\left\{ \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} \right\}^T = \frac{3}{2} \left(\frac{\sigma'_1}{\sigma}, \frac{\sigma'_2}{\sigma}, \frac{\sigma'_3}{\sigma}, \frac{2\sigma'_4}{\sigma}, \frac{2\sigma'_5}{\sigma}, \frac{2\sigma'_6}{\sigma} \right),$$

тогда

$$[D] \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} = E^* \frac{3}{2\sigma} \begin{pmatrix} (1-\nu)\sigma'_1 + \nu\sigma'_2 + \nu\sigma'_3 \\ \nu\sigma'_1 + (1-\nu)\sigma'_2 + \nu\sigma'_3 \\ \nu\sigma'_1 + \nu\sigma'_2 + (1-\nu)\sigma'_3 \\ (1-2\nu)\sigma_4 \\ (1-2\nu)\sigma_5 \\ (1-2\nu)\sigma_6 \end{pmatrix},$$

$$\left\{ \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} \right\} [D] \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} = \frac{9}{4\sigma^2} E^* \times$$

$$\times \left[(1-\nu)(\sigma_1'^2 + \sigma_2'^2 + \sigma_3'^2) + \nu(\sigma_1'\sigma_2' + \sigma_1'\sigma_3' + \sigma_2'\sigma_3') + 2(1-2\nu)(\sigma_4'^2 + \sigma_5'^2 + \sigma_6'^2) \right].$$

Здесь $\sigma'_1, \sigma'_2, \sigma'_3$ – компоненты девиатора тензора напряжений. Далее

$$[D]^2 = (E^*)^2 \begin{pmatrix} (1-\nu)^2 + 2\nu^2 & 2\nu(1-\nu) + \nu^2 & 2\nu(1-\nu) + \nu^2 & 0 & 0 & 0 \\ 2\nu(1-\nu) + \nu^2 & (1-\nu)^2 + 2\nu^2 & 2\nu(1-\nu) + \nu^2 & 0 & 0 & 0 \\ 2\nu(1-\nu) + \nu^2 & 2\nu(1-\nu) + \nu^2 & (1-\nu)^2 + 2\nu^2 & 0 & 0 & 0 \\ & & & \frac{(1-2\nu)^2}{4} & 0 & \\ & 0 & 0 & 0 & \frac{(1-2\nu)^2}{4} & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{(1-2\nu)^2}{2} \end{pmatrix}.$$

$$\left[A + \left\{ \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} \right\}^T [D] \left\{ \frac{\partial F}{\partial \{\sigma\}} \right\} \right]^{-1} =$$

$$= \left[A + \frac{9E^*}{4\sigma^2} \left[(1-\nu)(\sigma_1'^2 + \sigma_2'^2 + \sigma_3'^2) + \nu(\sigma_1'\sigma_2' + \sigma_1'\sigma_3' + \sigma_2'\sigma_3') + 2(1-2\nu)(\sigma_4'^2 + \sigma_5'^2 + \sigma_6'^2) \right] \right]^{-1}.$$

Из эксперимента на одноосное растяжение или сжатие можно получить зависимость $\sigma_{11} = f(\varepsilon_{11})$. В этом случае имеем векторы напряжений и деформаций, соответственно: $(\sigma_{11}, 0, 0, 0, 0, 0)$, $(\varepsilon_{11}, -\nu\varepsilon_{11}, -\nu\varepsilon_{11}, 0, 0, 0)$.

Полагаем, что полная зависимость приращений тензора напряжений от приращений тензора деформаций имеет вид

$$d\{\sigma\} = [D]_{ep}^* d\{\varepsilon\},$$

здесь $[D]_{ep}^* = [D]$, поскольку второе слагаемое мало по сравнению с первым в

матрице $[D]_{ep}^*$ (первое слагаемое – $O(\nu)$, второе слагаемое – $o(\nu)$). Далее используем метод начальных напряжений для решения упругопластической идентификационной задачи. Приращение силы на величину dP приводит к новому напряженному состоянию: $\left(\frac{dP}{S} = d\sigma_{11}, 0, 0, 0, 0, 0 \right)$ и упругим деформациям $(d\varepsilon_{11}, -\nu d\varepsilon_{11}, -\nu d\varepsilon_{11}, 0, 0, 0)$. Вектор пластической деформации по ассоциированному закону течения имеет вид $\left(d\varepsilon_{11}^p, -\frac{d\varepsilon_{11}^p}{2}, -\frac{d\varepsilon_{11}^p}{2}, 0, 0, 0 \right)$. При подстановке в вектор приращений напряжений приращения полных деформаций $d\{\varepsilon\}^p + d\{\varepsilon\}^e = d\{\varepsilon\}$ и вычисления $d\{\sigma\}$ получим тождество с точностью до малых порядка $\hat{i}(\nu)$.

По новой зависимости приращения полных напряжений от приращения деформаций найдем выражение $d\sigma_{11}(d\varepsilon_{11}^p)$. По матрице перехода $d\sigma_{11} = \frac{E}{1+\nu} d\varepsilon_{11}^p$.

Из ассоциированного закона следует: $d\varepsilon_{11}^p = \frac{\frac{3}{2}S_{11}}{\left(\frac{1}{2}S_{ij}S_{ij}\right)^{\frac{1}{2}}} d\lambda$, с другой стороны,

$$\frac{\frac{3}{2}S_{11}d\sigma_{11}}{\left(\frac{3}{2}S_{ij}S_{ij}\right)^{\frac{1}{2}}} = Ad\lambda, \text{ после подстановки зависимости } d\sigma_{11}(d\varepsilon_{11}^p) \text{ имеем } A = 3G, \text{ где}$$

G – модуль сдвига материала.

Из ассоциированного закона течения имеем:
$$\frac{\frac{3}{2} S_{11} d\lambda}{\left(\frac{3}{2} S_{ij} S_{ij}\right)^{\frac{1}{2}}} = d\varepsilon_{11}^p;$$

$$-\frac{1}{2} \frac{3}{2} S_{11} d\sigma_{11}}{\left(\frac{3}{2} S_{ij} S_{ij}\right)^{\frac{1}{2}}} = d\varepsilon_{22}^p; \quad d\varepsilon_{33}^p = d\varepsilon_{22}^p, \quad d\varepsilon_{12}^p = d\varepsilon_{13}^p = d\varepsilon_{23}^p = 0.$$

Производя свертку по

следних равенств, имеем: $d\lambda = d\varepsilon_{11}^p$, $\Delta\varepsilon_{eff} = d\varepsilon_{11}^p$, $Ad\lambda = 3G\Delta\varepsilon_{eff}$.

По упругопластической модели с линейным изотропным упрочнением

$$\left(\frac{3}{2} S_{ij}^* S_{ij}^*\right)^{\frac{1}{2}} - \sigma_y = \frac{\frac{3}{2} S_{11} d\sigma_{11}}{\left(\frac{3}{2} S_{ij} S_{ij}\right)^{\frac{1}{2}}} + d\sigma_y = Ad\lambda + d\sigma_y = 3G\Delta\varepsilon_{eff} + d\sigma_y = 3G\Delta\varepsilon_{eff} + \beta f_h(\varepsilon_{eff}) \Delta\varepsilon_{eff},$$

$$\text{в итоге получим } \Delta\varepsilon_{eff} = \frac{\left(\frac{3}{2} S_{ij}^* S_{ij}^*\right)^{\frac{1}{2}} - \sigma_y}{3G + \beta f_h'(\varepsilon_{eff})}, \quad \Delta\varepsilon_{eff} = \Delta\varepsilon_{11}^p.$$

По зависимости $\sigma_{11}(\varepsilon_{11})$ определяем зависимость $\sigma_{11}(\varepsilon_{11}^p)$, затем преобразованием по осям определяем зависимость $\sigma_y(\varepsilon_{eff}^p)$, а именно, находим $f_h(\varepsilon_{eff}^p)$ и зависимость для $\Delta\varepsilon_{eff}^p$, используя выражения для интенсивности тензора напряжений и деформаций $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{11}^p$ соответственно.

Для апробации методики определения упругопластических свойств были проведены механические испытания стандартных цилиндрических образцов композита флувис 20, получаемого наполнением ПТФЭ короткими углеродными волокнами (ИММС НАН Беларуси). На рис. 2.10 показана зависимость напряжения от деформации при одноосном сжатии со скоростью 5 мм/мин.

На диаграмме выделяются упругий и упругопластический участки. После математических преобразований определяется зависимость интенсивности напряжения от интенсивности пластической деформации (рис. 2.11), где можно выделить три прямолинейных участка, на каждом из которых выполняется условие линейного упрочнения.

Положения точек, ограничивающих данные прямолинейные участки, и значения соответствующих коэффициентов пропорциональности представлены в

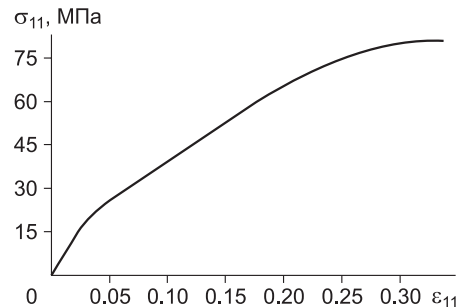


Рис. 2.10. Диаграмма «напряжение – деформация» материала флувис 20

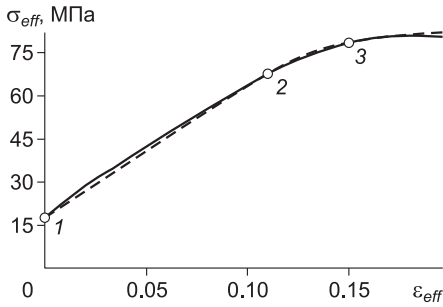


Рис. 2.11. Диаграмма «интенсивность напряжений – интенсивность пластических деформаций» материала флувис 20

табл. 2.10. Соответственно, упругие свойства материала характеризуются модулями: $E = 545$ МПа, $\nu = 0.41$.

Таким образом, предложенная методика позволяет по результатам стандартных механических испытаний образцов полимерного композита определить параметры, характеризующие упругое деформирование и пластическое течение данного материала.

Определение параметров функции пластичности. Как известно, линейно упругое деформирование изотропного материала характеризуется двумя независимыми параметрами. В качестве этих параметров чаще всего используют модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν . Значение модуля E определяется по наклону начального линейного участка экспериментальной диаграммы растяжения или сжатия образца исследуемого материала.

Если для рассматриваемых материалов пластические деформации возникают прежде проявления нелинейности упругого деформирования, то предел пропорциональности σ_{pr} совпадает с пределом текучести σ_t . В этом случае экспериментальная диаграмма будет линейна в диапазоне продольной деформации ε_z от нуля до ε_{zt} . Здесь ε_{zt} – продольная деформация образца, соответствующая пределу текучести σ_t .

Для определения параметров, характеризующих пластические свойства материала, осуществляется аппроксимация экспериментальных диаграмм растяжения (или сжатия) в диапазоне деформаций $\varepsilon_z > \varepsilon_{zt}$ с построением эмпирической функции $\sigma_z(\varepsilon_p)$. Здесь σ_z – осевое напряжение в образце; $\varepsilon_p = \varepsilon_z - \varepsilon_{zt}$ – пластическая деформация. В табл. 2.11 приведены примеры таких функций для эпоксидной смолы и сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

В предыдущем подразделе для описания процесса физически нелинейного деформирования использовали теорию пластического течения. Здесь рассмотрим диапазон малых упругопластических деформаций, в котором можно оперировать не малыми приращениями (по сути – скоростями) деформаций, а их абсолютными значениями. Для описания произвольного напряженно-деформированного

состояния материала в диапазоне малых упругопластических деформаций удобнее использовать функцию пластичности $f(\varepsilon_u)$, зависящую от интенсивности тензора деформаций ε_u [2.5]. Физические уравнения для рассматриваемого материала имеют вид

$$S_{ij} = 2Gf(\varepsilon_u)v_{ij}, \quad \sigma = 3K\varepsilon. \quad (2.16)$$

Здесь S_{ij} , v_{ij} , σ , ε – девиаторные и шаровые части тензоров напряже-

Таблица 2.10

Упругопластические характеристики материала флувис 20

Параметр	Номер точки		
	1	2	3
ε_{eff}^p	0	0.11	0.15
σ_{eff} , МПа	17.6	67.9	78.4
$\frac{d\sigma_{eff}}{d\varepsilon_{eff}^p}$, МПа	457.3	262.5	78.7

Таблица 2.11

Механические характеристики полимерных материалов

Материал	E , МПа	ν	$\sigma(\varepsilon_p)$, МПа	Источник
Эпоксидная смола	2930	0.45	$28.8 + 64[1 - \exp(-0.4\varepsilon_p)]$	[2.19]
СВМПЭ	551	0.49	$31.3 + 18[1 - \exp(-0.22\varepsilon_p)]$	[2.20]

ний и деформаций; K – объемный модуль материала. Величины G и K связаны с модулем Юнга и коэффициентом Пуассона

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}, \quad (2.17)$$

или

$$E = \frac{9KG}{3K+G}, \quad \nu = 0,5 \frac{3K-2G}{3K+G}. \quad (2.18)$$

Уравнения (2.16) записаны для заданной постоянной температуры.

Если известна эмпирическая функция $\sigma_z(\varepsilon_p)$, функция пластичности $f(\varepsilon_u)$ может быть задана параметрически:

$$f(\varepsilon_z) = \frac{\sigma_z(\varepsilon_z - \varepsilon_{zt})}{G \left(3\varepsilon_z - \frac{\sigma_z(\varepsilon_z - \varepsilon_{zt})}{3K} \right)}, \quad \varepsilon_u(\varepsilon_z) = \frac{1}{3} \left(3\varepsilon_z - \frac{\sigma_z(\varepsilon_z - \varepsilon_{zt})}{3K} \right). \quad (2.19)$$

Не снижая общности дальнейших выкладок, будем использовать функцию пластичности Ильюшина [2.5], которая имеет вид

$$f(\varepsilon_u) = \begin{cases} 1, & \varepsilon_u \leq \varepsilon_t; \\ 1 - A \left(1 - \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_u} \right)^\alpha, & \varepsilon_u > \varepsilon_t. \end{cases} \quad (2.20)$$

Здесь ε_t – интенсивность тензора деформаций, соответствующая пределу текучести материала; A , α – параметры функции пластичности.

Используя соотношения (2.17) и (2.19), при известных E , ν и $\sigma_z(\varepsilon_p)$ можно определить G , K , ε_p , A , α . В табл. 2.12 представлены результаты идентификации данных параметров для рассматриваемых и показанных в табл. 2.11 материалов.

Изложенный способ описания упругопластического поведения материала был применен авторами для определения значений параметров, характеризующих упругопластическое деформирование ПТФЭ. Использовали экспериментальные диаграммы растяжения образцов исследуемого материала, полученные

Таблица 2.12

Параметры функции пластичности материалов

Материал	G , ГПа	K , ГПа	ε_p , %	A	α
Эпоксидная смола	1.01	9.77	0.95	0.922	1.49
СВМПЭ	0.18	5.06	5.1	0.984	1.04

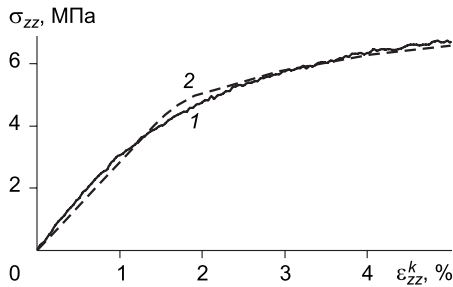


Рис. 2.12. Диаграмма растяжения ПТФЭ:

1 — усредненная экспериментальная зависимость; 2 — аппроксимация по методу наименьших квадратов

на машине Instron 5567 (ИММС НАН Беларуси). Образцы материала в форме лопаток имели длину рабочей части 45 мм и площадь поперечного сечения 4.76 мм².

Испытания проводились при температуре 20 °С и скорости растяжения 2 мм/мин ($\dot{\epsilon} = 0.00075 \text{ с}^{-1}$). На рис. 2.12 представлен результат усреднения пяти экспериментальных зависимостей. Статистическая погрешность измерения осевого напряжения составила $\gamma_{\text{экс}} = 5.8 \%$.

Для упрощения аппроксимации экспериментальной зависимости из работы [2.5] были заимствованы значения двух характеристик деформирования ПТФЭ, а именно, $K = 4.7 \text{ ГПа}$; $\alpha = 1.48$. Значения остальных параметров определялись методом наименьших квадратов: $G = 94.5 \text{ МПа}$; $A = 0.915$; $\epsilon_r = 1.5 \%$. При продольных деформациях менее 5 % среднее относительное отклонение результатов аппроксимации от экспериментальных значений осевого напряжения составило $\gamma_{\text{теор}} = 3.3 \%$ ($\gamma_{\text{теор}} < \gamma_{\text{экс}}$). Данное обстоятельство свидетельствует о правомерности использования физических уравнений (2.16) и (2.20) при указанных значениях параметров для описания деформирования ПТФЭ в рассматриваемых условиях ($T = 20 \text{ °С}$; $\dot{\epsilon} = 0.00075 \text{ с}^{-1}$).

В дальнейшем при описании физически нелинейного деформирования компонент композита будем использовать секущий модуль сдвига $G^c(\gamma)$, который зависит от угла сдвига γ и определяется следующим образом:

$$G^c(\gamma) = G \left[f\left(\frac{\gamma}{\sqrt{3}}\right) + \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \frac{df}{d\epsilon_u} \Big|_{\epsilon_u = \gamma/\sqrt{3}} \right]. \quad (2.21)$$

Если функция пластичности задана соотношением (2.20), для секущего модуля $G^c(\gamma)$ можно записать:

$$G^c(\gamma) = \begin{cases} G, & \gamma \leq \sqrt{3}\epsilon_r; \\ G \left[1 - A \left(1 - \frac{\sqrt{3}\epsilon_r}{\gamma} \right)^{\alpha-1} \left(1 + \frac{\sqrt{3}\epsilon_r}{\gamma} (\alpha - 1) \right) \right], & \gamma > \sqrt{3}\epsilon_r. \end{cases} \quad (2.22)$$

2.4. Описание геометрически нелинейного деформирования матричных полимеров и эластомеров

При эксплуатации ряда элементов конструкций и деталей машин из дисперсно-армированных композитов на полимерной и в особенности эластомерной матрице могут развиваться значительные нелинейно-упругие деформации. В этой связи востребованы макро- и микромеханические модели, позволяющие адекватно описывать механическое поведение указанных материалов.

Наиболее распространенная в настоящее время модель структуры эластомера представляет собой сетку сшитых полимерных макромолекул. Макромолекула между соседними узлами сетки рассматривается как цепь, образованная «куновскими» сегментами [2.21–2.23]. Эта модель позволяет описать НДС ненаполненного («чистого») эластомера и определить зависимость упругих характеристик материала (начального модуля сдвига, констант упругого потенциала) от параметров структуры полимерной сетки (концентрации сшивок, числа сегментов между узлами и др.).

Однако многообразие состава и структуры [2.24], а также сложные физико-химические процессы, сопровождающие термомеханическое нагружение эластомера [2.25], существенно затрудняют моделирование деформационного поведения исследуемых материалов. В связи с этим модели высокоэластичности постоянно совершенствуются и уточняются. Так, в монографии [2.23] при развитии классической теории высокоэластичности [2.21] было использовано приближение для негауссовой функции распределения расстояний между концами цепи. Учитывалось конечное число сегментов в цепи, что позволило адекватно описать возрастание жесткости эластомера при больших (более 2.5) кратностях удлинения. В работе [2.26] описан процесс разрушения части «физических» сшивок полимерной сетки при нагреве и деформировании эластомера. В результате появляется возможность интерпретировать снижение, в сравнении с результатами использования классической теории высокоэластичности, жесткости эластомера в области «средних» (от 1.4 до 2) кратностей удлинения.

В работах [2.22, 2.27, 2.28] при моделировании механического поведения ненаполненного эластомера использована уточненная аппроксимация диаграммы «сила – удлинение» отдельной молекулярной цепи. Кроме того, к достоинствам работ [2.22, 2.27] следует отнести учет экспериментально установленного соотношения для длины цепи в ненапряженном состоянии (закон «квадратного корня»). Однако при переходе от отдельной молекулярной цепи к эластомерной сетке в работе [2.28] сделано существенное упрощение: рассматривались три независимых набора цепей, ориентированных по главным осям. Вместе с тем ориентация цепей в реальных эластомерах имеет хаотический характер. Для описания деформирования систем, образованных хаотически ориентированными упругими элементами, в настоящее время часто используется микромеханическое моделирование [2.29, 2.30]. Данный подход, например, применен в [2.31] для прогнозирования эффективных упругих характеристик открытопористых материалов.

Ниже рассматривается применение микромеханического подхода для совершенствования известной методики описания упругого деформирования ненаполненного эластомера путем учета хаотической ориентации полимерных цепей.

В соответствии с результатами работ [2.22, 2.27] зависимость продольной силы f , действующей на молекулярную цепь между узлами полимерной сетки эластомера, от текущей длины R этой цепи выражается следующим образом:

$$f = \frac{kT}{l} \Phi \left(\frac{R}{L} \right). \quad (2.23)$$

Здесь $\Phi(x)$ – функция, обратная к функции Ланжевена [2.22, 2.27, 2.28]; $L = nl$ – контурная длина полимерной цепи из n «куновских» сегментов длины l каждый; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. В соответствии

с законом «квадратного корня» [2.2, 2.7] расстояние между узлами полимерной сетки в ненапряженном состоянии равно $R_0 = l\sqrt{n}$.

Функция $\Phi(x)$ не выражается в элементарных функциях. В работах [2.27, 2.28] предложена ее аппроксимация в виде

$$\Phi(x) = 3x + \frac{x^3}{1-x}. \quad (2.24)$$

Преимуществом использования функции (2.24) является ее относительная простота, позволяющая производить операции дифференцирования и интегрирования, учет нелинейного слагаемого и ограниченной длины цепи.

Используя выражение (2.23), можно определить энергию деформирования W_f молекулярной цепи:

$$W_f = \int_0^u f du = \frac{kT}{l} \int_{R_0}^R \Phi\left(\frac{R}{L}\right) dR = kT\sqrt{n} \int_{R_0}^R \Phi\left(\frac{R}{R_0\sqrt{n}}\right) \frac{dR}{R_0} = kT\sqrt{n} \int_1^{\lambda_f} \Phi\left(\frac{\lambda}{\sqrt{n}}\right) d\lambda.$$

Здесь u – удлинение цепи; $\lambda_f = \frac{R}{R_0}$ – кратность удлинения. Для того чтобы определить энергию деформирования некоторого объема V эластомера, содержащего N хаотически ориентированных молекулярных цепочек, усредним энергию W_f по всем возможным направлениям в пространстве и помножим полученное значение на количество цепей. Тогда для удельной энергии деформирования эластомера получим

$$w = \frac{N}{V} \langle W_f \rangle = N_c \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi W_f \sin\theta d\theta d\varphi = \frac{N_c kT \sqrt{n}}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_1^{\lambda_f} \Phi\left(\frac{\lambda}{\sqrt{n}}\right) \sin\theta d\lambda d\theta d\varphi. \quad (2.25)$$

Здесь N_c – концентрация молекулярных цепей; θ, φ – углы, определяющие начальную ориентацию цепи в пространстве. Описанная методика определения удельной энергии деформирования системы, состоящей из хаотически ориентированных элементов, аналогична подходу, изложенному в работе [2.31].

Зная удельную энергию w , называемую также упругим потенциалом, определим главные истинные напряжения σ_i в материале при заданных главных кратностях удлинения λ_i [2.32]:

$$\sigma_i = -p + \lambda_i \frac{\partial w}{\partial \lambda_i}. \quad (2.26)$$

Здесь p – давление, обеспечивающее при произвольном напряженном состоянии эластомера выполнение условия несжимаемости $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$. Частные производные от упругого потенциала (2.25) по главным кратностям удлинения будут определяться следующим образом:

$$\frac{\partial w}{\partial \lambda_i} = N_c kT \lambda_m \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Phi\left(\frac{\lambda_f}{\lambda_m}\right) \frac{\partial \lambda_f}{\partial \lambda_i} \sin\theta d\theta d\varphi.$$

Здесь введена величина $\lambda_m = \sqrt{n}$, соответствующая максимально допустимой кратности удлинения молекулярной цепи. Кратность λ_i удлинения цепи при

заданных макроскопических кратностях удлинения эластомера λ_i определяется начальной ориентацией цепи в пространстве

$$\lambda_f = \sqrt{\lambda_1^2 \cos^2 \theta + \lambda_2^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \lambda_3^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi}. \quad (2.27)$$

Величины N_c и n связаны между собой соотношением $N_c = \frac{\rho}{nm_k}$, где ρ – плотность эластомера; m_k – масса «куновского» сегмента. Тогда выражение для частной производной от упругого потенциала можно переписать в виде

$$\frac{\partial w}{\partial \lambda_i} = \frac{\beta}{4\pi\lambda_m} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \Phi\left(\frac{\lambda_f}{\lambda_m}\right) \frac{\lambda_i x_i}{\lambda_f} \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.28)$$

Здесь для краткости записи введены обозначения

$$\beta = \frac{\rho k T}{m_k}; \quad x_1 = \cos^2 \theta; \quad x_2 = \sin^2 \theta \cos^2 \varphi; \quad x_3 = \sin^2 \theta \sin^2 \varphi.$$

Таким образом, соотношения (2.26)–(2.28) с учетом выражения (2.24) позволяют описать напряженно-деформированное состояние эластомера в главных напряжениях и кратностях удлинения. Тогда исходными параметрами математической модели являются: число сегментов в молекулярной цепи между узлами полимерной сетки n , масса сегмента m_k и плотность эластомера ρ .

Для одноосного напряженного состояния $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-0,5}$, $\sigma_1 = \sigma$, $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$. В соответствии с математической моделью (2.26)–(2.28) связь осевого напряжения σ с кратностью удлинения λ для данного состояния выражается следующим образом:

$$\sigma = \frac{\lambda \beta}{2\lambda_m} \int_0^{\pi} \Phi\left(\frac{\lambda_f^{(1)}}{\lambda_m}\right) \left[\lambda \cos^2 \theta - 0.5\lambda^{-2} \sin^2 \theta \right] \frac{\sin \theta}{\lambda_f^{(1)}} d\theta = \sigma_0 \lambda. \quad (2.29)$$

Здесь $\lambda_f^{(1)} = \lambda \sqrt{\cos^2 \theta + \lambda^{-3} \sin^2 \theta}$; σ_0 – мнимое осевое напряжение.

При рассмотрении трех независимых наборов молекулярных цепей, ориентированных вдоль главных осей, в работе [2.28] получено следующее выражение для макроскопических главных истинных напряжений в эластомере:

$$\sigma_i = \frac{\beta \lambda_i}{3\lambda_m} \sum_{j=1}^3 \Phi\left(\frac{\lambda_j}{\lambda_m}\right) \frac{\partial \lambda_j}{\partial \lambda_i}.$$

С учетом аппроксимации (2.24) для одноосного напряженного состояния из данного выражения следует:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\lambda \beta}{3\lambda_m} \left(3 \frac{\lambda}{\lambda_m} + \frac{\lambda^3}{\lambda_m^2 (\lambda_m - \lambda)} - \frac{3}{\lambda^2 \lambda_m} - \frac{1}{\lambda^{2,5} \lambda_m^2 (\sqrt{\lambda} \lambda_m - 1)} \right) = \sigma_0 \lambda. \quad (2.30)$$

Сопоставим результаты использования функций (2.29) и (2.30) с известными экспериментальными данными для бутадиен-нитрильных каучуков (БНКС),

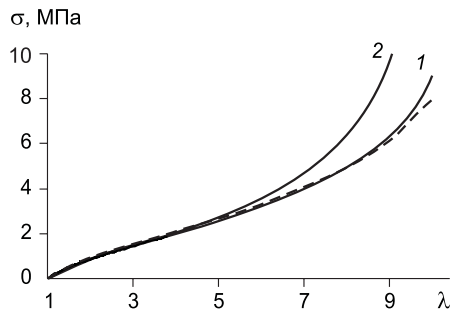


Рис. 2.13. Диаграмма растяжения ненаполненного эластомера:

1 – соотношение (2.29); 2 – соотношение (2.30); пунктирная кривая – экспериментальные данные [2.26] для вулканизата БНКС-40 АН при 293 К

представленными в работе [2.26]. В расчетах приняты следующие исходные параметры материала: $\rho = 10^3$ кг/м³; $\lambda_m = 12$; $m_k = 50$ г/моль. Из рис. 2.13 следует вывод

о том, что разработанная методика адекватно описывает диаграмму растяжения ненаполненного эластомера в более широком, по сравнению с моделью трех независимых наборов цепей, диапазоне кратностей удлинения.

Таким образом, использование микромеханического подхода для учета хаотической ориентации молекулярных цепей полимерной сетки позволяет адекватно описать диаграмму растяжения эластомеров в более широком диапазоне деформаций, чем это удастся сделать при использовании альтернативных моделей деформирования.

2.5. Описание геометрически нелинейного деформирования матричных полимеров и эластомеров

Природные и синтетические каучуки, а также относительно недавно разработанные термоэластопласты являются типичными представителями класса эластомеров [2.21]. При изготовлении эластомерных композитов, среди которых наиболее известным является резина, обеспечение требуемой жесткости, прочности и износостойкости достигается введением в эластомерную матрицу дисперсного наполнителя, прежде всего частиц технического углерода.

Несмотря на широкое применение подобных материалов, в настоящее время отсутствует общепризнанная методика расчета характеристик наполненных эластомеров, позволяющая адекватно оценить роль армирующей компоненты. Использование большинства традиционных методов механики композитов [2.33, 2.34] для наполненных эластомеров затруднено физической нелинейностью эластомерной матрицы, близостью объемной доли наполнителя ϕ к максимально допустимой ϕ_{\max} , при которой происходит контакт соседних включений, и значительным градиентом механических свойств на границе раздела «матрица – включение» (модуль упругости наполнителя на четыре порядка и более превышает модуль упругости эластомера). Широко применяемое перколяционное соотношение [2.35–2.37] для начального модуля упругости наполненного эластомера не позволяет описать нелинейное деформирование материала. Кроме того, данное соотношение справедливо только при малом содержании наполнителя ($c < 0.25$).

В связи с вышесказанным представляется актуальной задача построения уточненной модели процесса деформирования наполненных эластомеров, позволяющей аналитически описать влияние объемной доли наполнителя на характер зависимости «напряжение – деформация».

В качестве структурного элемента наполненного эластомера рассматривается куб с длиной ребра $L_0 = 1$, содержащий сферическое недеформируемое

Рис. 2.14. Модель структурного элемента наполненного эластомера:

I – объем эластомера, попадающего «в область» включения; II – эластомер «вне» зоны включения

включение диаметром D (рис. 2.14). Значение D определяется объемной долей

наполнителя φ : $D = L_0 \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^{1/3}$. В ис-

следуемых материалах она не может превышать максимального значения c_{\max} [2.21, 2.38]. В частности, при кубическом

распределении сфер одинакового радиуса $c_{\max} = \pi/6 = 0.524$. В дальнейшем размер включения будем характеризовать безразмерной величиной

$$d = \frac{D}{L_0} = \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^{1/3}. \quad (2.31)$$

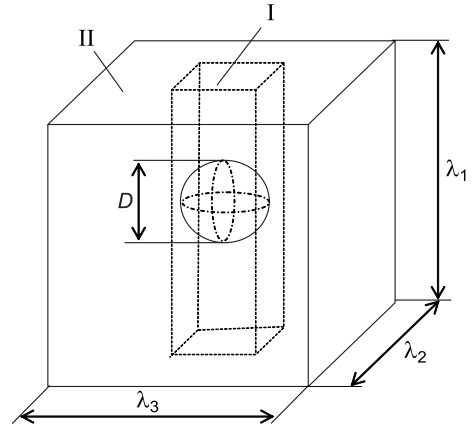
В этой модели не учитывается то, что в результате взаимодействия частиц наполнителя и материала матрицы наполненных эластомеров образуется межфазный слой [2.37]. Его толщина и механические свойства зависят от диаметра включений, фрактальной размерности межфазной границы и химического состава эластомера, что обуславливает значительные трудности моделирования.

Модель, представленная на рис. 2.14, была ранее использована авторами в работе [2.39], однако разработанная на ее основе расчетная методика имеет ряд недостатков, о которых будет сказано ниже.

Для описания процесса деформирования структурного элемента (рис. 2.14) используем метод, предложенный в [2.28]. Примем, что все молекулярные цепи эластомерной сетки ориентированы вдоль главных осей материала. Подобная модель недостаточно адекватно описывает структуру эластомера, в которой пространственная ориентация молекулярных цепей близка к хаотичной. Однако, как следует из рис. 2.13, расчетные оценки, полученные на основе данного упрощенного подхода для одноосного напряженного состояния ненаполненного эластомера в диапазоне кратностей удлинения $\lambda < 4$, практически совпадают с результатами использования модели, учитывающей хаотичность ориентации молекулярных цепей. Кроме того, допущение об ориентации цепей по главным осям материала, как показано ниже, позволяет упростить переход от ненаполненного эластомера к композиту с заданной объемной долей наполнителя. В соответствии с принятым допущением мнимое главное напряжение для рассматриваемого материала определяется соотношением

$$\sigma_i = \frac{1}{3} N_c f(\lambda_f). \quad (2.32)$$

Здесь N_c – общее число молекулярных цепей в структурном элементе (единице объема); f – продольная сила в цепи, зависящая от кратности удлинения



цепи λ_f . В соответствии с результатами работ [2.22, 2.27] зависимость силы f от текущей длины b цепи выражается следующим образом:

$$f = \frac{kT}{l} \Phi\left(\frac{b}{L}\right). \quad (2.33)$$

Здесь $\Phi(x)$ – функция, обратная к функции Ланжевена; $L = nl$ – контурная длина полимерной цепи из n сегментов Куна длиной l ; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. В соответствии с законом «квадратного корня» [2.22] расстояние между узлами полимерной сетки в ненапряженном состоянии равно $b_0 = l\sqrt{n}$. Используя данное выражение для b_0 , равенство (2.33) можно переписать в виде

$$f = kT\lambda_m \Phi\left(\frac{\lambda_f}{\lambda_m}\right). \quad (2.34)$$

Здесь $\lambda_f = \frac{b}{b_0}$ – кратность удлинения цепи; $\lambda_m = \sqrt{n}$ – максимально допустимая кратность.

Функция $\Phi(x)$ не выражается в элементарных функциях. В работах [2.22, 2.28] предложена следующая аппроксимация данной функции:

$$\Phi(x) = 3x + \frac{x^3}{1-x}. \quad (2.35)$$

Преимуществами использования функции (2.35) является ее относительная простота, позволяющая производить операции дифференцирования и интегрирования, а также учет нелинейности деформирования и конечной длины цепи.

Число N_c в равенстве (2.32) соответствует объемной концентрации молекулярных цепей ненаполненного эластомера. Цепи вне области включения имеют кратность удлинения $\lambda_f^{(1)}$, совпадающую с главной кратностью удлинения λ_i исследуемого композита. Долю, которую составляют подобные цепи от общего количества $N_c/3$ цепей, ориентированных вдоль i -й главной оси, можно определить следующим образом: $\frac{N^{(1)}}{N_c/3} = \frac{S^{(1)}}{S_0} = 1 - d^2$. Здесь $S_0 = 1$, $S^{(1)}$ – площадь поперечного сечения в исходном (недеформированном) состоянии всего структурного элемента и части элемента «вне» области включения соответственно. Тогда доля цепей, попавших в «область» включения, определяется соотношением

$$\frac{N^{(2)}}{N_c/3} = \frac{S^{(2)}}{S_0} = d^2. \text{ Для того чтобы установить зависимость кратности удлинения}$$

$\lambda_f^{(2)}$ цепей, относящихся к данному классу, от главной кратности удлинения материала λ_i , определим бесконечно малое удлинение du_i структурного элемента вдоль оси i

$$du_i = \lambda_i L_0 d\lambda_i. \quad (2.36)$$

Здесь $\lambda_i L_0$ – текущая длина элемента вдоль оси i ; $d\lambda_i$ – бесконечно малое приращение кратности удлинения. Армирующее включение в композите считается недеформируемым. Удлинение du_i можно выразить через приращение кратности $\lambda_f^{(2)}$

$$du_i = (\lambda_i - d)L_0 d\lambda_f^{(2)}. \quad (2.37)$$

Используя равенства (2.36) и (2.37), составим дифференциальное уравнение для $\lambda_f^{(2)}$. Решение данного уравнения имеет вид

$$\lambda_f^{(2)} = \lambda_i + d \ln \left| \frac{\lambda_i - d}{1 - d} \right|. \quad (2.38)$$

В работе [2.39] связь кратности удлинения части матрицы в области включения $\lambda_f^{(2)}$ от макроскопической кратности удлинения λ_i представлена функцией

$$\lambda_f^{(2)} = \frac{\lambda_i^2 - d}{\lambda_i - d}.$$

Данное соотношение выполняется в том случае, если в выражениях (2.36) и (2.37) приращения $d\lambda_i$ и $d\lambda_f^{(2)}$ заменить конечными изменениями соответствующих кратностей $(\lambda_i - 1)$ и $(\lambda_f^{(2)} - 1)$. Однако при определении бесконечно малого перемещения du такая замена недостаточно обоснована. Поэтому в дальнейшем для кратности $\lambda_f^{(2)}$ будем использовать выражение (2.38).

При сжатии ($\lambda_i < 1$) главная кратность λ_i ограничена значением d . Поэтому для $\lambda_i < 1$ в выражении (2.38) произведем разложение в ряд и оставим только слагаемые, линейные по $\varepsilon_i = \lambda_i - 1$. Тогда

$$\lambda_f^{(2)}(\lambda_i) = \begin{cases} \lambda_i + d \ln \left| \frac{\lambda_i - d}{1 - d} \right|, & \lambda_i > 1; \\ \frac{\lambda_i - d}{1 - d}, & d < \lambda_i \leq 1. \end{cases} \quad (2.39)$$

Для $\lambda_i < d$ кратность $\lambda_f^{(2)}$ принимается равной нулю.

Таким образом, в соответствии с равенством (2.32) главное мнимое напряжение для исследуемого композита будем определять соотношением

$$\sigma_i = \frac{1}{3} N_c k T \lambda_m \left[(1 - d^2) f \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_m} \right) + d^2 f \left(\frac{\lambda_f^{(2)}(\lambda_i)}{\lambda_m} \right) \right].$$

Для выполнения условия несжимаемости материала используем метод неопределенного множителя Лагранжа [2.14]. Тогда выражение для главного мнимого напряжения (называемого также главной силой [2.14]) примет вид

$$\sigma_i = \frac{\beta}{3\lambda_m} \left[(1 - d^2) f \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_m} \right) + d^2 f \left(\frac{\lambda_f^{(2)}(\lambda_i)}{\lambda_m} \right) \right] - \frac{p}{\lambda_i}. \quad (2.40)$$

Здесь, как и в работе [2.28], введен коэффициент $\beta = N_c n k T = \frac{\rho}{m_k} k T$, где ρ – плотность ненаполненного эластомера; m_k – масса сегмента Куна. В работе [2.39] выполнение условия несжимаемости материала не обеспечивается.

Сопоставим равенство (2.40) с известным выражением для главных сил [2.32]

$$\sigma_i = \frac{\partial w}{\partial \lambda_i} - \frac{p}{\lambda_i}.$$

Здесь w – удельная потенциальная энергия деформирования, называемая также упругим потенциалом. Можно заметить, что для исследуемого материала производная от упругого потенциала по главной кратности λ_i определяется только данной λ_i и не зависит от остальных кратностей удлинения. Следовательно, напряженно-деформированное состояние материала описывается упругим потенциалом вида

$$w = \chi(\lambda_1) + \chi(\lambda_2) + \chi(\lambda_3), \quad (2.41)$$

где $\chi(\lambda)$ – некоторая функция главной кратности удлинения. Возможность использования потенциала (2.41) является прямым следствием принятой упрощенной модели эластомера, в которой молекулярные цепи ориентированы вдоль трех взаимно перпендикулярных осей. В соответствии с выражением (2.40) функция $\chi(\lambda)$ в потенциале (2.41) определяется интегрированием:

$$\chi(\lambda) = \frac{\beta}{3\lambda_m} \int_1^\lambda \left[(1-d^2) f\left(\frac{x}{\lambda_m}\right) + d^2 f\left(\frac{\lambda_f^{(2)}(x)}{\lambda_m}\right) \right] dx. \quad (2.42)$$

Таким образом, соотношения (2.41), (2.42) с учетом (2.31), (2.34), (2.35), (2.39) позволяют определить зависимость упругого потенциала от главных кратностей удлинения. Зная эту зависимость, можно описать произвольное напряженно-деформированное состояние исследуемого несжимаемого материала [2.32]. По расчетной методике, приведенной в работе [2.39], можно описывать только растяжение материала при одноосном напряженном состоянии. При использовании предложенной математической модели (2.42) материал характеризуется тремя параметрами: коэффициентом β , максимальной кратностью λ_m и объемной долей наполнителя ϕ .

Рассмотрим одноосное напряженное состояние исследуемого дисперсно-наполненного композита: $\sigma_1 = \sigma$, $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$, $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-0.5}$. Выражение (2.40) позволяет установить зависимость осевого мнимого напряжения от продольной кратности удлинения:

$$\sigma = \frac{\beta}{3\lambda_m} \left[(1-d^2) \left[f\left(\frac{\lambda}{\lambda_m}\right) - \lambda^{-1.5} f\left(\frac{\lambda^{-0.5}}{\lambda_m}\right) \right] + d^2 \left[f\left(\frac{\lambda_f^{(2)}(\lambda)}{\lambda_m}\right) - \lambda^{-1.5} f\left(\frac{\lambda_f^{(2)}(\lambda^{-0.5})}{\lambda_m}\right) \right] \right]. \quad (2.43)$$

Важной механической характеристикой материала является начальный модуль Юнга E . Для нелинейно упругого материала этот модуль представляет собой производную от мнимого осевого напряжения σ по продольной кратности удлинения λ в начальной точке диаграммы растяжения ($\lambda = 1$). В соответствии с функцией (2.43) для исследуемого композита модуль E определяется следующим образом:

$$E = \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = \frac{3\beta}{\lambda_m^2} \left[1 + \frac{d^3}{2(1-d)} \right]. \quad (2.44)$$

Начальный модуль Юнга ненаполненного эластомера ($d = 0$) соответствует известному выражению для модуля высокоэластичности [2.21]

$$E_{\text{эл}} = E|_{d=0} = \frac{3\beta}{\lambda_m^2} = \frac{3\rho kT}{m_k n} = \frac{3\rho RT}{M}.$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная; M – среднemasсовая относительная молекулярная масса эластомера. С учетом выражения (2.44) зависимость относительного начального модуля Юнга от объемной доли наполнителя определяется соотношением

$$\frac{E}{E_{\text{эл}}} = 1 + \frac{c}{2(c_{\text{max}} - c^{1/3} c_{\text{max}}^{2/3})}. \quad (2.45)$$

Результаты использования выражения (2.45) приведены на рис. 2.15. Там же для сравнения представлены зависимости относительного модуля Юнга композита от объемной доли ϕ , полученные на основе перколяционного соотношения

$$[2.35] \quad \frac{E}{E_{\text{эл}}} = 1 + 11 c^{1.7} \quad \text{и эмпирической формулы [2.33]}$$

$$\frac{E}{E_{\text{эл}}} = \frac{G}{G_{\text{эл}}} = \frac{2+c}{2(1-2c)}.$$

Сопоставление эмпирических зависимостей и результатов предложенной расчетной методики (рис. 2.15) свидетельствует о правомерности использования зависимости (2.44) при прогнозировании начального модуля Юнга наполненного эластомера.

Формула (2.43) позволяет не только вычислить начальный модуль Юнга, но и описать диаграмму растяжения образца наполненного эластомера во всем диапазоне кратности λ . В качестве примера использования разработанной методики рассмотрим испытание на одноосное растяжение стандартных образцов резиновых смесей для изготовления легковых автомобильных шин. Образцы представляли собой лопатки с длиной рабочей части 35 мм и площадью

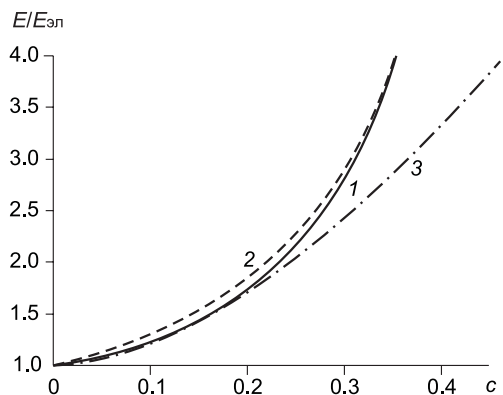


Рис. 2.15. Зависимость относительного начального модуля Юнга наполненного эластомера от объемной доли наполнителя:

1 – использование формулы (2.45); 2 – эмпирическая зависимость, приведенная в работе [2.33]; 3 – перколяционное соотношение, приведенное в работе [2.35]

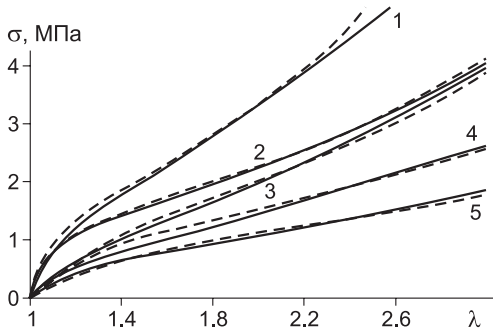


Рис. 2.16. Диаграмма растяжения наполненного эластомера.

Сплошная кривая – экспериментальная зависимость; штриховая – использование соотношения (2.43). Цифры у кривых соответствуют номеру резиновой смеси в табл. 2.13

поперечного сечения 11.03 мм². Растяжение производилось на испытательной машине Instron 5567 со скоростью 100 мм/мин.

Диаграммы растяжения, полученные усреднением 10 экспериментальных зависимостей для материала каждой детали шины, представлены на рис. 2.16, относительные средние статистические погрешности $\epsilon_{\text{стат}}$ измерения мнимого осевого напряжения даны в табл. 2.13. Там же приведены значения объемной доли наполнителя (включая технический углерод, серу, цинковые белила) по данным производителя резиновых смесей (ОАО «Белшина», г. Бобруйск). В качестве материала матрицы в рассмотренных резиновых смесях использован натуральный (НК 2с П-22) и синтетический (СКД 2 марки) каучуки.

Межфазное взаимодействие в наполненных эластомерах приводит к тому, что число сегментов Куна n для граничащего с наполнителем слоя материала матрицы и чистого эластомера значительно различаются [2.28]. В рамках рассматриваемой модели (см. рис. 2.14) не учитывается присутствующий в композите межфазный слой, а материал матрицы характеризуется эффективными значениями предельной кратности $\lambda_m^{\text{эф}}$ и коэффициента $\beta^{\text{эф}}$. Значения величин $\lambda_m^{\text{эф}}$ и $\beta^{\text{эф}}$, определенные из условия наилучшего соответствия экспериментальной и расчетной зависимостей $\sigma(\lambda)$, приведены в табл. 2.13. Можно отметить, что среднее относительное отклонение $\epsilon_{\text{мод}}$ результатов использования уравнения (2.43) от экспериментальных значений мнимого осевого напряжения для всех рассмотренных резиновых смесей не превышает статистической погрешности $\epsilon_{\text{стат}}$.

В работе [2.40] было показано, что приемлемую точность описания нелинейной диаграммы одноосного растяжения резин можно обеспечить при использовании простого трехпараметрического упругого потенциала

$$w = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_1 - 3)^2. \quad (2.46)$$

Таблица 2.13

Параметры резиновых смесей

Номер резиновой смеси	Деталь шины	$\epsilon_{\text{стат}}$, %	c	$\lambda_m^{\text{эф}}$	$\beta^{\text{эф}}$, МПа	$\epsilon_{\text{мод}}$, %	ϵ_3 , %
1	Бреккер	5.8	0.41	6.9	28.94	4.3	4.3
2	Протектор	6.8	0.46	8.9	30.51	2.3	5.2
3	Каркас	5.3	0.21	6.4	29.21	3.7	2.6
4	Гермослой	11.7	0.32	8.4	31.01	6.5	4.6
5	Боковина	9.4	0.27	8.9	28.64	2.9	1.6

Здесь $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$, $I_2 = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_1^2\lambda_3^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2$ – инварианты тензора деформации. Тогда для мнимого напряжения σ при одноосном напряженном состоянии получим

$$\sigma(\lambda) = 2C_1 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) + 2C_2 \left(1 - \frac{1}{\lambda^3} \right) + 4C_3 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right). \quad (2.47)$$

Параметры C_1 , C_2 , C_3 определяются по экспериментальной диаграмме $\sigma(\lambda)$ методом наименьших квадратов. В табл. 2.13 даны оценки точности методики, основанной на использовании простого потенциала (2.46) (среднее относительное отклонение ε_3). Видно, что относительная погрешность $\varepsilon_{\text{мод}}$ расчетной оценки осевого напряжения при аппроксимации экспериментальной диаграммы $\sigma(\lambda)$ функцией (2.43) незначительно (не более чем на 2 %) превышает соответствующую погрешность ε_3 при использовании потенциала (2.46). В отдельных случаях (протекторная резина) погрешность $\varepsilon_{\text{мод}}$ оказывается значительно меньше ε_3 .

Существенное преимущество математической модели (2.40) перед расчетной методикой, основанной на использовании простого упругого потенциала, заключается в том, что исходные параметры разработанной модели имеют очевидный физический смысл.

Обобщая вышесказанное, можно отметить, что допущение об ориентации молекулярных цепей вдоль трех главных осей эластомера позволяет адекватно описать влияние объемной доли наполнителя на начальный модуль Юнга и вид нелинейной диаграммы растяжения исследуемого композита. При использовании разработанной модели средняя относительная погрешность расчетной оценки осевого напряжения в образцах резиновых смесей для автомобильных шин в диапазоне кратности продольного удлинения $1 < \lambda < 3$ не превышает 6.5 % от экспериментальных значений.

2.6. Четырехфазная модель дисперсно-наполненных композитов, содержащих межфазный слой

Как отмечалось выше, сложные физико-химические процессы на границе раздела наполнитель – матрица в композитах на полимерной матрице обуславливают возникновение межфазного слоя, характеристики которого существенно отличаются от характеристик блочного полимера. Исследованию роли этого структурного образования посвящен ряд публикаций, в частности, работы [2.28, 2.36, 2.37, 2.41–2.44], в которых анализируются свойства межфазного слоя и его влияние на эффективные механические характеристики полимерного композита. Как правило, модуль Юнга наполнителя во много раз превышает модуль упругости матричного материала. С учетом данного обстоятельства в работах [2.36, 2.37] принято, что межфазный слой, как и армирующие включения, представляет собой недеформируемое тело, а для расчета эффективного модуля Юнга наполненного композита E_k использовано перколяционное соотношение

$$E_k = E_m \left[1 + 11(c_f + c_l)^{1.7} \right]. \quad (2.48)$$

Здесь E_m – модуль Юнга полимерной матрицы; c_f , c_l – объемная доля включений и межфазного слоя соответственно.

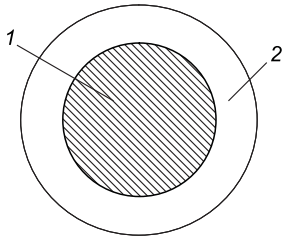


Рис. 2.17. Структурный элемент полидисперсной модели композита:

1 – наполнитель; 2 – матрица

Снятие допущения о недеформируемости межфазного слоя особенно важно при описании ряда полимер-полимерных композитов, в том числе биосовместимых, применяемых при создании кардио- и эндопротезов. В этом случае деформации матрицы и наполнителя зачастую имеют один порядок величины. С другой стороны, подобная ситуация наблюдается в металлокерамических композитах с металлической матрицей, имеющей высокий модуль упругости, сопоставимый с модулем упругости наполнителя. Близкие значения жесткости компонент отмечаются при введении в полимер наполнителя в виде микросфер, активно используемых при разработке новых материалов.

До настоящего времени остается актуальной задача создания метода расчета, позволяющего при заданных упругих и геометрических параметрах материала полимерной матрицы, наполнителя и межфазного слоя определять эффективные механические характеристики дисперсно-армированного композита в широком диапазоне объемного содержания и размеров частиц наполнителя, в том числе наночастиц.

Одним из наиболее распространенных методов расчета эффективных свойств гетерогенных систем является метод выделения структурного элемента. Простейший структурный элемент, используемый для расчета эффективных механических характеристик дисперсно-наполненного композита [2.33, 2.34], представляет собой составной шар, схематично изображенный на рис. 2.17. Внутренняя часть шара образована материалом наполнителя, а внешняя оболочка – материалом матрицы. Модель композита, составленную из подобных структурных элементов, называют полидисперсной [2.34].

В дальнейшем материалы матрицы и включений будем рассматривать как изотропные линейно-упругие. Анализ напряженно-деформированного состояния структурного элемента, представленного на рис. 2.17, позволяет получить следующие выражения для эффективных упругих модулей композита [2.34]:

$$K_k = K_m + \frac{c_f (K_f - K_m)(3K_m + 4G_m)}{3K_m + 4G_m + 3(1 - c_f)(K_f - K_m)}; \quad (2.49)$$

$$G_k = G_m + \frac{5G_m c_f (G_f - G_m)(3K_m + 4G_m)}{5G_m (3K_m + 4G_m) + 6(1 - c_f)(G_f - G_m)(K_m + 2G_m)}.$$

Здесь G_k , G_m , G_f – модули сдвига композита, матрицы и включений; K_k , K_m , K_f – объемные модули композита, матрицы и включений соответственно.

При описании напряженно-деформированного состояния структурного элемента (рис. 2.17) не учитывается взаимное влияние соседних включений. Поэтому полученные соотношения (2.49) справедливы только при малой объемной

доле наполнителя. Однако, используя известную процедуру «пошагового наполнения» [2.45], можно распространить эти соотношения на композит с произвольным содержанием наполнителя c_f . В соответствии с данной процедурой структура материала формируется за N шагов, на каждом из которых объем наполнителя V_f увеличивается на малую величину $\Delta V_f = \frac{V_f}{N}$, а в качестве материала матрицы выступает композит, полученный на предыдущем шаге. Выражения (2.49) для каждого шага описанной процедуры можно переписать в виде

$$K_k^{(i)} = K_k^{(i-1)} + \frac{\Delta c_f^{(i)} (K_f - K_k^{(i-1)}) (3K_k^{(i-1)} + 4G_k^{(i-1)})}{3K_k^{(i-1)} + 4G_k^{(i-1)} + 3(1 - \Delta c_f^{(i)}) (K_f - K_k^{(i-1)})}; \quad (2.50)$$

$$G_k^{(i)} = G_k^{(i-1)} + \frac{5G_k^{(i-1)} \Delta c_f^{(i)} (G_f - G_k^{(i-1)}) (3K_k^{(i-1)} + 4G_k^{(i-1)})}{5G_k^{(i-1)} (3K_k^{(i-1)} + 4G_k^{(i-1)}) + 6(1 - \Delta c_f^{(i)}) (G_f - G_k^{(i-1)}) (K_k^{(i-1)} + 2G_k^{(i-1)})};$$

$$\Delta c_f^{(i)} = \frac{c_f}{N - c_f(N - i)}.$$

Здесь $i = 1 \dots N$ – порядковый номер шага; $\Delta c_f^{(i)}$ – малое приращение объемной доли наполнителя на i -ом шаге. Начальное состояние композита соответствует ненаполненной матрице $G_k^{(0)} = G_m$, $K_k^{(0)} = K_m$.

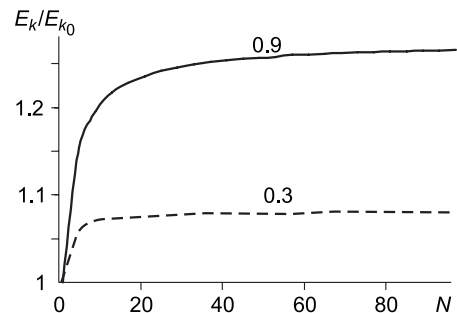
При характеристике упругих свойств изотропных материалов вместо модуля сдвига G и объемного модуля K часто используют модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν , определяемые соотношениями (2.18).

Для иллюстрации процедуры расчета на рис. 2.18 приведена зависимость эффективного модуля Юнга от количества шагов процедуры N «пошагового наполнения». Под относительным модулем Юнга подразумевается отношение расчетного значения, вычисленного по формулам (2.50), к соответствующему значению, определенному по формулам (2.49). Анализ графиков на рис. 2.18 свидетельствует о хорошей сходимости используемой процедуры. Так, в расчетном примере значение модуля Юнга композита при объемной доле $c_f = 0.9$ перестает изменяться с ростом числа шагов уже при $N > 60$. С уменьшением объемной доли наполнителя количество шагов N , необходимое для достижения устойчивого расчетного значения, также уменьшается.

Соотношения (2.50) позволяют прогнозировать эффективные упругие характеристики композита во всем диапазоне объемной доли наполнителя. Одна-

Рис. 2.18. Зависимость относительного значения модуля Юнга композита от числа шагов N .

Матрица – полиэтилен высокой плотности ($E_m = 1.53$ ГПа; $\nu_m = 0.45$ (сплошная линия)); наполнитель – активированный кальцит ($E_f = 26$ ГПа; $\nu_f = 0.27$ (штриховая линия)). Числа у кривых соответствуют значению объемной доли наполнителя



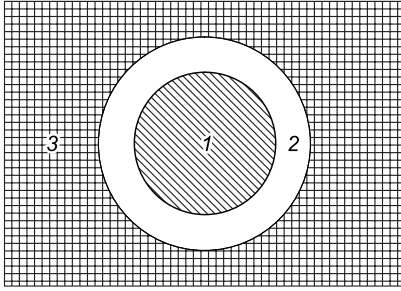


Рис. 2.19. Трехфазная модель:

1 – наполнитель; 2 – матрица; 3 – композит

ко при пошаговой гомогенизации не удастся подробно описать напряженно-деформированное состояние в окрестности включения и, следовательно, получить расчетную оценку прочности исследуемого композита.

Одной из модификаций метода выделения структурного элемента, в рамках которой удастся учесть взаимное влияние включений, является трехфазная модель [2.33], схематически изображенная на рис. 2.19. При использовании данной модели структурный элемент помещают в макроскопически гомогенную среду, свойства которой соответствуют свойствам исследуемого композита.

Затем решают задачу теории упругости о напряженно-деформированном состоянии трехфазной модели. Упругие характеристики композита определяются в результате решения системы уравнений, составленной из условий неразрывности на границах раздела компонент и формулировки принципа Эшелби [2.46].

На рис. 2.20 представлено сопоставление расчетных значений модуля Юнга при использовании трехфазной модели, полидисперсной модели (соотношения (2.49)) и процедуры «пошагового» наполнения (соотношения (2.50)). Свойства компонент те же, что при построении зависимостей на рис. 2.18.

В соответствии с рис. 2.20 трехфазная модель позволяет получить расчетные оценки эффективного модуля Юнга композита, которые в диапазоне $c_f < 0.6$ практически совпадают с результатами, полученными по формулам (2.50). Значения модуля Юнга, вычисленные на основе полидисперсной модели, соответствуют результатам использования процедуры «пошагового» наполнения только при $c_f < 0.2$.

При анализе деформирования наполненных полимеров часто принимаются допущения о недеформируемости наполнителя ($G_f, K_f \rightarrow \infty$) и несжимаемости материала матрицы ($\nu_m \rightarrow 0.5$). Результаты использования трехфазной модели, процедуры «пошагового» наполнения и перколяционного соотношения (2.48) для расчета свойств двухфазного композита при этих допущениях представлены на рис. 2.21.

Под относительным модулем Юнга в данном случае подразумевается отношение модуля Юнга композита к величине E_m . На рис. 2.21 также приведены результаты использования эмпирического соотношения

Рис. 2.20. Зависимость эффективного модуля Юнга двухфазного композита от объемной доли наполнителя:

1 – использование трехфазной модели; 2 – процедура «пошагового» наполнения (2.50); 3 – полидисперсная модель (2.49)

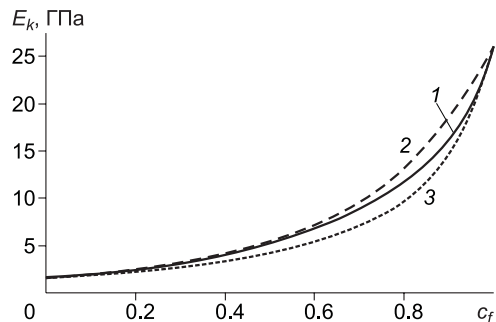
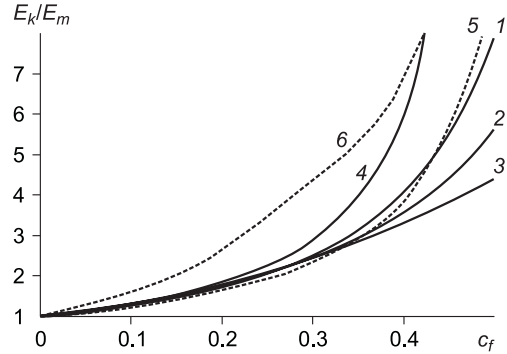


Рис. 2.21. Зависимость относительно модуля Юнга несжимаемого композита от объемной доли недеформируемого наполнителя:

1 – использование трехфазной модели; 2 – процедура «пошагового» наполнения (2.50); 3 – перколяционное соотношение (2.48); 4 – эмпирическое соотношение (2.51); 5 и 6 – нижняя и верхняя границы известных экспериментальных данных соответственно



$$\frac{E}{E_m} = \frac{2 + c_f}{2(1 - 2c_f)}, \quad (2.51)$$

приведенного в работе [2.33]. Помимо расчетных оценок, на рис. 2.21 даны обобщенные экспериментальные данные о начальном модуле Юнга наполненных эластомеров. Экспериментальные зависимости заимствованы из работы [2.38].

Можно отметить, что перколяционное соотношение позволяет получить приемлемые оценки модуля Юнга несжимаемого материала, наполненного недеформируемыми частицами, лишь в диапазоне объемной доли наполнителя $c_f < 0.3$. Результаты использования трехфазной модели согласуются с экспериментальными данными вплоть до $c_f < 0.5$.

В дальнейшем в основе микромеханического описания дисперсно-наполненного полимерного композита будем использовать трехфазную модель. Данный подход позволяет получить приемлемые расчетные оценки механических характеристик материала в широком диапазоне варьирования объемной доли наполнителя. Кроме того, в рамках такой модели удастся подробно описать напряженно-деформированное состояние включения и учесть влияние межфазного слоя как отдельной фазы.

На рис. 2.22 представлена конфигурация четырехфазной модели композита, содержащего наполнитель, матрицу, межфазный слой и окружающий объем композита. Радиус включения a , толщина слоя l и радиус b структурного элемента задаются исходя из особенностей внутренней структуры реального материала.

Для получения расчетных оценок используем подход, примененный ранее для трехфазной модели. Общее решение уравнений теории упругости для каждой компоненты рассматриваемой гетерогенной системы представим в виде суперпозиции известных решений [2.33], соответствующих состоянию чистого сдвига и объемного деформирования. В сферических координатах упругие смещения определяются следующим образом:

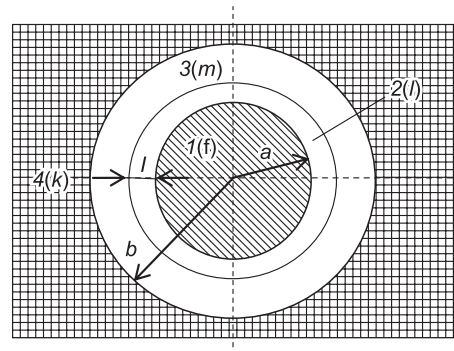


Рис. 2.22. Четырехфазная модель:

1 – наполнитель; 2 – межфазный слой; 3 – матрица; 4 – композит

$$\begin{aligned}
 u_r &= A_1 r + \frac{A_2}{r^2} + \left(A_3 r - \frac{6\nu}{1-2\nu} A_4 r^3 + \frac{3A_5}{r^4} + \frac{5-4\nu}{1-2\nu} \frac{A_6}{r^2} \right) \sin^2 \theta \cos(2\varphi); \\
 u_\theta &= \frac{1}{2} \left(A_3 r - \frac{7-4\nu}{1-2\nu} A_4 r^3 - \frac{2A_5}{r^4} + \frac{2A_6}{r^2} \right) \sin(2\theta) \cos(2\varphi); \\
 u_\varphi &= - \left(A_3 r - \frac{7-4\nu}{1-2\nu} A_4 r^3 - \frac{2A_5}{r^4} + \frac{2A_6}{r^2} \right) \sin \theta \sin(2\varphi).
 \end{aligned} \tag{2.52}$$

Константы $A_1 \dots A_6$ определяются из граничных условий.

Ограниченность деформаций и напряжений при $r = 0$ выражается в том, что для включения $A_{2f} = A_{5f} = A_{6f} = 0$. Аналогичное условие для $r \rightarrow \infty$ приводит к тому, что для внешней области $A_{4k} = 0$. В монографии [2.33] показано, что выполнение принципа Эшелби сводится к равенству: $A_{2k} = A_{6k} = 0$. В качестве внешней нагрузки на композит зададим на бесконечности ($r \rightarrow \infty$) объемную деформацию Δ и деформацию сдвига γ . В этом случае коэффициенты $A_{1k} = \frac{1}{3} \Delta$; $A_{3k} = \gamma$. Таким образом, неизвестными являются три константы для включения (A_{1f}, A_{3f}, A_{4f}); по шесть констант для межфазного слоя и слоя, образованного материалом матрицы ($A_{1b}, \dots, A_{6b}, A_{1m}, \dots, A_{6m}$); одна константа A_{5k} для внешней области.

Для определения последних используем условия неразрывности упругих смещений и компонент тензора напряжений на трех межфазных границах, разделяющих включение и межфазный слой при $r = a$; межфазный слой и матрицу при $r = a + l$; матрицу и внешнюю область при $r = b$. В результате математических преобразований установлено, что при использовании решения (2.52) для упругих смещений независимые уравнения для констант A могут быть получены из условий неразрывности только четырех компонент НДС (смещений u_r, u_θ и напряжений $\sigma_{rr}, \sigma_{r\theta}$).

Условия для радиального смещения u_r и компоненты напряжения σ_{rr} позволяют составить по два независимых уравнения. Следовательно, условия неразрывности на трех межфазных границах сводятся к 18 уравнениям для 16 неизвестных констант A и двух упругих характеристик макроскопически гомогенной внешней области. Явный вид полученной системы уравнений здесь не приводится в силу ее громоздкости. Определенные в результате решения данной системы модуль сдвига G_k и объемный модуль K_k являются упругими характеристиками исследуемого композита. Значения упругих характеристик G_k, K_k и константы A зависят от свойств компонент композита ($G_f, G_b, G_m, K_f, K_b, K_m$) и геометрических параметров четырехфазной модели (a, l, b).

Соотношения (2.52) получены в допущении линейной упругости компонент. Поэтому определенные при решении системы уравнений неразрывности константы A будут линейно зависеть от наложенных на композит макроскопических деформаций Δ и γ , а характеристики композита G_k и K_k от этих деформаций зависеть не будут.

При заданном радиусе частицы наполнителя a , радиус выделяемого структурного элемента b определяется объемным содержанием наполнителя

$$b = a(c_f)^{-\frac{1}{3}}. \tag{2.53}$$

В работах [2.36, 2.37] предложена фрактальная модель, позволяющая прогнозировать толщину межфазного слоя в дисперсно-наполненных полимерах. Данная модель не позволяет учесть всего многообразия факторов, определяющих свойства полимера вблизи границы раздела. Нами фрактальный подход будет использоваться только в качестве примера для демонстрации возможностей четырехфазной модели. В соответствии с данными работы [2.37] толщина межфазного слоя l зависит от радиуса a и фрактальной размерности d_f поверхности включения

$$l = k_l l_m \left(\frac{a}{l_m} \right)^{2(d-d_f)/d}. \quad (2.54)$$

Здесь l_m – длина сегмента полимера, которая определяется следующим образом:

$$l_m = l_0 \frac{4(2 - \nu_m)}{3(1 - 2\nu_m)}, \quad (2.55)$$

где $l_0 = 0.154$ нм – длина скелетной связи основной цепи для полиэтилена.

Фрактальная размерность поверхности d_f связана с удельной поверхностью S_y включений [2.36]

$$S_y = k(a10^9)^{d_f-3}.$$

Коэффициент k в последнем равенстве для каждого типа наполнителя определяется экспериментально. Так, в работе [2.36] приведены значения k для технического углерода $k = 410 \text{ м}^{5-d_f/\text{Г}}$. Удельная поверхность S_y определяется как отношение полной площади поверхности к массе частицы $S_y = \frac{3}{\rho a}$. Здесь ρ – плотность материала частиц. Следовательно, для фрактальной размерности можно записать

$$d_f = 3 \pm \frac{\lg 3 - \lg(\rho a k)}{\lg a + 9}. \quad (2.56)$$

Знак перед дробью в выражении (2.56) выбирается так, чтобы при любом значении радиуса a обеспечить выполнение условия $2 \leq d_f < 3$ [2.20].

Соотношения (2.54)–(2.56) свидетельствуют о том, что для заданной пары материалов матрицы и наполнителя толщина межфазного слоя однозначно определяется радиусом включения (факторы смачивания, поверхностного натяжения, химического взаимодействия и т.д. здесь не рассматриваются). Следовательно, решив систему уравнений неразрывности и воспользовавшись равенствами (2.54)–(2.56), можно установить расчетную зависимость эффективных упругих характеристик исследуемого композита от свойств компонент, среднего радиуса включений и объемной доли наполнителя.

Результаты расчета эффективного модуля Юнга композита «полиэтилен высокой плотности – активированный кальцит» при объемной доле наполнителя $c_f = 0.3$ в рамках четырехфазной модели представлены на рис. 2.23.

Кривая l построена в соответствии с гипотезой о «проникновении» материала включения в матрицу [2.37] $\nu_i = \nu_f$, $E_i = E_f$. При построении кривой 2 при-

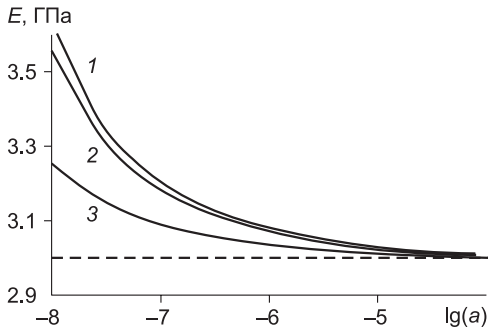


Рис. 2.23. Зависимость эффективного модуля Юнга композита от радиуса включений.

Обозначения см. в тексте

нято, что модуль Юнга и коэффициент Пуассона межфазного слоя являются средними между соответствующими значениями наполнителя и матрицы $\nu_l = \frac{1}{2}(\nu_f + \nu_m)$, $E_l = \frac{1}{2}(E_f + E_m)$. Кривая 3 построена в предположении, что межфазный слой является модификацией материала матрицы и имеет упругие параметры $\nu_l = \nu_m$, $E_l = 2E_m$. Горизонтальная линия на рисунке соответствует результатам расчетов, проведенных без учета межфазного слоя $\nu_l = \nu_m$, $E_l = E_m$.

В соответствии с графиками на рис. 2.23 межфазный слой существенно влияет на жесткость композита лишь для малых радиусов включений $a < 0.1$ мм. Для получения приемлемой расчетной оценки эффективного модуля Юнга в диапазоне $10 \text{ нм} < a < 10 \text{ мкм}$ необходима максимально подробная информация о свойствах межфазного слоя.

Вычислив все константы A в выражениях (2.52), можно установить расчетные зависимости упругих смещений от сферических координат r , θ , φ . По этим зависимостям для каждого элемента четырехфазной модели определяются компоненты тензора напряжений в сферической системе координат. Затем определяется зависимость от координат r , θ , φ интенсивности тензора напряжений [2.5]

$$\sigma_u = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta})^2 + (\sigma_{rr} - \sigma_{\varphi\varphi})^2 + (\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{\varphi\varphi})^2 + 6(\sigma_{r\theta}^2 + \sigma_{r\varphi}^2 + \sigma_{\theta\varphi}^2)}. \quad (2.57)$$

Таким образом, разработанная модель позволяет не только прогнозировать эффективные упругие характеристики композита, но и при заданном макроскопическом деформированном состоянии (ε_{ij}) установить распределение интенсивности тензора напряжений σ_u во включении, в межфазном слое и в объеме матрицы, непосредственно примыкающем к межфазному слою (под макроскопическими подразумевают деформации и напряжения, действующие в окрестности данной точки композита, рассматриваемого как однородный изотропный материал с модулем Юнга E_k и коэффициентом Пуассона ν_k). Для используемой четырехфазной модели (см. рис. 2.22) макроскопические деформации и напряжения выступают в роли граничных условий, заданных на бесконечности ($r \rightarrow \infty$).

В соответствии с критерием Мизеса условие текучести однородного материала записывается в виде

$$\sigma_u = \sigma_T, \quad (2.58)$$

где σ_T – предел текучести материала.

В рамках настоящей работы не рассматривается возможность пластического течения наполнителя и межфазного слоя, а текучесть исследуемого композита обусловлена переходом в пластическое состояние только полимерной матрицы,

что характерно для обычно используемых компонентов. Следовательно, для получения расчетной оценки предела текучести композита необходимо сопоставить интенсивность тензора напряжений в материале матрицы (третья компонента четырехфазной модели на рис. 2.22) с пределом текучести матрицы σ_{tm} .

Следует, однако, отметить, что при заданном макрокопическом напряженно-деформированном состоянии в окрестности данной точки композита распределение интенсивности σ_u в объеме матрицы является неоднородным.

При использовании описанной выше математической модели установлено, что независимо от вида нагружения композита при заданных углах θ , φ величина интенсивности напряжения σ_u в 3-м компоненте четырехфазной модели (r от $a + l$ до b) принимает наибольшие значения на границе раздела межфазный слой – матрица. Следовательно, начало текучести композита соответствует моменту, когда интенсивность тензора напряжений $\sigma_u(r, \theta, \varphi)$ при $r = a + l$ достигает значения σ_{tm} .

Вместе с тем переход в пластическое состояние материала матрицы только в одной точке (или на малой площадке) границы раздела не может рассматриваться как критерий предела текучести композита σ_{tk} . Поэтому в качестве одного из основных параметров НДС четырехфазной модели определим усредненное по площади границы раздела матрица – межфазный слой значение интенсивности тензора напряжений следующим образом:

$$\langle \sigma_u \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sigma_u(a+l, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi. \quad (2.59)$$

Предел текучести композита выберем равным интенсивности тензора макрокопических напряжений, при котором усредненное значение интенсивности $\langle \sigma_u \rangle$ достигает предела текучести материала матрицы σ_{tm} . Тогда для получения расчетной оценки величины σ_{tk} первоначально необходимо найти эффективные упругие характеристики композита E_k и ν_k . Затем задается произвольное макрокопическое состояние композита σ_{ij} и вычисляется интенсивность тензора макрокопических напряжений

$$\sigma_{uk} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + 6(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2)}. \quad (2.60)$$

При заданных σ_{ij} и упругих характеристиках композита определяются макрокопические деформации ϵ_{ij} , с использованием разработанной математической модели – распределение интенсивности тензора напряжений $\sigma_u(r, \theta, \varphi)$ в объеме четырехфазной модели. По формуле (2.59) вычисляется значение интенсивности $\langle \sigma_u \rangle$, усредненное по площади границы раздела. Таким образом удастся установить зависимость усредненного значения $\langle \sigma_u \rangle$ от интенсивности тензора макрокопических напряжений σ_{uk} . Так как в рамках разработанной математической модели рассматривается только линейно упругое деформирование фаз композита, то установленная зависимость будет линейной. Введем коэффициент концентрации напряжений в форме $K_u = \frac{\sigma_{uk}}{\langle \sigma_u \rangle}$. В соответствии с избранным способом расчета величины σ_{tk} введенный коэффициент будет определять относительный предел текучести композита:

$$\frac{\sigma_{\sigma'k}}{\sigma_{\sigma'm}} = K_u = \frac{\sigma_{uk}}{\langle \sigma_u \rangle}. \quad (2.61)$$

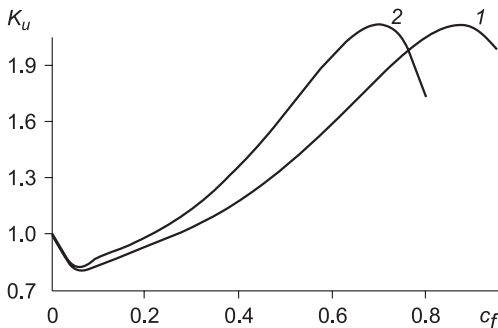
Принятый способ определения предела текучести композита позволяет получить расчетную оценку, практически не зависящую от режима нагружения.

В качестве примера использования разработанной математической модели рассмотрим процесс пластического течения композита на основе полиэтилена высокой плотности ($E_m = 1.53$ ГПа; $\nu_m = 0.45$), наполненного активированным наноразмерным кальцитом ($E_f = 26$ ГПа; $\nu_f = 0.27$). Коэффициент k , определяющий по соотношению (2.56) фрактальную размерность поверхности включений, примем равным $410 \text{ м}^{5-d}/\text{г}$ аналогично работе [2.47]. При заданных характеристиках наполнителя и матрицы определяется коэффициент концентрации напряжений K_u , характеризующий относительный предел текучести композита в зависимости от объемной доли наполнителя c_f , среднего радиуса включений a и упругих свойств межфазного слоя E_l, ν_l .

На рис. 2.24 представлены расчетные зависимости относительного предела текучести композита от объемного содержания наполнителя c_f , полученные без учета межфазного слоя ($l = 0$) и при использовании гипотезы [2.48] о «проникновении» наполнителя в матрицу ($E_l = E_f, \nu_l = \nu_f$). Можно отметить, что зависимость K_u от c_f характеризуется наличием минимума при малых значениях доли наполнителя (c_f порядка 0.05) и максимума в области больших значений c_f (порядка 0.8). Уменьшение относительного предела текучести при $c_f < 0.1$ обусловлено возникновением концентраторов напряжений при введении в матрицу частиц наполнителя.

Дальнейшее увеличение степени наполнения c_f приводит к тому, что максимальные напряжения локализуются в армирующих частицах. Относительный предел текучести композита увеличивается с ростом c_f . В области больших значений c_f соседние частицы наполнителя сближаются. В промежутках между ними возникает множественная концентрация напряжений, что приводит к снижению предела текучести композита при $c_f > 0.8$ (рис. 2.24, кривая 1). Присутствие в композите межфазного слоя способствует росту предела текучести и смещению положения максимума K_u в область меньших значений объемного содержания наполнителя (рис. 2.24, кривая 2). Отмеченный характер расчетной зависимости $K_u(c_f)$ соответствует известным экспериментальным данным [2.36].

Использование разработанной математической модели предполагает задание в качестве исходных параметров полного набора свойств матрицы, наполнителя и межфазного слоя. Данное обстоятельство затрудняет количественное



сопоставление расчетных и экспериментальных данных.

Зависимости на рис. 2.24 получены для параметра $a = 10$ нм, что соот-

Рис. 2.24. Зависимость относительного предела текучести композита от объемного содержания наполнителя:

1 – без учета межфазного слоя; 2 – с учетом межфазного слоя (пояснения см. в тексте)

Рис. 2.25. Зависимость относительного предела текучести композита от среднего радиуса включений:

$$1 - E_l = E_f; \nu_l = \nu_f; 2 - E_l = 2E_m; \nu_l = \nu_m$$

ветствует максимально допустимому значению фрактальной размерности поверхности включений $d_f = 2.98$. С увеличением среднего радиуса включений a фрактальная размерность d_f уменьшается. Уменьшаются также

толщина межфазного слоя l и степень его влияния на эффективные свойства композита. Естественно, толщина межфазного слоя определяется не только степенью развитости поверхности частиц наполнителя, однако учет дополнительных факторов является предметом отдельного исследования.

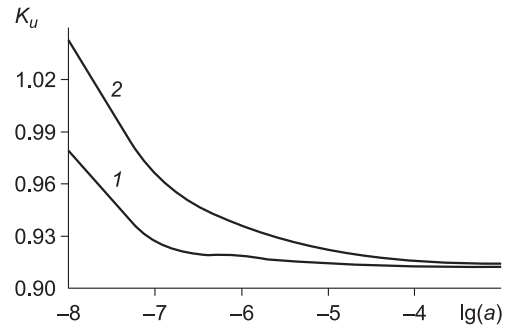
Расчетная зависимость относительного предела текучести от радиуса включений представлена на рис. 2.25. При изменении радиуса a от 10 нм до 100 мкм увеличение параметра a приводит к снижению предела текучести композита. В данном диапазоне значение коэффициента концентрации K_u зависит от упругих характеристик межфазного слоя. Так как при выводе расчетных зависимостей было принято допущение об отсутствии пластических деформаций в межфазном слое, «ужесточение межфазного слоя» композита вызовет снижение расчетного предела текучести.

Таким образом, показано, что приемлемая точность прогнозирования эффективных свойств полимера, наполненного жесткими частицами при $c_f < 0.5$, обеспечивается при использовании трехфазной модели структуры композита. Привлечение процедуры «пошагового» наполнения расширяет интервал изменения объемной доли включений, в котором полидисперсная модель дает приемлемые оценки упругих характеристик композита, до $c_f = 0.3$. Предложенная модификация трехфазной модели позволяет учесть влияние упругого межфазного слоя на эффективные упругие характеристики. Межфазный слой, образующийся в наполненных полимерах, в интервале значений среднего радиуса частиц наполнителя $10 \text{ нм} < a < 100 \text{ мкм}$, оказывает существенное влияние на жесткость композита. Это выражается в увеличении эффективного модуля Юнга композита при уменьшении размера частиц наполнителя a , в особенности частиц наномасштабного уровня.

Благодаря учету упругодеформируемого межфазного слоя при определении поля напряжений в окрестности включения на основе четырехфазной модели удается получить уточненную оценку предела текучести исследуемого композита. Общий вид полученной в рамках разработанного подхода расчетной зависимости относительного предела текучести от объемной доли наполнителя качественно соответствует известным экспериментальным результатам для наполненных композитов.

2.7. Микромеханическая модель и анализ деформирования композитов, наполненных короткими волокнами

В настоящее время при производстве композитных материалов широко используются дисперсные наполнители с частицами в виде коротких волокон, «таблеток», игл, нанотрубок и др. Из-за сложной формы межфазной границы указан-



ных армирующих элементов использование описанной выше четырехфазной модели, основанной на точном решении уравнений теории упругости, не представляется возможным. При анализе механических свойств композитов, содержащих армирующие элементы подобной конфигурации, далее применяется расчетная методика, основанная на модели Мори – Танака [2.49]. В рамках этой модели для двухкомпонентного композита, образованного матрицей и изолированными частями наполнителя, записывается следующее уравнение:

$$\mathbf{C}_k = \mathbf{C}_m + \varphi \left[(\mathbf{C}_f - \mathbf{C}_m)^{-1} + (1-c)\mathbf{S}\mathbf{C}_m^{-1} \right]^{-1}. \quad (2.62)$$

Здесь \mathbf{C}_m , \mathbf{C}_f , \mathbf{C}_k – тензоры (6×6) модулей упругости материалов матрицы, наполнителя и композита соответственно; c – объемная доля наполнителя; \mathbf{S} – тензор Эшелби [2.50] для материала матрицы. Компоненты тензора \mathbf{S} зависят от коэффициента Пуассона матричного материала ν_m и геометрических параметров частиц наполнителя. В дальнейшем рассматриваются композиты, хаотически армированные короткими волокнами, конфигурацию которых можно моделировать эллипсоидами вращения с полуосями $a_1 = b$, $a_2 = a_3 = a \leq b$. Для описания формы частиц введем параметр анизотрии χ , равный отношению длины меньшей полуоси к длине большей и изменяющийся от 0 (сплошные бесконечные волокна) до 1 (сферические частицы). После выполнения математических преобразований [2.50] можно получить следующие соотношения для компонент тензора Эшелби:

$$\begin{aligned} S_{11} &= QZ_{11} + HZ_1, & S_{22} &= Q\chi^2 Z_{22} + HZ_2, & S_{33} &= Q\chi^2 Z_{33} + HZ_3, \\ S_{12} &= Q\chi^2 Z_{12} - HZ_1, & S_{13} &= Q\chi^2 Z_{13} - HZ_1, & S_{23} &= Q\chi^2 Z_{23} - HZ_2, \\ S_{21} &= QZ_{12} - HZ_2, & S_{31} &= QZ_{13} - HZ_3, & S_{32} &= Q\chi^2 Z_{23} - HZ_3, \\ S_{44} &= 2Q\chi^2 Z_{23} + H(Z_2 + Z_3), & S_{55} &= Q(1 + \chi^2)Z_{13} + H(Z_1 + Z_3), \\ S_{66} &= Q(1 + \chi^2)Z_{12} + H(Z_1 + Z_2). \end{aligned} \quad (2.63)$$

Остальные компоненты тензоров Эшелби равны нулю. В выражениях (2.63) для краткости записи введены обозначения:

$$\begin{aligned} Z_2 &= \frac{2\pi}{\sqrt{(1-\chi^2)^3}} \left[\sqrt{1-\chi^2} - \chi^2 \operatorname{arccosh} \left(\frac{1}{\chi} \right) \right], & Z_1 &= 4\pi - 2Z_2, & Z_3 &= Z_2, \\ Z_{11} &= \frac{1}{1-\chi^2} \left(Z_1 - \frac{4\pi\chi^2}{3} \right), & Z_{12} &= \frac{2\pi}{3} - \frac{Z_{11}}{2}, & Z_{22} &= \frac{\pi}{\chi^2} - \frac{3Z_{12}}{4}, \\ Z_{13} &= Z_{12}, & Z_{23} &= \frac{Z_{22}}{3}, & Z_{33} &= Z_{22}, & Q &= \frac{3}{8\pi(1-\nu_m)}, & H &= \frac{1-2\nu_m}{8\pi(1-\nu_m)}. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Существующие технологии переработки композитных материалов изделий, армированных короткими волокнами, обуславливают различную степень хаотичности пространственной ориентации этих волокон. Не снижая общности разрабатываемой математической модели, будем в дальнейшем рассматривать только

квазиизотропные композиты, в которых волокна ориентированы по всем направлениям равномерно. Для того чтобы определить эффективные значения модуля сдвига G_k и объемного модуля K_k такого материала, первоначально требуется вычислить по формулам (37)–(39) компоненты тензора модулей упругости C_k направленно-армированного трансверсально-изотропного композита. После чего, используя известные соотношения теории упругости [2.20], осуществляется перерасчет компонент тензора C_k для системы координат, повернутой относительно исходной. Затем производится усреднение по всем возможным направлениям. В результате данного ориентационного усреднения для характеристик квазиизотропного материала можно получить следующие соотношения:

$$\begin{aligned} K_k &= \frac{1}{9} [C_{11} + 2(C_{22} + C_{23}) + 4C_{12}], \\ G_k &= \frac{1}{30} [2C_{11} + 7C_{22} - 5C_{23} - 4C_{12} + 12C_{66}]. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Здесь C_{ij} ($i, j = 1 \dots 6$) – компоненты тензора модулей упругости направленно-армированного композита. В выражении (2.65) использовано матричное представление тензора модулей упругости $C_{11} = C_{xxxx}$, $C_{12} = C_{xyxy}$, $C_{22} = C_{yyyy}$, $C_{23} = C_{yyzz}$, $C_{66} = 2C_{xyxy}$ (ось x соответствует направлению армирования). Зная величины G_k и K_k , по формулам (2.18) можно определить эффективный модуль Юнга E_k и коэффициент Пуассона ν_k исследуемого композита.

Для определения предела текучести материала, наполненного короткими волокнами, необходимо рассмотреть схему одноосного армирования. В рамках модели Мори – Танаки для указанного анизотропного композита вводится тензор концентраций деформации для каждой компоненты:

$$A_i = \frac{C_k - C_j}{[C_i - C_j] g_i}. \quad (2.66)$$

Здесь C_i – тензоры модулей упругости материала i -й компоненты; C_k – тензоры модулей упругости композита. Как было показано авторами в работе [2.51], для получения приемлемой расчетной оценки эффективного предела текучести параметр g в (2.66) следует выражать не через объемную долю соответствующей компоненты [2.49], а через характерный размер частиц наполнителя. Если принять, что текучесть начинается в матрице рассматриваемого композита, то $g_m = 1 - a$. Для частицы в виде эллипсоида вращения относительная длина a меньшей полуоси включения связана с объемной долей наполнителя следующим образом:

$$\frac{a^3}{a + \chi(1 - a)} = c. \quad (2.67)$$

Тогда тензор концентраций деформации для материала матрицы будет определяться соотношением

$$A_m = (C_f - C_m)^{-1} (C_f - C_k) \frac{1}{1 - a}. \quad (2.68)$$

Рассмотрим одноосное напряженное состояние одноосно армированного короткими волокнами композита. При этом задается ненулевая компонента σ_0

тензора макроскопических напряжений и угол θ между направлением армирования и осью, соответствующей ненулевой компоненте σ_0 . Затем осуществляется пересчет компонент тензора напряжения для системы координат, жестко связанной с частицей наполнителя

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 \cos^2 \theta, \quad \sigma_{zz} = \sigma_0 \sin^2 \theta, \quad \sigma_{xz} = \sigma_0 \sin \theta \cos \theta, \quad \sigma_{yy} = \sigma_{yz} = \sigma_{xy} = 0. \quad (2.69)$$

Здесь ось x соответствует направлению большей полуоси частицы наполнителя. При известном тензоре модулей упругости композита (2.62) вычисляется тензор макроскопических деформаций

$$\hat{\varepsilon}_k = \mathbf{C}_k^{-1} \hat{\sigma}_k. \quad (2.70)$$

Затем с учетом концентрации деформаций определяется тензор деформаций для материала матрицы

$$\hat{\varepsilon}_m = \mathbf{A}_m \hat{\varepsilon}_k. \quad (2.71)$$

Здесь тензор (6×6) \mathbf{A}_m вычисляется по формуле (2.68).

Из компонент тензора $\hat{\varepsilon}_m$ составляется выражение для интенсивности тензора деформаций в материале матрицы

$$\varepsilon_{mi} = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(\varepsilon_{mxx} - \varepsilon_{myy})^2 + (\varepsilon_{mxx} - \varepsilon_{mzz})^2 + (\varepsilon_{myy} - \varepsilon_{mzz})^2 + 6(\varepsilon_{mxx}^2 + \varepsilon_{myy}^2 + \varepsilon_{mzz}^2)}. \quad (2.72)$$

Затем для определения предела текучести композита необходимо вычислить значение осевого напряжения σ_0 , при котором интенсивность ε_{mi} совпадет с критической интенсивностью тензора деформаций материала матрицы ε_{mi}

$$\varepsilon_{mi} = \varepsilon_{mi} = \frac{\sigma_m^{cr}}{3G_m}. \quad (2.73)$$

Здесь σ_m^{cr} , G_m – предел текучести и модуль сдвига материала матрицы соответственно. В рамках разрабатываемой методики принято, что компоненты композита до момента начала текучести деформируются линейно-упруго. В этом случае предел текучести композита может быть найден из соотношения

$$\sigma_k^{cr} = \frac{\sigma_m^{cr}}{3G_m \varepsilon_{mi}^{(1)}}, \quad (2.74)$$

где $\varepsilon_{mi}^{(1)}$ – интенсивность тензора деформаций в материале матрицы, вычисленная по формулам (2.70)–(2.73) при макроскопическом осевом напряжении $\sigma_0 = 1$.

Для одноосно армированного композита предел текучести будет зависеть от направления нагружения. При хаотической ориентации частиц наполнителя за предел текучести принимается наименьшее из значений σ_k^{cr} , определенных для одноосно армированного композита, т.е. предел текучести выбирается по наиболее «опасной» ориентации частицы наполнителя.

В качестве примера рассмотрим политетрафторэтилен, хаотически армированный короткими углеродными волокнами [2.52]. Значения механических характеристик компонент заимствованы из работ [2.5, 2.52]: $G_f = 91.2$ ГПа; $K_f = 152$ ГПа; $G_m = 94.5$ МПа; $K_m = 4.7$ ГПа; $\varepsilon_{mi} = 3.3$ %. На рис. 2.26 результаты

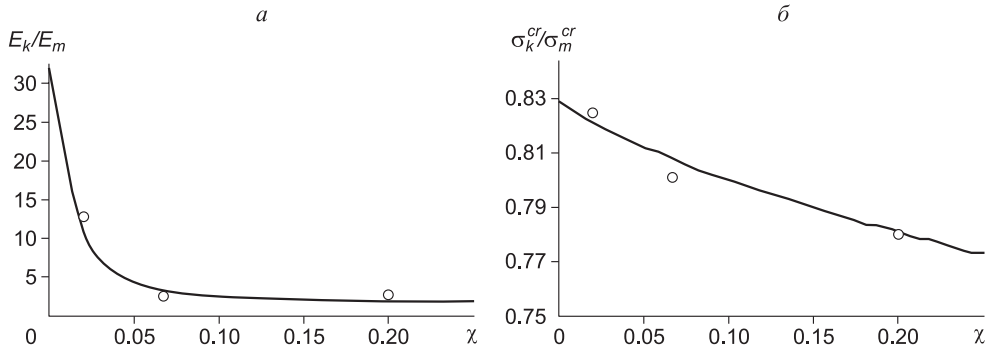


Рис. 2.26. Зависимость относительного модуля Юнга (а) и предела текучести (б) композита от параметра анизотрии коротких углеволокон при их объемном содержании $c = 0.21$. Кружками обозначены экспериментальные данные [2.53]

расчета сопоставляются с экспериментальными данными. Приведенные зависимости свидетельствуют о том, что разработанная методика обеспечивает приемлемые расчетные оценки механических параметров композита, наполненного короткими волокнами.

При использовании в уравнении (2.66) вместо параметра g_i объемной доли соответствующей компоненты $(1 - c)$ расчетные значения относительного предела текучести композита при изменении χ от 0 до 0.25 возрастают от 1.2 до 1.41. Следовательно, предлагаемый способ определения концентраций деформации (2.68) предпочтительнее традиционно используемого в рамках классической модели Мори – Танака.

Если материалы компонент композита являются вязкоупругими, связь компонент тензоров напряжения и деформации может быть описана физическим уравнением (2.1). При этом функции времени $G(t)$, $K(t)$ задаются соотношениями

$$G(t) = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i e^{-t/\tau_i^G}, \quad K(t) = K_\infty + \sum_{i=1}^n K_i e^{-t/\tau_i^K}. \quad (2.75)$$

Здесь G_∞ , K_∞ – длительный модуль сдвига и длительный объемный модуль материала соответственно; τ_i^G , τ_i^K – времена релаксации при сдвиговом и объемном деформировании соответственно.

Для определения эффективных вязкоупругих характеристик композита удобно использовать динамические комплексные модули, которые описывают напряженное состояние материала при гармоническом деформировании с частотой ω . При использовании рядов Прони в виде (2.75) по аналогии с (2.8) и (2.14) для динамического модуля сдвига G^* и динамического объемного модуля K^* можно получить следующие соотношения:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega), \quad K^*(\omega) = K'(\omega) + iK''(\omega),$$

$$G'(\omega) = G \left(1 - \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i^G}{1 + \omega^2 (\tau_i^G)^2} \right), \quad G''(\omega) = G \omega \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i^G \tau_i^G}{1 + \omega^2 (\tau_i^G)^2}, \quad (2.76)$$

$$K'(\omega) = K \left(1 - \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i^K}{1 + \omega^2 (\tau_i^K)^2} \right), \quad K''(\omega) = K \omega \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i^K \tau_i^K}{1 + \omega^2 (\tau_i^K)^2}.$$

В последних равенствах введены обозначения

$$G = G_\infty + \sum_{i=1}^n G_i, \quad \delta_i^G = \frac{G_i}{G}, \quad K = K_\infty + \sum_{i=1}^n K_i, \quad \delta_i^K = \frac{K_i}{K}. \quad (2.77)$$

Здесь G , K – мгновенный модуль сдвига и мгновенный объемный модуль материала соответственно; δ_i^G , δ_i^K – безразмерные параметры релаксации при сдвиге и объемном деформировании соответственно.

При использовании динамических модулей (2.76) компоненты тензора C модулей упругости изотропного линейно вязкоупругого материала также будут являться комплексными функциями частоты деформирования

$$C_{11}^* = C_{22}^* = C_{33}^* = K^* + \frac{4}{3} G^*, \quad C_{12}^* = C_{13}^* = C_{23}^* = K^* - \frac{2}{3} G^*, \quad (2.78)$$

$$C_{44}^* = C_{55}^* = C_{66}^* = G^*.$$

Подставим функции (2.78) для материалов матрицы и наполнителя в уравнение (2.62). При определении компонент тензора Эшелби коэффициент Пуассона материала матрицы ν_m в выражениях (2.64) заменим комбинацией функций

$$\nu_m^* = \frac{3K_m^* - 2G_m^*}{6K_m^* + 2G_m^*}. \quad (2.79)$$

В результате выполнения математических преобразований с учетом равенств (2.65) получим расчетные зависимости комплексных динамических модулей G_k^* и K_k^* рассматриваемого композита от частоты деформирования ω . Явный вид данных функций здесь не приводится в силу их громоздкости. Вместе с тем для реализации практических расчетов целесообразно привести зависимости $G_k^*(\omega)$ и $K_k^*(\omega)$ к той же форме (2.76), что и для компонент композита.

Если при моделировании материала, наполненного анизотрическими частицами, не учитывать межфазный слой, можно предположить, что спектр времен релаксации композита образован наложением соответствующих спектров исходных компонент. Следовательно, ряд Прони (2.76) для рассматриваемого композита примет вид

$$G_k^*(\omega) = G_k'(\omega) + iG_k''(\omega), \quad K_k^*(\omega) = K_k'(\omega) + iK_k''(\omega),$$

$$G_k'(\omega) = G_k \left(1 - \sum_{i=1}^{n_k} \frac{\delta_{ik}^G}{1 + \omega^2 \tau_{ik}^2} \right), \quad G_k''(\omega) = G_k \omega \sum_{i=1}^{n_k} \frac{\delta_{ik}^G \tau_{ik}}{1 + \omega^2 \tau_{ik}^2}, \quad (2.80)$$

$$K_k'(\omega) = K_k \left(1 - \sum_{i=1}^{n_k} \frac{\delta_{ik}^K}{1 + \omega^2 \tau_{ik}^2} \right), \quad K_k''(\omega) = K_k \omega \sum_{i=1}^{n_k} \frac{\delta_{ik}^K \tau_{ik}}{1 + \omega^2 \tau_{ik}^2}.$$

В последних равенствах использованы обозначения

$$n_k = 2(n_m + n_f), \quad \tau_{ik} = \begin{cases} \tau_{im}^G, & i \leq n_m; \\ \tau_{(i-n_m)m}^K, & n_m < i \leq 2n_m; \\ \tau_{(i-2n_m)f}^G, & 2n_m < i \leq 2n_m + n_f; \\ \tau_{(i-2n_m-n_f)f}^K, & 2n_m + n_f < i \leq n_k. \end{cases} \quad (2.81)$$

Здесь n_k, n_m, n_f – число слагаемых в ряде Прони для композита, матрицы и наполнителя соответственно; $\tau_{ik}, \tau_{im}, \tau_{if}$ – время релаксации для композита, матрицы и наполнителя соответственно.

Мгновенные модули G_k, K_k в (2.80) определяются по уравнениям (2.62)–(2.65) при подстановке вместо комплексных функций частоты соответствующих мгновенных модулей упругости компонент. При известных мгновенных модулях G_k, K_k безразмерные параметры $\delta_{ik}^G, \delta_{ik}^K$ определяются методом наименьших квадратов исходя из условия наиболее точного соответствия рядов Прони (2.80) расчетным зависимостям $G_k^*(\omega)$ и $K_k^*(\omega)$.

Для апробации изложенной методики расчета эффективных вязкоупругих параметров рассмотрим ПТФЭ, наполненный сферическими частицами ($\chi = 1$) СВМПЭ при объемном содержании $c = 0.33$. Для данных полимеров можно пренебречь объемной ползучестью по сравнению со сдвиговой [2.5]. Тогда $\delta_{im}^K = \delta_{if}^K = 0$.

Рассматривая только один релаксационный процесс в полимере, примем, что $n_m = n_f = 1$. Значения вязкоупругих характеристик материала матрицы при температуре $T = 20$ °С установлены по данным табл. 2.8. Для материала наполнителя соответствующие значения заимствованы из монографии [2.12]: $K_f = 5.1$ ГПа; $G_f = 182$ МПа; $\delta_f = 0.21$; $\tau_f = 2$ мс. В результате выполнения расчетов установлено: $K_k = 4.91$ ГПа; $G_k = 103$ МПа; $\delta_{1k}^G = 0.36$; $\delta_{2k}^G = 0.19$; $\delta_{1k}^K = 0.02$; $\delta_{2k}^K = 0.006$. Максимальная погрешность при использовании аппроксимации рядами Прони (2.80) для композита составила 8.5 %.

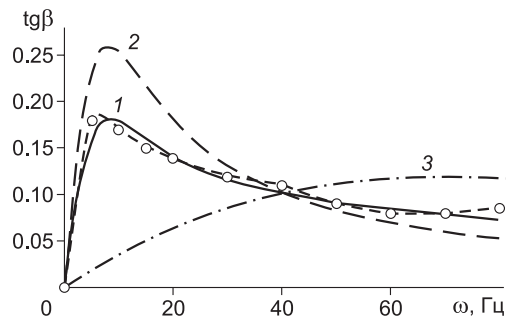
На рис. 2.27 представлены спектры тангенса угла механических потерь при одноосном напряженном состоянии композита и его компонент.

Можно отметить, что разработанная расчетная методика позволяет адекватно описывать вязкоупругое деформирование композита. Относительное среднеквадратическое отклонение расчетных значений от экспериментальных в рассматриваемом диапазоне частот составило 5.6 %.

Одной из основных целей использования армирующих наполните-

Рис. 2.27. Зависимость тангенса угла механических потерь от частоты деформирования при одноосном напряженном состоянии:

1 – композит, 2 – ПТФЭ, 3 – СВМПЭ. Кругами обозначены экспериментальные данные [2.12]



лей является обеспечение требуемой жесткости элементов конструкций. Модули упругости материала наполнителя (стекло, сталь, углерод и т.п.) значительно (на два порядка и более) превышают значения соответствующих характеристик матрицы, причем влияние релаксационных процессов в наполнителе на эффективные характеристики композита пренебрежимо мало по сравнению с соответствующим влиянием реономных свойств полимерной матрицы. Таким образом, для большинства исследуемых композитов материал наполнителя можно принять как линейно-упругий.

В качестве примера возьмем наполненный короткими углеродными волокнами политетрафторэтилен [2.53, 2.54]. Полный комплекс вязкоупругих характеристик ПТФЭ представлен в табл. 2.8. Материал наполнителя рассматривается как линейно-упругий с модулем Юнга $E_f = 228$ ГПа и коэффициентом Пуассона $\nu_f = 0.25$.

На рис. 2.28 представлены расчетные зависимости тангенса угла механических потерь и абсолютного значения динамического модуля Юнга ПТФЭ от частоты деформирования в окрестности низкочастотного (соответствующего большому времени релаксации) максимума $\text{tg } \beta$.

Очевидно, что увеличение объемной доли дисперсного (сферические частицы) наполнителя приводит к увеличению модуля упругости, но практически не оказывает влияния на уровень гистерезисных потерь. Кривые 1 и 2 на рис. 2.28, *a* достаточно близки. Снижение параметра анизотропии χ (удлинение волокон) сопровождается не только существенным повышением модуля упругости, но и снижением амплитудных значений $\text{tg } \beta$. Однако значение частоты, соответствующей амплитуде тангенса угла механических потерь, не изменяется, что подтверждает правомерность использования гипотезы о «наложении» спектров времен релаксации компонент композита. Согласно данной гипотезе, для рассматриваемого композита значения времен релаксации при любой объемной доле наполнителя будут совпадать с соответствующими значениями для матричного ПТФЭ. Справедливость этого утверждения для дисперсно-армированных полимерных композитов подтверждается многочисленными исследованиями [2.55, 2.56].

Прогнозирование уровня звукового давления композитных зубчатых передач. Изложенная выше методика расчетного определения вязкоупругих характеристик полимерных композитных материалов может быть использована

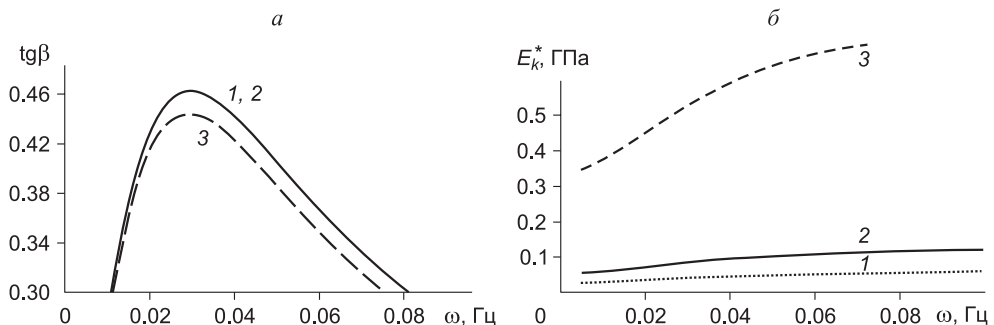


Рис. 2.28. Зависимость тангенса угла механических потерь (*a*) и абсолютного значения модуля Юнга (*b*) от частоты деформирования:

1 – чистый ПТФЭ; 2 – композит при $c = 0.03$ и $\chi = 1$; 3 – композит при $c = 0.03$ и $\chi = 0.03$

для прогнозирования технических показателей элементов конструкций и деталей машин, работающих в условиях циклического нагружения. В частности, в передачах и трансмиссиях полимерные композитные материалы чаще используются при изготовлении зубчатых колес [2.57]. Механические характеристики композита определяют ту часть общего уровня шума при работе механизма, которая обусловлена контактными и изгибными вибрациями зуба. Известно [2.58], что эффективная жесткость зубчатого зацепления C прямо пропорциональна модулю Юнга E материала зубчатого колеса:

$$C = \frac{1}{\xi} E b_z . \quad (2.82)$$

Здесь b_z – ширина зубчатого колеса; ξ – безразмерный коэффициент перемещений [2.58], определяемый относительным расстоянием от точки приложения нагрузки до основания зуба. В работе [2.57] приведены графические зависимости, позволяющие определить коэффициент ξ при известном числе зубьев колеса.

В соответствии с правилом, сформулированным и обоснованным в работе [2.59], для учета реономных свойств материала в одномассовой динамической модели зубчатой передачи [2.58] зависящие от частоты деформирования коэффициенты жесткости k_c и вязкого сопротивления α_c следует вычислять по формуле

$$k_c(\omega) = \frac{b_z}{\xi} E'(\omega), \quad \alpha_c(\omega) = \frac{b_z E''(\omega)}{\xi \omega} . \quad (2.83)$$

Здесь $E'(\omega)$, $E''(\omega)$ действительная и мнимая компоненты комплексного динамического модуля Юнга материала соответственно.

В качестве примера рассматривается однопарное зацепление при жесткости передачи в фазе зацепления, не зависящей от времени.

Для определения массы материальной точки в этой модели составим динамическое уравнение для одного из колес [2.58] зубчатой передачи относительно «дополнительного» угла поворота φ шестерни, обусловленного деформативностью зуба:

$$J_1 \ddot{\varphi}_1 + \alpha_c R_1 \dot{x} + k_c R_1 x = \Sigma M_o . \quad (2.84)$$

Здесь J_1 , R_1 , φ_1 – осевой момент инерции, радиус основной окружности и угол поворота шестерни 1 соответственно; x – суммарное для шестерен в зацеплении максимальное упругое смещение точек зуба. В правой части равенства (2.84) указана сумма моментов сил, действующих на колесо относительно оси вращения. В дальнейшем ведущее колесо (шестерню) обозначим как 1, а сопряженное с ним ведомое колесо как 2.

Радиусы основных окружностей колес определяются соотношениями $R_i = \frac{1}{2} \mu_z z_i$, ($i = 1, 2$). Здесь μ_z – модуль зацепления; z_i – количество зубьев в i -ом колесе. Угол φ_1 в уравнении (2.84) можно представить в виде суммы

$$\varphi_1 = \omega_1 t + \Delta \varphi_1 = \omega_1 t + \frac{x}{R_1} .$$

Здесь ω_1 – угловая скорость шестерни.

После ряда математических преобразований уравнение (2.84) примет вид

$$\frac{J_1}{R_1^2} \ddot{x} + \alpha_c \dot{x} + k_c x = F(t). \quad (2.85)$$

Здесь $F(t)$ – функция силового возбуждения колебаний. Из последнего уравнения следует, что масса колеса 1 в динамической модели (приведенная масса) определяется соотношением

$$m_1^* = \frac{J_1}{R_1^2} = m_1 \left(\frac{i_1}{R_1} \right)^2, \quad (2.86)$$

где m_1, i_1 – масса и радиус инерции соответственно.

Приведенная масса передачи связана с величинами m_1^* и m_2^* следующим образом:

$$m^* = \frac{m_1^* m_2^*}{m_1^* + m_2^*}. \quad (2.87)$$

Силовое воздействие $F(t)$, определяющее деформации зуба, имеет импульсный характер. Период T_z данного воздействия, называемый также периодом зубцовой частоты [2.58], связан с угловой скоростью шестерни ω_1 :

$$T_z = \frac{2\pi}{\omega_1 z_1}. \quad (2.88)$$

При действии импульса силы $F(t)$ системе придается «дополнительная» (избыточная) скорость v_u , значение которой определяется соотношением [2.24]

$$v_u = \omega_2 \rho_2 \sqrt{2 \frac{\Delta t_0 + x_0}{\rho^*}}. \quad (2.89)$$

Здесь $\rho^* = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2}$ – приведенный радиус кривизны профиля в точке контакта; ρ_1, ρ_2 – радиусы кривизны профиля зубьев шестерни и колеса соответственно; Δt_0 – разность основных шагов зацепляющихся зубьев (погрешность шага); x_0 – максимальное упругое смещение точек зуба в момент приложения импульса силы. Радиусы кривизны профиля при контакте в вершине однопарного зацепления определяются соотношениями

$$\rho_i = \frac{\mu_z}{2} \sqrt{(z_i + 2)^2 - (z_i \cos \alpha_z)^2}, \quad (i = 1, 2).$$

Здесь α_z – угол зацепления.

Для описания вибраций, обусловленных периодическим импульсным воздействием, используем метод, изложенный, в частности, в работе [2.60]. В промежутке времени между импульсами система совершает свободные колебания, описываемые дифференциальным уравнением вида

$$m^* \ddot{x} + \alpha_c (\omega_c) \dot{x} + k_c (\omega_c) x = 0. \quad (2.90)$$

Здесь приведенная масса m^* определяется соотношением (2.87) с учетом (2.86), а функции частоты $\alpha_c(\omega)$ и $k_c(\omega)$ – равенствами (2.83). Аргументом функций $\alpha_c(\omega)$ и $k_c(\omega)$ в уравнении (2.83) является круговая частота свободных колебаний ω_c , которая определяется как решение нелинейного уравнения

$$\omega_c = \sqrt{\frac{k_c(\omega_c)}{m^*} - \left(\frac{\alpha_c(\omega_c)}{2m^*}\right)^2}. \quad (2.91)$$

Решение дифференциального уравнения (2.90) при начальных условиях $x(0) = x_0$, $\dot{x}(0) = v_0$ имеет вид

$$x(t) = e^{-nt} \left[\frac{1}{\omega_c} (v_0 + nx_0) \sin(\omega_c t) + x_0 \cos(\omega_c t) \right]. \quad (2.92)$$

Здесь введено обозначение

$$n = \frac{\alpha_c(\omega_c)}{2m^*}. \quad (2.93)$$

В момент времени $t = T_z$ на систему действует импульс силы. При этом смещение x и скорость v принимают значения

$$x_T = x(T_z), \quad v_T = \dot{x}(T_z) + v_u.$$

Вследствие периодичности рассматриваемого движения величины x_T и v_T должны совпадать с начальными x_0 и v_0 . Таким образом, можно составить два уравнения:

$$x_0 = e^{-nT_z} \left(\frac{v_0 + nx_0}{\omega_c} \sin(\omega_c T_z) + x_0 \cos(\omega_c T_z) \right); \quad (2.94)$$

$$v_0 = e^{-nT_z} \left(v_0 \cos(\omega_c T_z) - \frac{1}{\omega_c} (nv_0 + n^2 x_0 + \omega_c^2 x_0) \sin(\omega_c T_z) \right) + v_u.$$

Разрешим данную систему уравнений относительно начальных условий

$$x_0 = \frac{v_u}{\omega_c} \frac{e^{nT_z} \sin(\omega_c T_z)}{(e^{nT_z} - \cos(\omega_c T_z))^2 + \sin^2(\omega_c T_z)}, \quad (2.95)$$

$$v_0 = \frac{v_u}{\omega_c} \frac{e^{nT_z} (\omega_c e^{nT_z} - \omega_c \cos(\omega_c T_z) - n \sin(\omega_c T_z))}{(e^{nT_z} - \cos(\omega_c T_z))^2 + \sin^2(\omega_c T_z)}. \quad (2.96)$$

С учетом равенства (2.89) соотношение (2.95) представляет собой нелинейное уравнение для смещения x_0 в момент приложения импульса. Зная данное смещение, из уравнения (2.96) найдем скорость v_0 .

Таким образом определяются все параметры в функции (2.92), описывающей колебания одномассовой модели. Для получения расчетной оценки уровня

звукового давления D [2.61] требуется знать амплитудное значение скорости колебания. В данном случае

$$v_{\max} = \sqrt{v_0^2 + \frac{(nv_0 + n^2x_0 + \omega_c^2x_0)^2}{\omega_c^2}}. \quad (2.97)$$

Исходными в описанной расчетной методике являются следующие параметры:

1) компоненты комплексного динамического модуля Юнга материала ($E'(\omega)$, $E''(\omega)$);

2) массы (m), радиусы инерции (i) и количество зубьев (z) шестерни и колеса, находящихся в зацеплении;

3) ширина зубчатого венца b_z , модуль зацепления μ_z , погрешность шага Δt_0 и угол зацепления α_z ;

4) угловая скорость шестерни ω_1 .

Основным параметром, определяемым в рамках разработанной методики, является амплитудное значение скорости деформационных колебаний зубьев v_{\max} . Данная величина используется для расчета уровня звукового давления [2.61]:

$$D = 20 \lg \left(\frac{p}{p_0} \right) = 20 \lg \left(\frac{\rho_a c_a}{p_0} v_{\max} \right). \quad (2.98)$$

Здесь p – звуковое давление; $p_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ Па – пороговое давление; $\rho_a = 1.23$ кг/м³ – плотность воздуха при 20 °С; $c_a = 343$ м/с – скорость звука в воздухе при 20 °С; v_{\max} – амплитуда виброскорости.

В качестве примера использования разработанной методики рассмотрим прямозубую передачу, работающую в условиях однопарного зацепления, параметры которой взяты из работы [2.62] и приведены в табл. 2.14.

Колеса передачи изготовлены из полимерного материала, дисперсно-армированного короткими углеродными волокнами. Будем рассматривать два варианта композитного материала: 1 – матричным материалом является политетрафторэтилен, 2 – полиэтилентерефталат. Значения вязкоупругих характеристик указанных полимеров приведены в параграфе 2.1.2. Эффективные динамические модули композитных материалов рассчитываются по методикой, изложенной в параграфе 2.2.3.

После определения функций $E'(\omega)$ и $E''(\omega)$ на основании данных табл. 2.14 вычисляются радиусы основных окружностей зубчатых колес $R_1 = 38.25$ мм, $R_2 = 85.5$ мм и приведенная масса передачи $m^* = 0.6$ кг. Используя графические зависимости из работы [2.57], для $z_1 = 17$ и $z_2 = 38$ при однопарном зацеплении определяется коэффициент изгибного перемещения в вершине зуба $\xi = 12.3$. Затем решается нелинейное уравнение (2.91) с учетом (2.83) и определяется круго-

Таблица 2.14

Параметры зубчатой передачи

Деталь	z	m , кг	i , мм	μ_z , мм	b_z , мм	Δt_0 , мкм	α_z , град
Шестерня	17	1.22	29.4	4.5	30	20	23
Колесо	38	6.1	65.7				

вая частота свободных колебаний ω_c , которая зависит от состава композитного материала зуба.

Зная частоту свободных колебаний, вычисляют параметр n (2.93). Решая нелинейное уравнение (2.95) с учетом (2.89), определяют смещение x_0 в момент контакта зубьев. Затем вычисляется соответствующая скорость v_0 (2.96). Параметры x_0 и v_0 будут зависеть как от состава материала, так и от частоты вращения шестерни n_1 (c^{-1}):

$$n_1 = \frac{\omega_1}{2\pi}, \quad T_z = \frac{1}{n_1 z_1}.$$

Виброскорость v_{\max} , входящая в выражение (2.98) для уровня звукового давления, определяется по формуле (2.97).

На рис. 2.29 представлены зависимости приведенной к шестерне частоты свободных колебаний зубчатой передачи $n_1^{\text{рез}}$ от объемного содержания наполнителя и параметра анизотропии армирующих элементов (коротких волокон).

Величина $n_1^{\text{рез}}$ связана с круговой частотой ω_c соотношением $n_1^{\text{рез}} = \frac{\omega_c}{2\pi z_1}$.

Можно отметить, что частота $n_1^{\text{рез}}$ практически линейно возрастает с увеличением содержания наполнителя. При хаотическом армировании длинными волокнами ($\chi \rightarrow 0$) частота свободных колебаний рассматриваемой системы значительно выше, чем при наполнении сферическими частицами ($\chi = 1$). С ростом параметра χ от 0 до 0.2 частота $n_1^{\text{рез}}$ резко (в 3 раза) уменьшается. Дальнейшее увеличение параметра анизотропии частиц наполнителя не сопровождается заметным изменением частоты свободных колебаний.

Расчетные спектры уровня звукового давления зубчатой передачи (рис. 2.30) свидетельствуют о том, что рассматриваемая система имеет множество резонансных частот, кратных приведенной частоте свободных колебаний ($n_1^{\text{рез}}$, $n_1^{\text{рез}}/2$, $n_1^{\text{рез}}/3 \dots$). Повышение доли наполнителя сопровождается как увеличением частоты $n_1^{\text{рез}}$, так и возрастанием резонансных значений уровня D . Аналогичным образом изменяется спектр уровня звукового давления при уменьшении параметра анизотропии частиц наполнителя. Для более жесткого полимерного матричного материала (ПЭТФ) резонансные значения уровня звукового давления выше, а ширина резонансов меньше.

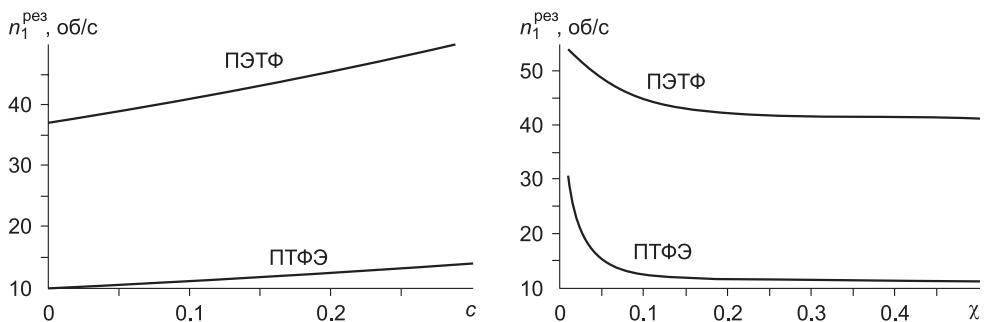


Рис. 2.29. Зависимость приведенной к ведущей шестерне частоты свободных колебаний зубчатой передачи от содержания наполнителя при $\chi = 1$ (а) и параметра анизотропии частиц наполнителя при $c = 0.1$ (б)

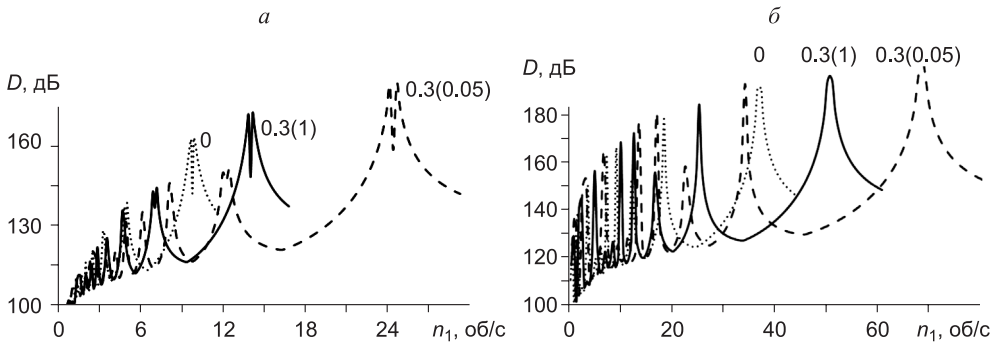


Рис. 2.30. Спектры уровня звукового давления зубчатой передачи при использовании в качестве матричного материала ПТФЭ (а) и ПЭТФ (б). Числа у кривых соответствуют объемному содержанию наполнителя, в скобках – значению параметра анизотропии χ

Характер полученных спектров уровня звукового давления соответствует экспериментально установленным особенностям процесса вибрации зубчатой передачи [2.63] – росту резонансных значений уровня D с увеличением соответствующих резонансных частот и наличию вблизи одной резонансной частоты нескольких максимумов уровня звукового давления.

Изложенная методика расчета позволяет оценить только ту часть уровня звукового давления, которая обусловлена контактным взаимодействием зубьев шестерен. Кроме того, в рамках данной методики не рассматривались параметрические колебания, связанные с изменением жесткости передачи в процессе зацепления.

2.8. Описание физически нелинейного деформирования дисперсно-наполненных композитов

Использование модели Мори – Танака позволяет не только получить расчетные оценки вязкоупругих и прочностных характеристик композита, но и описать физически нелинейное деформирование подобных материалов. Не снижая общности дальнейших рассуждений, для упрощения выкладок будем рассматривать композит, наполненный сферическими частицами. В этом случае компоненты тензора Эшелби в (2.62) определяются следующим образом:

$$S_{11} = S_{22} = S_{33} = \frac{7 - 5\nu_m}{15(1 - \nu_m)}, \quad S_{44} = S_{55} = S_{66} = \frac{2(4 - 5\nu_m)}{15(1 - \nu_m)}, \quad (2.98)$$

$$S_{12} = S_{13} = S_{21} = S_{23} = S_{31} = S_{32} = \frac{5\nu_m - 1}{15(1 - \nu_m)}.$$

Остальные компоненты данного тензора равны нулю.

При наполнении сферическими частицами композит является макроскопически изотропным материалом. В соответствии с уравнениями (2.62)–(2.65) для модулей упругости такого композита можно получить

$$G_k = G_m + \frac{cG_m(G_f - G_m)}{G_m + (1-c)(G_f - G_m)S_{66}}, \quad (2.99)$$

$$K_k = K_m + \frac{cK_m(K_f - K_m)}{K_m + (1-c)(K_f - K_m)(S_{11} + 2S_{12})}. \quad (2.100)$$

Здесь G_m, G_f, G_k – модули сдвига материалов матрицы, наполнителя и композита соответственно; K_m, K_f, K_k – объемные модули материалов матрицы, наполнителя и композита соответственно.

В рамках классической модели Мори – Танака определяются тензоры концентрации деформаций для включения \mathbf{A}_f и матрицы \mathbf{A}_m . При известном тензоре модулей упругости композита для тензоров \mathbf{A}_f и \mathbf{A}_m можно записать [2.49]

$$\mathbf{A}_f = (\mathbf{C}_f - \mathbf{C}_m)^{-1} (\mathbf{C}_k - \mathbf{C}_m) \frac{1}{c}, \quad \mathbf{A}_m = (\mathbf{C}_f - \mathbf{C}_m)^{-1} (\mathbf{C}_f - \mathbf{C}_k) \frac{1}{1-c}. \quad (2.101)$$

Определенные таким образом тензоры удовлетворяют равенству

$$c\mathbf{A}_f + (1-c)\mathbf{A}_m = \mathbf{I}. \quad (2.102)$$

Здесь \mathbf{I} – единичная матрица.

Известно, что классический вариант модели Мори – Танака не позволяет обеспечить приемлемую точность расчетных оценок предела текучести композита [2.64], что обусловлено усреднением параметров НДС по поверхности включения, которое осуществляется при вычислении тензора Эшелби. По этой причине для расчета концентрации деформаций наряду с соотношениями (2.85) будем применять альтернативный подход, основанный на использовании упрощенной модели Такаянаги [2.20] и ее модификаций [2.55, 2.65, 2.66]. Согласно данной модели при одноосном напряженном состоянии композита макроскопическая продольная деформация ε_{zk} , продольная деформация в наполнителе ε_{zf} и максимальная продольная деформация матрицы ε_{zm} связаны следующим образом:

$$g\varepsilon_{zf} + (1-g)\varepsilon_{zm} = \varepsilon_{zk},$$

или

$$g \frac{\varepsilon_{zf}}{\varepsilon_{zk}} + (1-g) \frac{\varepsilon_{zm}}{\varepsilon_{zk}} = 1. \quad (2.103)$$

Здесь $g = \phi^{1/3}$ – характерный размер частицы наполнителя.

Тогда по аналогии с используемым ранее выражением (2.66) предложим следующее альтернативное соотношение для тензоров концентрации деформаций:

$$\mathbf{A}_f^{al} = (\mathbf{C}_f - \mathbf{C}_m)^{-1} (\mathbf{C}_k - \mathbf{C}_m) \frac{1}{g}, \quad \mathbf{A}_m^{al} = (\mathbf{C}_f - \mathbf{C}_m)^{-1} (\mathbf{C}_f - \mathbf{C}_k) \frac{1}{1-g}. \quad (2.104)$$

Рассмотрим сдвиговое деформирование композита при заданном макроскопическом угле сдвига γ_k с учетом физической нелинейности компонент. Для

этого в выражении (2.99) заменим величины G_m , G_f , G_k соответствующими секущими модулями (2.22):

$$G_k^c(\gamma_k) = G_m^c(\gamma_m) + \frac{cG_m^c(\gamma_m)[G_f^c(\gamma_f) - G_m^c(\gamma_m)]}{G_m^c(\gamma_m) + (1-c)[G_f^c(\gamma_f) - G_m^c(\gamma_m)]S_{66}^c(\gamma_m)}. \quad (2.105)$$

Здесь γ_m , γ_f – углы сдвига в матрице и наполнителе соответственно. Функцию $S_{66}^c(\gamma_m)$ в (2.105) определим, подставив в (2.98) выражение (2.18) для коэффициента Пуассона:

$$S_{66}^c(\gamma_m) = \frac{2}{5} \left(1 - \frac{2G_m^c(\gamma_m)}{3K_m + 4G_m^c(\gamma_m)} \right). \quad (2.106)$$

Соотношения (2.105), (2.106) и (2.101) (или (2.104)) позволяют составить пошаговую процедуру для расчета макроскопического сдвигового напряжения τ_k при заданном угле γ_k . На каждом шаге данной процедуры осуществляются следующие действия:

1) по формуле (2.22) определяются секущие модули сдвига $G_m^c(\gamma_m)$, $G_f^c(\gamma_f)$ компонент композита. В качестве аргументов γ_m , γ_f задаются значения углов, соответствующие началу данного шага. Для первого шага процедуры принимается $\gamma_m = \gamma_f = \gamma_k = \tau_k = 0$;

2) согласно равенству (2.105) с учетом (2.106) вычисляется секущий модуль сдвига композита;

3) задается малое приращение макроскопического угла сдвига $\Delta\gamma_k$ и вычисляется соответствующее приращение макроскопического сдвигового напряжения $\Delta\tau_k$:

$$\Delta\tau_k = G_k^c(\gamma_k) \cdot \Delta\gamma_k; \quad (2.107)$$

4) при заданном приращении $\Delta\gamma_k$ вычисляются соответствующие приращения $\Delta\gamma_m$, $\Delta\gamma_f$ углов для компонент композита. Если тензоры концентрации деформаций определяется соотношениями (2.101), то

$$\begin{aligned} \Delta\gamma_f &= A_{f66} \Delta\gamma_k = \frac{G_k^c(\gamma_k) - G_m^c(\gamma_m)}{[G_f^c(\gamma_f) - G_m^c(\gamma_m)]c} \Delta\gamma_k, \\ \Delta\gamma_m &= A_{m66} \Delta\gamma_k = \frac{G_f^c(\gamma_f) - G_k^c(\gamma_k)}{[G_f^c(\gamma_f) - G_m^c(\gamma_m)](1-c)} \Delta\gamma_k. \end{aligned} \quad (2.108)$$

При использовании альтернативной формы (2.104)

$$\begin{aligned} \Delta\gamma_f &= A_{f66}^{al} \Delta\gamma_k = \frac{G_k^c(\gamma_k) - G_m^c(\gamma_m)}{[G_f^c(\gamma_f) - G_m^c(\gamma_m)]g} \Delta\gamma_k, \\ \Delta\gamma_m &= A_{m66}^{al} \Delta\gamma_k = \frac{G_f^c(\gamma_f) - G_k^c(\gamma_k)}{[G_f^c(\gamma_f) - G_m^c(\gamma_m)](1-g)} \Delta\gamma_k; \end{aligned} \quad (2.109)$$

5) определяются углы γ_m , γ_f , γ_k и напряжение τ для следующего шага процедуры:

$$\gamma_m \rightarrow \gamma_m + \Delta\gamma_m, \quad \gamma_f \rightarrow \gamma_f + \Delta\gamma_f, \quad \gamma_k \rightarrow \gamma_k + \Delta\gamma_k, \quad \tau_k \rightarrow \tau_k + \Delta\tau_k. \quad (2.110)$$

Описанная процедура позволяет установить расчетную зависимость макроскопического сдвигового напряжения τ_k от угла сдвига γ_k . Зная эту зависимость, можно определить функцию пластичности композита:

$$f_k \left(\frac{\gamma_k}{\sqrt{3}} \right) = \frac{\tau_k(\gamma_k)}{G_k \gamma_k}. \quad (2.111)$$

Здесь модуль G_k определяется равенством (2.105).

Зная модули G_k , K_k и функцию пластичности $f_k(\varepsilon_u)$, можно описать произвольное напряженно-деформированное состояние рассматриваемого композита. В частности, при одноосном напряженном состоянии зависимость осевого напряжения σ_{zk} от продольной деформации ε_{zk} задается уравнениями

$$\sigma_{zk} = 3G_k f_k(\varepsilon_u) \varepsilon_u, \quad \varepsilon_{zk} = \varepsilon_u \left[1 + \frac{G_k}{3K_k} f_k(\varepsilon_u) \right]. \quad (2.112)$$

Здесь интенсивность тензора деформации выступает в роли параметра.

Установленную таким образом функцию $\sigma_{zk}(\varepsilon_{zk})$ можно сопоставить с экспериментальной диаграммой растяжения (или сжатия) композита. На рис. 2.31 представлены диаграммы растяжения эпоксидной смолы, наполненной стеклянными частицами. В данном случае материал наполнителя рассматривался как линейно упругий с модулями $G_f = 28.51$ ГПа; $K_f = 39.66$ ГПа. Экспериментальная диаграмма на рис. 2.31 заимствована из работы [2.67]. Значения упругопластических характеристик материала матрицы приведены в табл. 2.11.

Видно, что разработанная математическая модель позволяет прогнозировать начальный модуль Юнга композита, но не обеспечивает адекватных расчетных оценок макроскопических напряжений, возникающих в композите на стадии пластического деформирования. При использовании выражений (2.109) для определения тензоров концентрации деформаций удается точнее, чем на основании формул (2.108), рассчитать значение макроскопической деформации, при которой в композите возникают зоны пластичности. Однако вид кривой деформирования в пластической области описывается соотношениями (2.109) приближенно.

Таким образом, предложенная расчетная методика нуждается в модификации с целью повышения точности

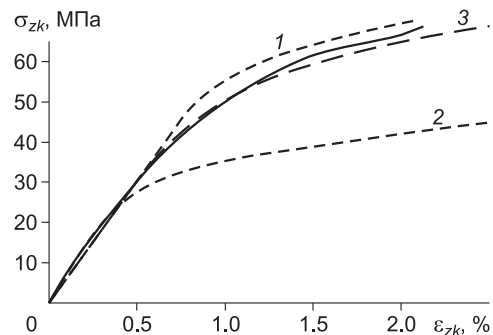


Рис. 2.31. Диаграммы растяжения композита на основе эпоксидной смолы, наполненной частицами стекла при объемной доле наполнителя $c = 0.24$.

Сплошная кривая – экспериментальные данные; пунктирные: 1 – соотношения (2.108); 2 – соотношения (2.109); 3 – соотношения (2.113)

расчета параметров НДС в условиях пластического течения. Для данной модификации используем принятое в модели Такаянаги [2.65, 2.66] допущение о независимости деформирования отдельных компонентов гетерогенного материала. Будем рассматривать композит как набор параллельно соединенных элементов с различными значениями параметра g , используемого в уравнениях (2.109). Тогда в результате выполнения описанной выше пошаговой процедуры устанавливается сдвиговое напряжение $\tau_k^e(\gamma_k, g)$, которое зависит от деформации γ_k и параметра g .

Для вычисления общего макроскопического сдвигового напряжения необходимо осуществить усреднение по параметру

$$\tau_k(\gamma_k) = \frac{1}{g_{\max}} \int_0^{g_{\max}} \tau_k^e(\gamma_k, x) dx. \quad (2.113)$$

Здесь $g_{\max} = \phi^{1/3}$. Приведенные на рис. 2.31 результаты свидетельствуют о правомерности использования предложенной модификации.

При прогнозировании прочности композита описанная процедура пошагового нагружения продолжается до тех пор, пока сдвиговое напряжение в одной из компонент композита не достигнет критического значения $\tau_i^{cr} = \frac{\sigma_{bi}}{\sqrt{3}}$. Здесь σ_{bi} – предел прочности соответствующей компоненты ($i = m, f$). Значения макроскопического сдвигового напряжения τ_k^{cr} и угла сдвига γ_k^{cr} , соответствующие началу разрушения одной из компонент (завершение процедуры пошагового сдвигового деформирования), позволяют определить предел прочности композита и продольную деформацию при разрыве:

$$\sigma_{bk} = \sqrt{3} \tau_k^{cr}, \quad \varepsilon_k = \frac{\gamma_k^{cr}}{2}. \quad (2.114)$$

Во втором равенстве (2.114) учитывается, что в области пластических деформаций коэффициент поперечной деформации материала близок к 0.5.

В табл. 2.15 представлено сопоставление результатов использования уравнений (2.105)–(2.114) с экспериментальными значениями величин σ_b и ε для СВМПЭ, наполненного частицами гидроксиапатита (ГА), используемого при эндопротезировании (особенности материалов медицинского назначения и примеры имплантатов на основе биосовместимых полимерных композитов описаны в гл. 4). В расчетах использованы упругопластические характеристики полимерных материалов, приведенные в параграфе 2.1. Значения пределов прочности 18.9 МПа для ПТФЭ и 32.5 МПа для СВМПЭ заимствованы из работ [2.5, 2.20]. Для перевода массовой доли μ в объемную c использовалось соотношение

$$c = \mu \frac{\rho_k}{\rho_f} = \frac{\rho_m \mu}{\rho_f (1 - \mu) + \rho_m \mu}.$$

Здесь ρ_m, ρ_f, ρ_k – плотность материала матрицы, наполнителя и композита соответственно. Плотность ПТФЭ принималась равной 2.13 г/см³, а плотность СВМПЭ – 0.93 г/см³. Характеристики гидроксиапатита: $G = 3759$ МПа; $K = 9804$ МПа; $\rho = 3.11$ г/см³.

Таблица 2.15

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений деформационно-прочностных характеристик композитов

μ , %	σ_B , МПа		ε , %	
	Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория
СВМПЭ + 0.5 % ГА (нано)	32.4 ± 0.9	30.1	481.9 ± 22.6	466.1
СВМПЭ + 20 % ГА (микро)	25.8 ± 0.9	25.2	433 ± 23.1	440.9
СВМПЭ + 10 % ПТФЭ	27.0 ± 1.2	27.5	428 ± 25.1	432.7
	$33.5 \pm 1.2^*$		$435 \pm 22.1^*$	
СВМПЭ + 10 % ПТФЭ + 0.5 % ГА (нано)	26.5 ± 0.8	25.2	423 ± 23.0	402.3
	$26.2 \pm 0.9^*$		$305 \pm 21.3^*$	
СВМПЭ + 10 % ПТФЭ + 20 % ГА (микро)	24.6 ± 0.8	23.8	400 ± 22.0	389.2
	$21.5 \pm 0.7^*$		$265.0 \pm 18.6^*$	

* При проведении механоактивации.

При анализе трехкомпонентного композита, содержащего СВМПЭ, ПТФЭ и ГА, использовалась методика «составной матрицы». Первоначально определялись характеристики полиэтилена, наполненного частицами ПТФЭ. Затем данные характеристики использовались для материала матрицы, наполненной частицами гидроксиапатита.

Данные табл. 2.15 свидетельствуют о том, что относительная погрешность теоретических оценок не превышает 15 %. Для большинства композитов расчетные значения лежат в пределах погрешности эксперимента. Заниженные оценки прочности материала, наполненного наноразмерными частицами, обусловлены отсутствием в модели (2.105)–(2.114) описания межфазного слоя. Для более детальной апробации расчетной методики с учетом названного фактора требуется получение большего объема экспериментальных данных.

Таким образом, разработана новая численная методика описания упруго-пластического деформирования дисперсно-наполненных композитов. Установлено, что использование классического варианта модели Мори – Танака позволяет прогнозировать эффективные модули упругости, но приводит к завышенным расчетным оценкам напряжений при наличии зон пластичности в композите. Показано, что предложенный в рамках разработанной методики способ определения тензоров концентрации деформаций обеспечивает более высокую точность расчета параметров НДС рассматриваемого гетерогенного материала при учете физической нелинейности компонент.

2.9. Модификация модели Такаянаги дисперсно-наполненных композитов

Определение упруго-прочностных характеристик композита, содержащего межфазный слой. Наиболее простая из известных методик расчета эффективных свойств композитов основана на модели Такаянаги [2.20]. Классический вариант данной модели позволяет учесть присутствие в композите межфазного слоя и описывает физически нелинейное деформирование композита [2.55]. Однако сделанные допущения приводят к заниженным значениям модулей упругости [2.68].

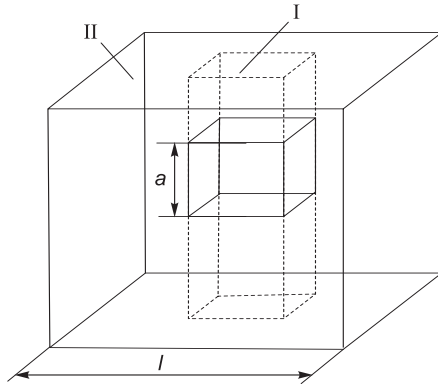


Рис. 2.32. Модель Такаянаги для двухкомпонентного композита

учены возможности предложенной модификации для описания деформирования композита с учетом межфазного слоя.

Модель Такаянаги двухкомпонентного композита, наполненного частицами, изображена на рис. 2.32. Она представляет собой куб с длиной ребра l , образованный матричным материалом и содержащий в центре куб с длиной ребра a ($a < l$). Внутренний куб образован материалом наполнителя.

Если принять $l = 1$, то размер a будет определяться объемной долей наполнителя c :

$$a = c^{1/3}. \quad (2.115)$$

При описании одноосного напряженного состояния композита выделяют два параллельно соединенных элемента I и II (рис. 2.32). Элемент I имеет площадь поперечного сечения $S_I = a^2$ и состоит из последовательно соединенных частицы наполнителя и фрагментов матрицы, расположенных непосредственно «над» и «под» включением. Элемент II имеет площадь поперечного сечения $S_{II} = 1 - a^2$ и образован материалом матрицы.

Рассматривая последовательное и параллельное соединение упругих элементов, можно получить следующие соотношения для эффективных значений модуля Юнга E_k и коэффициента Пуассона ν_k композита [2.55]:

$$E_k = (1 - a^2)E_m + a^2 \frac{E_m E_f}{E_f(1 - a) + E_m a}, \quad (2.116)$$

$$\nu_k = (1 - a)\nu_m + a \frac{(1 - a)\nu_m E_f + a\nu_f E_m}{(1 - a)E_f + aE_m}. \quad (2.117)$$

Здесь E_f , E_m – модуль Юнга материала наполнителя и матрицы соответственно; ν_f , ν_m – коэффициент Пуассона материала наполнителя и матрицы соответственно. Соотношения (2.116) и (2.117) представляют собой результат использования классического варианта модели Такаянаги. Если, аналогично работе [2.69], предположить выполнение условия однородности поперечной деформации по высоте элемента I, соотношения для эффективных упругих характеристик примут вид

$$E_k = (1 - a^2)E_m + a^2 \frac{E_m E_f}{(1 - a)E_f + aE_m - (1 - a)\mu_1 (v_m E_f - v_f E_m)}, \quad (2.118)$$

$$v_k = (1 - a)v_m + a \frac{E_f (v_m - k_1)}{(1 - a)E_f + aE_m - (1 - a)\mu_1 (v_m E_f - v_f E_m)}. \quad (2.119)$$

Здесь для краткости записи введен коэффициент

$$\mu_1 = \frac{a(v_m E_f - v_f E_m)}{aE_f + (1 - a)E_m}.$$

В работе [2.69] показано, что соотношение (2.118) обеспечивает более точную расчетную оценку модуля Юнга наполненного полимера, чем равенство (2.116). Вместе с тем для расчета эффективного коэффициента Пуассона следует использовать уравнение (2.117) вместо уравнения (2.119).

Как классическая, так и модифицированная модель Такаянаги подразумевают выделение в композите областей, в пределах которых напряжения и деформации распределены однородно. Данное допущение позволяет вывести аналитическое выражение для предела текучести моделируемого композита. В качестве критерия пластического течения примем достижение интенсивностью тензора напряжений σ_u в матрице предельного значения σ_m^{cr} , которое соответствует пределу текучести материала матрицы. При моделировании одноосного напряженного состояния значение интенсивности тензора напряжений σ_{uII} в элементе II ниже соответствующего значения σ_{uI} для фрагментов матрицы, входящих в элемент I. Следовательно, предел текучести композита можно определить как значение макроскопического осевого напряжения, при котором интенсивность σ_{uI} достигает предела текучести материала матрицы σ_m^{cr} . Тогда в рамках классической модели Такаянаги предел текучести σ_k^{cr} двухкомпонентного композита будет определяться соотношением

$$\sigma_k^{cr} = \frac{a^2 \sigma_m^{cr} E_k}{E_k - (1 - a^2) E_m}. \quad (2.120)$$

При использовании ранее предложенной модификации модели Такаянаги для предела текучести композита можно получить

$$\sigma_k^{cr} = \frac{a^2 \sigma_m^{cr} E_k}{\left[E_k - (1 - a^2) E_m \right] \sqrt{1 + \mu_1^2 - \mu_1}}. \quad (2.121)$$

В уравнении (2.120) модуль Юнга композита E_k определяется соотношением (2.116), а в уравнении (2.121) – соотношением (2.118).

Как было сказано ранее, взаимодействие между компонентами наполненного полимера приводит к тому, что свойства полимерной матрицы вблизи межфазной границы существенно отличаются от соответствующих характеристик блочного полимера. Для учета данного явления в модель Такаянаги вводится дополнительный слой, окружающий частицу наполнителя (рис. 2.33).

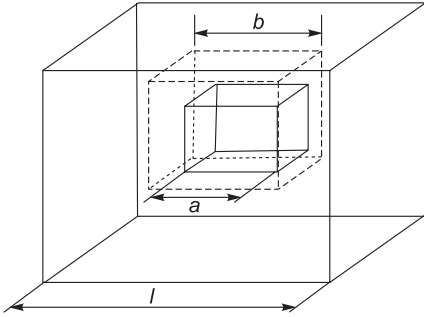


Рис. 2.33. Модель Такаянаги для композита, содержащего межфазный слой

Размеры этого слоя будем характеризовать коэффициентом q , равным отношению толщины межфазного слоя к половине размера a включения. Тогда длина ребра составного куба, образованного частицей наполнителя и межфазным слоем, будет определяться соотношением

$$b = a(1 + q). \quad (2.122)$$

При описании деформирования композитов, содержащих межфазный слой, часто используется методика «составного включения» [2.70]. В соответствии с данной методикой первоначально вычисляются эффективные модуль Юнга E_{fl} и коэффициент Пуассона ν_{fl} для включения, образованного частицей наполнителя (E_f, ν_f) и межфазным слоем. Затем определяются механические характеристики композита, в котором матрица (E_m, ν_m) наполнена этими включениями (E_{fl}, ν_{fl}). При использовании классического варианта модели Такаянаги реализация методики «составного включения» приводит к следующим соотношениям для эффективных упругих характеристик композита

$$\begin{aligned} E_{fl} &= (1 - a_{fl}^2)E_l + \frac{a_{fl}^2 E_f E_l}{(1 - a_{fl})E_f + a_{fl}E_l}, \quad E_k = (1 - b^2)E_m + \frac{b^2 E_{fl} E_m}{(1 - b)E_{fl} + bE_m}, \\ \nu_{fl} &= (1 - a_{fl})\nu_l + a_{fl} \frac{(1 - a_{fl})\nu_l E_f + a_{fl}\nu_f E_l}{(1 - a_{fl})E_f + a_{fl}E_l}, \\ \nu_k &= (1 - b)\nu_m + b \frac{(1 - b)\nu_m E_{fl} + b\nu_{fl} E_m}{(1 - b)E_{fl} + bE_m}. \end{aligned} \quad (2.123)$$

Здесь E_f, ν_f – модуль Юнга и коэффициент Пуассона материала межфазного слоя соответственно. В уравнениях (2.123) введено обозначение

$$a_{fl} = \frac{a}{b} = (1 + q)^{-1}.$$

При использовании модифицированной модели соотношения для модулей E_{fl} и E_k примут вид

$$\begin{aligned} E_{fl} &= (1 - a_{fl}^2)E_l + a_{fl}^2 E_l E_f \times \\ &\times \left[(1 - a_{fl})E_f + a_{fl}E_l - \frac{a_{fl}(1 - a_{fl})(\nu_l E_f - \nu_f E_l)^2}{a_{fl}E_f + (1 - a_{fl})E_l} \right]^{-1}, \end{aligned} \quad (2.124)$$

$$E_k = (1 - b^2) E_m + b^2 E_m E_{fl} \times \left[(1 - b) E_{fl} + b E_m - \frac{b(1 - b)(v_m E_{fl} - v_{fl} E_m)^2}{b E_{fl} + (1 - b) E_m} \right]^{-1}.$$

Уравнения для расчета коэффициентов Пуассона останутся те же, что и в классическом варианте модели (2.123), но в выражении для ν_k модуль Юнга E_{fl} следует определять по формулам (2.124).

В дальнейшем рассматриваются материалы, для которых предел текучести межфазного слоя существенно выше соответствующей характеристики для полимерной матрицы σ_m^{cr} . Для расчета предела текучести композита σ_k^{cr} , содержащего межфазный слой, как и в случае двухкомпонентного композита (рис. 2.33), достаточно приравнять интенсивность тензора напряжений во фрагментах матрицы, расположенных непосредственно «над» или «под» частицей наполнителя, к пределу текучести σ_m^{cr} . После выполнения необходимых математических преобразований записывается следующее выражение для величины σ_k^{cr} :

$$\sigma_k^{cr} = \frac{b^2 \sigma_m^{cr} E_k}{E_k - (1 - b^2) E_m}. \quad (2.125)$$

Соотношение (2.125) получено в рамках классической модели Такаянаги. В нем модуль E_k определяется уравнениями (2.123). При использовании модифицированной модели выражение для предела текучести композита, содержащего межфазный слой, примет вид

$$\sigma_k^{cr} = \frac{b^2 \sigma_m^{cr} E_k}{[E_k - (1 - b^2) E_m] \sqrt{1 + \mu_1^2 - \mu_1}}. \quad (2.126)$$

В последнем соотношении коэффициент μ_1 задается соотношением

$$\mu_1 = \frac{b(v_m E_{fl} - v_{fl} E_m)}{b E_{fl} + (1 - b) E_m}. \quad (2.127)$$

Модули E_{fl} и E_k в выражениях (2.126) и (2.127) определяются формулами (2.124).

Приходится признать [2.71], что использование в рамках модели Такаянаги методики «составного включения» приводит к искажению реального напряженно-деформированного состояния в межфазном слое. Это обуславливает снижение точности расчетных оценок эффективных свойств композита.

Для иллюстрации указанного недостатка методики «составного включения» рассмотрим композит, в котором значения упругих характеристик межфазного слоя совпадают с соответствующими значениями для матрицы $E_l = E_m$, $\nu_l = \nu_m$. Расчетные оценки эффективных упругих свойств такого композита, полученные на основе уравнений (2.123), должны совпадать с результатами использования соотношений (2.116) и (2.117) при любом значении коэффициента q . Однако расчеты показывают, что данное условие не выполняется.

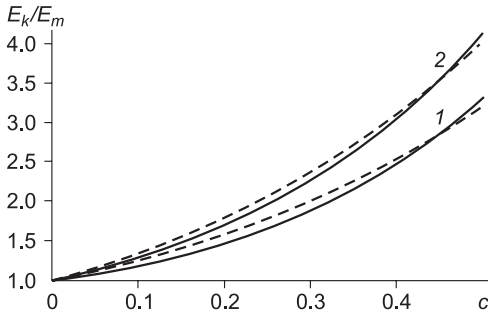


Рис. 2.34. Зависимость относительного модуля Юнга композита от объемной доли наполнителя:

1 – классический вариант модели Такаяяги (2.123); 2 – модифицированный вариант модели (2.124). Сплошные кривые – отсутствие межфазного слоя ($q = 0$); пунктирные – совпадение характеристик межфазного слоя и матрицы ($q = 0.3$)

На рис. 2.34 представлены расчетные зависимости относительного модуля Юнга двухкомпонентного композита от объемной доли наполнителя при следующих значениях исходных параметров: $E_f = 100E_m$; $v_m = 0.48$; $v_f = 0.3$. Можно отметить, что при совпадении значений упругих характеристик межфазного слоя и матрицы результаты использования методики «составного включения» не совпадают с оценками, полученными в рамках модели Такаяяги (как классической, так и модифицированной) для двухкомпонентного композита ($k = 0$). Данное обстоятельство свидетельствует о неправомерности использования указанной методики. Следовательно, при расчете эффективных свойств композита, содержащего межфазный слой, необходимо использовать трехкомпонентную модель (см. рис. 2.33).

При описании одноосного напряженного состояния композита выделим в модели три параллельно соединенных элемента. Элемент I площадью поперечного сечения $S_I = a^2$ состоит из последовательно соединенных частицы наполнителя (высоты a), межфазного слоя (высоты $b - a$) и фрагментов матрицы (высоты $1 - b$). Элемент II имеет площадь поперечного сечения $S_{II} = b^2 - a^2$ и состоит из последовательно соединенных межфазного слоя (высоты b) и фрагментов матрицы (высоты $1 - b$). Элемент III имеет площадь поперечного сечения $S_{III} = 1 - b^2$ и образован материалом матрицы. Использование совокупности описанных элементов будем в дальнейшем называть «трехэлементной» расчетной методикой. Данная методика схематично изображена на рис. 2.35.

Рассматривая последовательное и параллельное соединение упругих элементов, получим соотношения для определения эффективных характеристик композита

$$E_k = a^2 E_1 + (b^2 - a^2) E_2 + (1 - b^2) E, \quad (2.128)$$

$$v_k = av_1 + (b - a)v_2 + (1 - b)v_m. \quad (2.129)$$

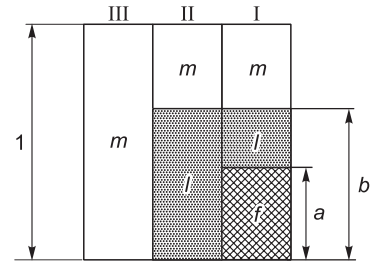
Здесь для краткости записи введены обозначения:

$$E_1 = \frac{E_f E_l E_m}{a E_l E_m + (b - a) E_f E_m + (1 - b) E_f E_l},$$

$$v_1 = \frac{av_f E_l E_m + (b - a)v_l E_f E_m + (1 - b)v_m E_f E_l}{a E_l E_m + (b - a) E_f E_m + (1 - b) E_f E_l},$$

$$E_2 = \frac{E_l E_m}{b E_m + (1 - b) E_l}, \quad v_2 = \frac{bv_l E_m + (1 - b)v_m E_l}{b E_m + (1 - b) E_l}.$$

Рис. 2.35. Схема «трехэлементной» методики описания одноосного напряженного состояния композита, содержащего межфазный слой



Как отмечено выше, предел текучести σ_k^{cr} рассматриваемого композита равен осевому макроскопическому напряжению, при котором интенсивность тензора напряжений во фрагменте матрицы, расположенном непосредственно «над» или «под» частицей наполнителя, достигнет значения σ_m^{cr} . В соответствии с данным условием использование трехэлементной методики (рис. 2.35) приводит к следующему соотношению для величины σ_k^{cr} :

$$\sigma_k^{cr} = \sigma_m^{cr} \frac{E_k}{E_1}. \quad (2.130)$$

Соотношения (2.128)–(2.130) получены в классической формулировке модели Такаянаги. Если при описании элементов I и II трехкомпонентной модели обеспечить однородность поперечной деформации по высоте элемента, то соотношения для эффективного модуля Юнга и предела текучести композита примут вид

$$E_k = (1 - b^2)E_m + a^2k_m^x + (b^2 - a^2)\gamma_m^x, \quad (2.131)$$

$$\sigma_k^{cr} = \frac{E_k \sigma_m^{cr}}{k_m^x \sqrt{1 + k_m^y (k_m^y - 1)}}. \quad (2.132)$$

Здесь для краткости записи введены обозначения:

$$\begin{aligned} k_m^x &= \frac{E_f E_m E_l}{(1 - b)E_f E_l (1 - \nu_m k_m^y) + (b - a)E_m E_f (1 - \nu_l k_l^y) + aE_m E_l (1 - \nu_f k_f^y)}, \\ \gamma_m^x &= \frac{E_m E_l}{(1 - b)E_l (1 - \nu_m \gamma_m^y) + bE_m (1 - \nu_l \gamma_l^y)}, \\ k_m^y &= \frac{(b - a)(E_l \nu_m - E_m \nu_l) + a(E_f \nu_m - E_m \nu_f)}{E_m (1 - b) + (b - a)E_l + aE_f}, \\ k_l^y &= \frac{E_l}{E_m} \left(k_m^y - \nu_m + \nu_l \frac{E_m}{E_l} \right), \quad k_f^y = \frac{E_f}{E_m} \left(k_m^y - \nu_m + \nu_f \frac{E_m}{E_f} \right), \\ \gamma_m^y &= \frac{b(E_l \nu_m - E_m \nu_l)}{(1 - b)E_m + bE_l}, \quad \gamma_l^y = \frac{E_l}{E_m} \left(\gamma_m^y - \nu_m + \nu_l \frac{E_m}{E_l} \right). \end{aligned} \quad (2.133)$$

На рис. 2.36 представлена расчетная зависимость относительного модуля Юнга композита, содержащего межфазный слой, от объемной доли наполнителя.

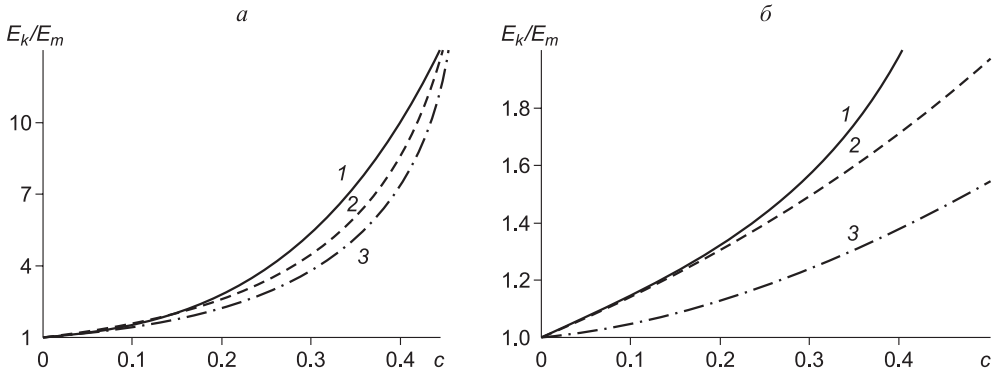


Рис. 2.36. Зависимость относительного модуля Юнга композита от объемной доли наполнителя для жесткого (а) и эластичного (б) межфазных слоев:

1 – четырехфазная модель; 2 – соотношения (2.131); 3 – соотношения (2.128)

При построении данных зависимостей выбраны следующие значения исходных параметров: $E_f = 100E_m$; $\nu_m = 0.48$; $\nu_f = 0.3$; $k = 0.3$. Для относительно жесткого межфазного слоя $E_l = 5E_m$; $\nu_l = 0.4$, а для эластичного – $E_l = 0.5E_m$; $\nu_l = 0.49$.

С целью обоснования выбора того или иного варианта модели Такаянаги сопоставим расчетные оценки с результатами использования более точной модели. Выше, в параграфе 2.6, описана четырехфазная модель композита, содержащего межфазный слой (рис. 2.22), в которой используются точные решения уравнений теории упругости для всех компонент. Следовательно, четырехфазная модель обеспечивает более точные, по сравнению с описанной выше расчетной методикой, оценки эффективных упругих характеристик E_k и ν_k . Зависимости на рис. 2.36 позволяют сделать вывод о том, что при выборе одного из рассмотренных вариантов модели Такаянаги предпочтение следует отдать модифицированной модели (2.131).

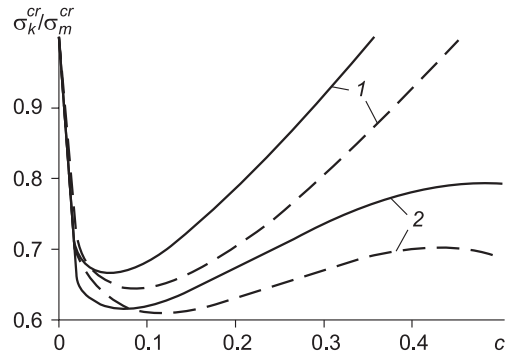
Получение достоверной оценки предела текучести в рамках четырехфазной модели осложняется существенной неоднородностью напряженно-деформированного состояния матрицы вблизи межфазной границы и необходимостью дополнительного обоснования способа задания величины σ_k^{cr} .

В связи с этим здесь не рассматривается точность расчетной оценки предела текучести композита, полученной на основе соотношений (2.130) или (2.132), а значит, за рамками настоящей работы остается и вопрос выбора соотношений (2.120) и (2.121). Можно показать (рис. 2.37), что при использовании методики «составного включения» (соотношения (2.125) или (2.126)) оценки предела текучести σ_k^{cr} оказываются ниже результатов, полученных в рамках более точной «трехкомпонентной» методики.

Зависимости на рис. 2.37 также позволяют отметить, что при малой (менее 8 %) объемной доле наполнителя значения предела текучести композита, рассчитанные на основе модифицированной модели Такаянаги, оказываются ниже соответствующих значений, полученных с использованием трехэлементной методики на основе классического варианта данной модели. При больших значениях c (более 8 %) методика «составного включения» на основе классической модели приводит к заниженным оценкам величины σ_k^{cr} . При построении диаграмм

Рис. 2.37. Зависимость относительного предела текучести композита, содержащего межфазный слой, от объемного содержания наполнителя. Сплошные кривые – модифицированная модель Такаянаги; пунктирные – классический вариант данной модели:

1 – трехэлементная методика; 2 – методика «составного включения»



на рис. 2.37 приняты следующие значения исходных параметров: $E_f = 100E_m$; $v_m = 0.48$; $v_f = 0.3$; $k = 0.3$; $E_l = 5E_m$; $v_l = 0.4$.

Таким образом, анализ результатов расчетов эффективных характеристик дисперсно-армированных композитов с учетом межфазного слоя показал неправомерность использования в рамках модели Такаянаги методики «составного» включения. Для анализа подобного композита необходимо рассматривать трехкомпонентную систему «наполнитель – межфазный слой – матрица» в целом. Предложенная модификация модели Такаянаги учитывает влияние межфазного слоя при определении эффективных механических характеристик (модуля Юнга, коэффициента Пуассона и предела текучести) исследуемого неоднородного материала.

Расчетно-экспериментальное определение термовязкоупругих характеристик межфазного слоя. Использование описанных выше моделей композита подразумевает характеризацию свойств и задание объемного содержания всех компонент композита. Вместе с тем механические свойства и толщина межфазного слоя определяются множеством факторов: химическим составом исходных компонент, особенностями внутренней структуры полимерной матрицы, площадью и фрактальной размерностью поверхности частиц наполнителя и др. Кроме того, на формирование межфазного слоя оказывают влияние параметры технологического режима получения композита. Необходимость комплексного учета указанных факторов делает задачу прогнозирования характеристик межфазного слоя весьма сложной и трудоемкой. В связи с этим возникает необходимость идентификации данных параметров по результатам доступных стандартных механических испытаний. Полученная при этом информация может быть использована в дальнейшем для создания и апробации соответствующих расчетных методик.

Подход, позволяющий при заданных эффективных свойствах композита определить упругие характеристики материала межфазного слоя, представлен в работе [2.70]. Однако в нем не учитывались вязкость компонент композита и зависимость свойств этих компонент от температуры. Кроме того, в работе [2.70] расчеты ограничивались одноосно-армированным материалом.

Представляется актуальной задача создания новой методики определения толщины и термовязкоупругих параметров межфазного слоя, формирующегося при дисперсном наполнении полимерной матрицы. Исходными параметрами являются механические характеристики и объемное содержание матрицы и наполнителя, а также эффективные характеристики композита.

В качестве примера материала полимерной матрицы композита будем рассматривать политетрафторэтилен. Как и ранее (см. параграф 2.1) не учитываются

пластические деформации, объемная ползучесть и зависимость объемного модуля от температуры. Согласно данным работы [2.5], для ПТФЭ значение независимого от частоты и температуры объемного модуля составляет $K_m = 4.7$ ГПа.

Термовязкоупругое деформирование ПТФЭ будем характеризовать комплексным динамическим модулем Юнга

$$E_m^*(\omega, T) = E'(\omega, T) + iE''(\omega, T). \quad (2.134)$$

Действительная и мнимая компоненты данного модуля являются функциями частоты деформирования и температуры. Эти зависимости описываются соотношениями (2.14) с учетом (2.11) и (2.12). Входящие в данные выражения характеристики политетрафторэтилена приведены в табл. 2.8. При известной функции $E_m^*(\omega, T)$ и объемном модуле K_m можно определить комплексный динамический коэффициент Пуассона материала матрицы

$$v_m^*(\omega, T) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_m^*(\omega, T)}{3K_m} \right). \quad (2.135)$$

Рассматривается полимер, дисперсно-наполненный сферическими частицами. Не снижая общности дальнейших выкладок, материал наполнителя будем считать линейно-упругим с модулем Юнга E_f и коэффициентом Пуассона v_f .

Характеристики материала межфазного слоя отличаются от соответствующих характеристик материала матрицы. В работах [2.55, 2.72] показано, что степень этого отличия характеризуется величиной смещения ΔT температурных зависимостей соответствующих упругих модулей полимерного материала. В частности, мгновенный модуль Юнга материала межфазного слоя E_l при температуре T будет равен мгновенному модулю Юнга материала матрицы при температуре $T + \Delta T$. Высказанное в работах [2.55, 2.72] предположение о том, что для характеристики механических свойств материала межфазного слоя при известных свойствах матрицы достаточно знать величину сдвига ΔT , будем далее для краткости называть гипотезой «температурного смещения». Согласно данной гипотезе комплексный динамический модуль сдвига $G_l^*(\omega, T)$ и объемный модуль K_l материала межфазного слоя определяются соотношениями

$$G_l^*(\omega, T) = G_m^*(\omega, T + \Delta T), \quad K_l = K_m.$$

Тогда в соответствии с (2.18) и (2.135) для модуля Юнга и коэффициента Пуассона материала межфазного слоя получим

$$v_l^*(\omega, T) = 0.5 \left(1 - \frac{E_m^*(\omega, T + \Delta T)}{3K_m} \right), \quad E_l^*(\omega, T) = E_m^*(\omega, T + \Delta T). \quad (2.136)$$

Толщину межфазного слоя будем определять безразмерным параметром $q = \frac{2h}{a}$. Предложенный подход к описанию межфазного слоя позволяет охарактеризовать его размеры и механические свойства только двумя независимыми от условий нагружения композита (скорости, температуры и др.) параметрами ΔT и q .

Для определения эффективных характеристик наполненного полимера используем описанную выше модифицированную модель Такаянаги, согласно ко-

торой эффективный модуль Юнга композита определяется соотношением (2.131), а эффективный коэффициент Пуассона – соотношением (2.129).

При описании термовязкоупругого деформирования в уравнениях (2.129), (2.131) упругие характеристики полимерных компонент (матрицы и межфазного слоя) следует заменить соответствующими комплексными динамическими величинами, зависящими от частоты деформирования ω и температуры T . Эти величины для материала матрицы определяются соотношениями (2.11), (2.12), (2.14) и (2.135), а для межфазного слоя – формулами (2.136). В результате подстановки получим расчетные зависимости комплексных динамических модулей композита от температуры и частоты деформирования.

При идентификации межфазного слоя в композите решается обратная задача, в которой известными являются эффективные механические свойства композита, а искомыми – характеристики межфазного слоя. Если при этом известны также свойства материала полимерной матрицы ($E_m(\omega, T)$, $\nu_m(\omega, T)$), упругие характеристики (E_f , ν_f) и объемная доля наполнителя, то неизвестными будут величины ΔT и q . Для их определения нет необходимости в получении полной информации о температурных и частотных зависимостях эффективных свойств композита. Достаточно экспериментально установить два значения физических параметров, характеризующих деформационное поведение рассматриваемого материала. В качестве таких параметров предлагается использовать длительный модуль упругости E_{k0} композита при заданной температуре T_0 и коэффициент поперечной деформации (коэффициент Пуассона) ν_{k0} после завершения процесса релаксации при той же температуре T_0 . Модуль E_{k0} определяется по диаграмме релаксации образца материала в условиях одноосного напряженного состояния. Для вычисления E_{k0} используется соотношение $E_{k0} = \frac{\sigma_{z0}}{\varepsilon_{z0}}$. Здесь ε_{z0} – задаваемая в эксперименте и постоянная во времени продольная деформация образца; σ_{z0} – осевое напряжение после завершения процесса релаксации, соответствующее переходу диаграммы релаксации на горизонтальную прямую. Коэффициент ν_{k0} определяется из тех же испытаний, что и модуль E_{k0} . Здесь $\nu_{k0} = -\frac{\varepsilon_{x0}}{\varepsilon_{z0}}$, ε_{x0} – экспериментально определяемая поперечная деформация образца после завершения процесса релаксации.

Изложенная методика идентификации параметров E_{k0} и ν_{k0} была реализована на машине для механических испытаний Instron 5567 (ИММС НАН Беларуси). Исследуемый композит представляет собой фторопласт-4, наполненный сферическими частицами меди при объемной доле наполнителя $c = 0.05$. Образцы выполнены в виде цилиндров высотой 27 мм и диаметром поперечного сечения 11.7 мм. В процессе испытания производилось сжатие образца на 1 мм ($\varepsilon_{z0} = 0.067$) со скоростью 60 мм/с с последующей выдержкой в условиях постоянного сжатия в течение 1 мин. При этом с шагом по времени 0.01 с регистрировалось сжимающее усилие. На рис. 2.38 представлена усредненная экспериментальная зависимость осевого напряжения от времени на стадии релаксации, полученные при температуре 21°C.

Можно отметить, что уже при $t > 10$ с экспериментальная диаграмма выходит на горизонтальную прямую, которая определяется значением напряжения $\sigma_{z0} = 92$ МПа. Следовательно, длительный модуль Юнга композита при температуре 294 К составляет $E_{k0} = 1.377$ ГПа. Для идентификации длительного модуля

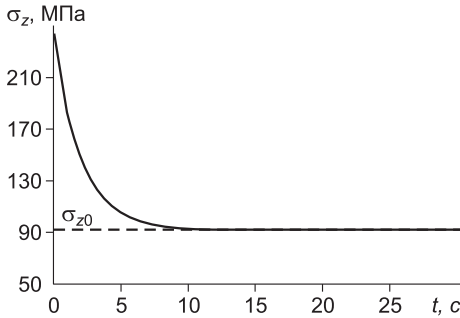


Рис. 2.38. Усредненная экспериментальная диаграмма релаксации композита при температуре 21 °С

Юнга было получено пять экспериментальных диаграмм релаксации. Средняя статистическая погрешность измерения осевого напряжения при этом составила 9,4 %. Коэффициент ν_{k0} определялся путем непосредственного измерения диаметра поперечного сечения образца в нагруженном состоянии через 20 с после начала процесса релаксации. Значение длительного коэффициента Пуассона композита составило $\nu_{k0} = 0.462$. Статистическая погрешность для данного параметра $\varepsilon_{st} = 12.1$ %.

Для определения свойств межфазного слоя ΔT и q при известных значениях E_{k0} и ν_{k0} используем соотношения (2.129) и (2.131) с учетом (2.122) и (2.133). Подставим в данные равенства экспериментально определенные значения E_{k0} и ν_{k0} , характеристики материала наполнителя E_f и ν_f , характеристики материала матрицы при температуре испытания $T_0 = 294$ К и нулевой частоте $\omega = 0$ $E_{m0} = E_m^*(0, T_0)$ и $\nu_{m0} = \nu_m^*(0, T_0)$. Затем заменим длительный коэффициент Пуассона материала межфазного слоя выражением

$$\nu_{l0} = 0.5 \left(1 - \frac{E_{l0}}{3K_m} \right). \quad (2.137)$$

В результате подстановок получим системы двух нелинейных уравнений для определения двух неизвестных E_{l0} и q . Явный вид этих уравнений здесь не приводится в силу их громоздкости. Численное решение системы двух нелинейных уравнений осуществлялось в программной среде MathCad. При известной температурной зависимости абсолютного значения модуля Юнга матрицы при нулевой частоте деформирования и известной величине E_{l0} , можно найти температурный сдвиг ΔT , как решение нелинейного уравнения

$$E_{l0} = E_l^a(0, T_u) = E_m^a(0, T_u + \Delta T). \quad (2.138)$$

Для реализации методики необходимо задать значения упругих констант материала наполнителя. Используя экспериментальные данные, приведенные в монографии [2.73], для материала наполнителя можно положить $E_f = 500$ ГПа; $\nu_f = 0.25$. В результате выполнения математических преобразований были получены следующие значения характеристик межфазного слоя: $\Delta T = 12$ К; $q = 1.68$.

Зная характеристики межфазного слоя ΔT и q , можно использовать соотношения (2.131) для определения комплексных динамических модулей исследуемого композита. На рис. 2.39 приведено сопоставление расчетных и экспериментальных температурных зависимостей тангенса угла механических потерь и абсолютного значения динамического модуля сдвига рассматриваемого композита.

В диапазоне температур $-100 \div 100$ °С среднее относительное отклонение ε_p составило 9.1 % для $\text{tg } \beta$ и 10.4 % для модуля сдвига. То, что погрешность про-

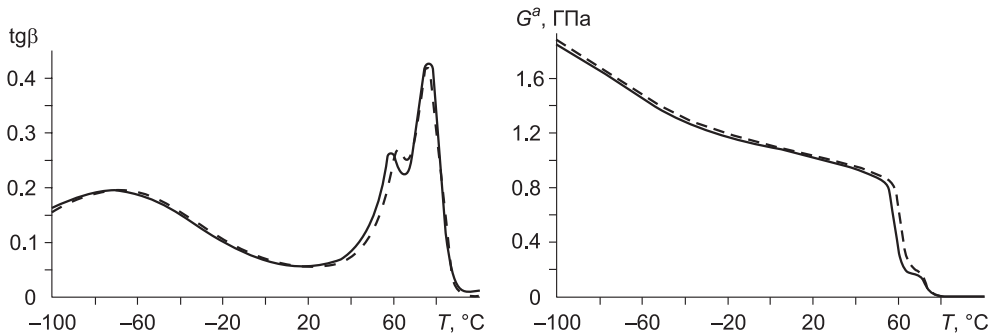


Рис. 2.39. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (а) и абсолютного значения модуля сдвига (б) для ПТФЭ, наполненного частицами меди.

Сплошные кривые – эксперимент; штриховые – расчетные зависимости

гноза эффективных характеристик композита не превышает погрешность аппроксимации температурных зависимостей свойств материала матрицы, свидетельствует о возможности использования изложенной методики для описания термовязкоупругого деформирования наполненных полимеров.

Таким образом, гипотеза «температурного смещения» позволяет вычислить деформационные и размерные характеристики межфазного слоя в наполненных полимерах по результатам механических испытаний композита. Для этого необходимо знать свойства и объемное содержание исходных компонент и экспериментально определить значения длительных (соответствующих завершению процесса релаксации) модуля Юнга и коэффициента Пуассона композита при произвольно выбранной постоянной температуре.

Расчетные оценки зависящих от температуры эффективных динамических модулей, полученные с учетом межфазного слоя, свойства которого определялись по разработанной методике, с приемлемой точностью соответствуют экспериментальным данным для ПТФЭ, наполненного сферическими частицами меди. Методика может быть использована для изучения влияния на толщину и механические характеристики межфазного слоя свойств исходных компонент, объемной доли наполнителя, температуры и других факторов.

Глава 3

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

3.1. Структура и свойства политетрафторэтилена

Политетрафторэтилен, известный как тефлон или фторопласт-4, является, по мнению многих материаловедов по комплексу присущих ему свойств лучшим полимером из тех, которые найдены в природе или созданы человеком. Химическая структура этого полимера, представляющая собой цепь из атомов углерода, «закованных» в оболочку из плотно упакованных атомов фтора, служит основанием для тех, кто называет политетрафторэтилен «алмазом в шкуре носорога».

Открытие ПТФЭ произошло совершенно случайно. История сохранила точную дату этого события, когда 6.04.1938 г. Рой Планкетт, работник известной американской фирмы «Дюпон», занимавшийся синтезом фторуглеродных соединений, в частности фреонов (хладонов), обратил внимание на странный белый порошок, возникший на стенках баллона с газообразным тетрафторэтиленом. Последнего в баллоне не оказалось, но масса баллона не изменилась. Вывод был сделан единственно правильный: произошла полимеризация газообразного мономера с образованием твердого полимера. Попытки растворить порошок в различных щелочах и кислотах оказались безрезультатными. Стало понятно, что получено нечто совершенно уникальное. Удивительные свойства ПТФЭ и легкость полимеризации (энергия раскрытия двойной связи тетрафторэтилена не более 168 кДж/моль, или 40 Ккал/моль) привели к тому, что уже в 1946 г. той же фирмой «Дюпон» было освоено опытно-промышленное производство ПТФЭ. Не имеющий природных аналогов материал получил первое товарное название «тефлон».

Исследования свойств ПТФЭ показали, что изделия из него достаточно успешно могут эксплуатироваться в любой среде, за исключением расплавов щелочных металлов, трехфтористого хлора и элементарного фтора. Материал обладает относительно высокой плотностью, прекрасными электроизоляционными и хорошими механическими показателями. Важно, что механическую прочность ПТФЭ сохраняет в диапазоне температур от -169 до $+250$ °С. В контексте парадигмы настоящей монографии необходимо отметить, что ПТФЭ обладает самым низким из всех известных сегодня полимерных материалов коэффициентом трения, который практически неизменен в вышеуказанном температурном диапазоне. Политетрафторэтилен гидрофобен, биологически инертен, его диэлектрические свойства высоки и достаточно стабильны до $+200$ °С, а химические – вплоть до $+300$ °С.

По разным источникам коэффициент трения ПТФЭ колеблется от 0.01 до 0.2, но чаще его значение составляет 0.04 и определяется в основном шероховатостью контртела, температурно-скоростными параметрами режима трения,

условиями возникновения и существования пленок переноса и, в некоторых случаях, так называемого третьего тела, а также качеством самого изделия из фторопласта-4.

Уже начальный опыт эксплуатации различных изделий и деталей машин, изготовленных из ПТФЭ, выявил и его существенные недостатки. Он имеет высокий и нелинейно изменяющийся с ростом температуры коэффициент теплового расширения $(8...21) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Существенным недостатком ПТФЭ как конструкционного материала является его хладотекучесть (крип), когда даже при небольшой нагрузке и температуре изделия из ПТФЭ деформируются, а после снятия нагрузки не полностью возвращаются к исходной форме. Кроме того, фторопласт-4 характеризуется малой теплопроводностью ($0,24 \text{ Вт (м}^2 \cdot \text{К)}$), покрытия из него имеют низкую адгезию к различным подложкам, в узлах трения ПТФЭ имеет низкое сопротивление абразивному изнашиванию. Для нивелирования отмеченных недостатков и максимально полного использования достоинств в исходный ПТФЭ вводят различные наполнители. В итоге появилась и продолжает расширяться гамма композитов различного назначения на основе ПТФЭ.

3.2. Композиты на основе политетрафторэтилена

Развитие техники на современном этапе выдвигает новые и все более высокие требования к механическим и триботехническим свойствам полимерных композиционных материалов, применяемых в узлах трения машин и других технических систем. В этой связи с целью повышения физико-механических характеристик широко используется структурное модифицирование полимерной матрицы путем введения наполнителей – модификаторов различной природы и морфологии – в виде волокон и частиц микро- и наноразмерного масштаба. Использование последних, обладающих более высокими значениями удельной поверхности и свободной поверхностной энергии, вызывает значительные структурные изменения полимерной матрицы на различных масштабных уровнях, что обеспечивает получение материалов с уникальными физико-механическими и триботехническими свойствами.

При получении наполненных материалов используют как механические, так и физико-химические принципы соединения компонентов. Наибольшее распространение получили три основные схемы создания наполненных материалов и изделий из них: смешением раствора полимера с частицами наполнителя с последующим удалением жидкой фазы и формированием полуфабриката либо готового изделия при заданных баротермических условиях; контактированием расплава полимера с частицами наполнителя с одновременной либо последующей гомогенизацией смеси и формированием заготовки или изделия в соответствии с избранной технологией; монолитизацией дисперсных компонентов путем их прессования или другим методом переработки, предусматривающим плавление одного либо обоих компонентов.

Необходимо упомянуть и о других способах создания наполненных материалов: введение наполнителя в полимер в процессе синтеза последнего либо его структурирования, вдавливание твердых нагретых частиц наполнителя в поверхностные слои термопластичного полимера; введение ферромагнитных частиц в расплав, раствор либо жидкий структурирующийся полимер под действием электромагнитного поля; использование центробежных сил (аэро- и гидродина-

мических) и различий наполнителя по удельному весу и форме для введения и распределения в полимере частиц наполнителя по заданному закону; вакуумно-термическая пропитка порошкообразного наполнителя полимером и др.

Присутствие в объеме полимера твердого наполнителя и взаимодействие полимера с его поверхностью изменяют подвижность макромолекул в граничном слое. Структура и свойства полимера в этом слое существенно отличаются от объемных. Поэтому наполненный полимерный материал принято рассматривать как трехкомпонентный, состоящий из наполнителя, граничных слоев полимера с измененными свойствами и полимера, обладающего свойствами ненаполненного.

Выбор компонента при получении наполненных материалов диктуется их эксплуатационным назначением. Для придания ферромагнитных свойств его наполняют порошками железа или железосодержащих сплавов, для снижения газо- и паропроницаемости – чешуйками алюминия, никеля, серебра и др. Порошки меди улучшают антифрикционные характеристики. Наполнение свинцом, кадмием и вольфрамом позволяет использовать материалы для защиты от высокоэнергетических излучений. Увеличение удельной поверхности порошкообразных частиц металлов обеспечивает получение высокопрочных материалов. Наполнение медью и серебром с частицами чешуйчатой формы приводит к резкому повышению электрической и тепловой проводимости.

Если рассматривать одно какое-либо эксплуатационное свойство наполненного материала, например прочность, то наполнители можно подразделить на инертные и активные (упрочняющие).

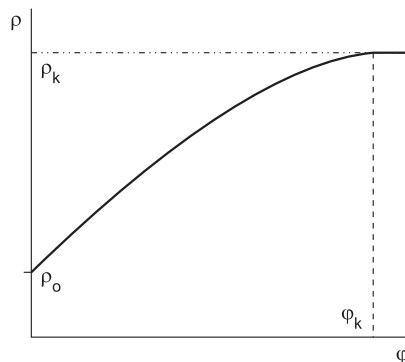
Основные требования к наполнителю – его высокая смачиваемость раствором либо расплавом полимера; стабильность свойств при хранении, сочетании с полимером и эксплуатации; способность распределяться в полимерной матрице по заданному закону.

Ограничение молекулярной подвижности в граничном с наполнителем слое приводит к повышению температур стеклования и текучести полимера, изменению релаксационных свойств полимера в целом. С увеличением степени наполнения полимеров с повышенной подвижностью макромолекул возрастают плотность и модуль упругости материала, а коэффициенты диффузии, проницаемости и термического расширения обычно уменьшаются. Наполнение жесткоцепных полимеров уменьшает плотность полимера в граничном слое, коэффициенты диффузии, проницаемости, термического расширения, влаго- и газопоглощения увеличиваются. Эти различия связаны с особенностями адсорбции на поверхности наполнителя макромолекул, обладающих отличающейся молекулярной подвижностью. Характер адсорбции макромолекул полимера и плотность их упаковки на поверхности наполнителя определяют степень смачиваемости последнего полимером. Чем выше смачиваемость, тем плотнее контакт компонентов и выше механические характеристики материала. Лучшее смачивание следует ожидать при более «дружной» адсорбции полимера наполнителем.

При наиболее совершенном контакте между полимерной основой и частицами наполнителя по всей поверхности их раздела, когда наполнитель прочнее полимера и оба компонента совместно воспринимают внешние (и внутренние) механические напряжения, обеспечивается эффект упрочнения материала.

С точки зрения статистической теории распределения дефектов внутри твердого тела упрочняющее действие наполнителя надо связывать с изменением условий развития микротрещин при разрушении наполненного композита.

Рис. 3.1. Обобщенная зависимость плотности композиционного материала (ρ) от степени наполнения (ϕ)



Развиваясь под действием разрушающего напряжения, микротрещина может «упереться» в частицу наполнителя, и для ее дальнейшего роста потребуется повышение напряжения. Процесс разрушения, следовательно, можно тормозить повышением концентрации наполнителя, увеличивая количество препятствий на пути развития трещин. В этой связи становится весьма перспективным применение высоконаполненных дисперсных материалов. Подобный материал представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из наполнителя и граничных слоев полимера. Процентное содержание наполнителя, при котором весь полимер переходит в граничные слои, можно определить по «выходу на насыщение» зависимости плотности материала от степени наполнения (рис. 3.1) либо расчетным способом.

Усложнение формы частиц наполнителя и увеличение объемного содержания в материале приводят к агрегированию частиц и разрывам в промежуточных слоях полимера вследствие непосредственного контакта частиц наполнителя между собой. В результате, например, вязкость материала может возрасти вплоть до полной потери текучести. Поэтому предельно возможное наполнение определяют из условий сохранения формуемости материала и наименьшей толщины граничного слоя. Оно может быть повышено изменением размеров частиц наполнителя либо расширением диапазона их полидисперсности.

При формировании упрочненных наполненных материалов необходимо стремиться к повышению адгезии между полимером и наполнителем. Однако при использовании жесткоцепных полимеров повышение адгезии допустимо лишь до определенного предела, поскольку оно сопровождается повышением жесткости системы, что приводит к снижению физико-механических характеристик материала из-за возрастания и «замораживания» в нем остаточных внутренних напряжений. При определенных условиях это приводит к образованию в материале микротрещин, снижению его прочности, повышению газопроницаемости и к другим нежелательным последствиям.

Разработаны и находят применение десятки марок наполненных материалов, предназначенных для изготовления деталей и узлов машин и механизмов различного функционального назначения. В течение последнего десятилетия выполнен значительный объем экспериментальных исследований влияния волокнистых и дисперсных наполнителей, включая наноразмерные, на структурно-фазовое состояние, морфологию и параметры надмолекулярной структуры политетрафторэтилена [3.1–3.9].

В композиционном материале, имеющем два компонента, всегда присутствует, как отмечено выше, граничный слой, разделяющий эти компоненты. В зависимости от свойств компонент и характера их взаимодействия влияние граничного слоя на свойства ПКМ может существенно различаться и быть весьма значительным. Одна из причин, по которой трудно значительно повысить одновременно такие свойства ПКМ, как модуль упругости, механическая прочность и

стойкость к росту трещин, обусловлена особенностями структуры и свойствами граничных областей.

В некоторых случаях прочность композиционного материала можно повысить путем равномерной передачи напряжений на волокна или другие частицы наполнителя, реальной только при формировании прочной адгезионной связи между компонентами. При этом следует иметь в виду, что площадь границы раздела очень велика. Например, 1 мм^3 композиционного материала, в котором объемное содержание волокон диаметром 7.5 мкм составляет 50% , имеет границу раздела площадью 6500 мм^2 .

Для успешного решения задачи повышения прочности ПКМ необходимо описать сложные механизмы явлений и процессов, протекающих на границе раздела компонентов. Очевидно, они обусловлены различными и часто противоположно действующими факторами. Поэтому целесообразно кратко проанализировать теории и гипотезы, с помощью которых пытаются выявить и обосновать эти механизмы. Данные теории основаны на предположении о том, что для обеспечения высокой прочности композиционных материалов необходима эффективная передача усилий на все компоненты материала: от волокна к волокну через границы раздела полимерная матрица – наполнитель. Предполагается, что при этом решающую роль играет один из следующих факторов: образование химических связей между наполнителем и матрицей, образование на поверхности наполнителя пластически деформируемых слоев или слоев с промежуточным значением модуля упругости. Зачастую все эти факторы действуют комплексно.

Теоретически возможно также образование адгезионной связи между полимерной матрицей и наполнителем за счет физической адсорбции. Поэтому большое внимание уделяется анализу процессов смачивания поверхности наполнителя жидким связующим. К сожалению, в реальных условиях поверхность наполнителей обычно покрыта монослоем адсорбированной воды или различных загрязнений, что затрудняет достижение полного смачивания. Считается, что улучшение смачивания поверхности наполнителя связующим является вторым по важности фактором, обеспечивающим хорошую связь между фазами в композиционных материалах. Так называемая теория стесненных слоев [3.4] постулирует, что передача усилия от низко модульной матрицы к высоко модульным волокнам может быть равномерной и эффективной, если между ними находится межфазный слой с промежуточным значением модуля упругости.

Экспериментально установлено, что частицы наполнителя могут изменять плотность упаковки макромолекул полимера и уменьшать их подвижность, а следовательно, изменять механические свойства на расстоянии до 150 нм от поверхности; эти представления являются весьма перспективными. Был также сделан вывод, что аппреты способны уплотнять структуру полимера у границы раздела, оставаясь химически связанными с поверхностью стекла [3.9].

Возможность образования граничного слоя в ПКМ на основе ПТФЭ с измельченным углеродным волокном без применения аппретирования волокон показана в работах [3.2, 3.3]. Установлено, что изменение теплофизических и механических свойств композиционного материала при введении наполнителя (теплоемкости, предела прочности при растяжении, модуля упругости) не подчиняется правилу аддитивности, т.е. не пропорционально концентрации компонентов, что косвенно свидетельствует о формировании промежуточных слоев, характеристики которых отличаются от соответствующих характеристик исходных ком-

понент. Наблюдаемое изменение свойств композиционных материалов связано также с изменением степени кристалличности и параметров надмолекулярной структуры ПТФЭ [3.2, 3.3].

3.2.1. Влияние вида и концентрации наполнителей на структуру и свойства ПТФЭ-композитов

Результаты комплексных исследований модифицированного политетрафторэтилена позволили выявить основные закономерности влияния отдельных (углеродное волокно) и комплексных (кокс плюс дисульфид молибдена и др.) наполнителей на надмолекулярную структуру и эксплуатационные свойства ПКМ. К настоящему времени наиболее глубоко изучены двухкомпонентные системы, содержащие измельченное углеродное волокно, а также трехкомпонентные системы.

В работах [3.10–3.13] исследовали политетрафторэтилен и композиционные материалы на его основе. В качестве наполнителей-модификаторов использовали углеродный наполнитель в виде углеродного волокна (УВ) марки «Урал Т-10» с длиной волокон от 50 до 500 мкм и ультрадисперсный скрытокристаллический графит (СКГ), полученный из природной графитовой руды, а также дисперсные металлические наполнители в виде порошка бронзы (Бр ОС15-5) с размерами частиц не более 71 мкм. Образцы для исследования структуры, механических и триботехнических свойств изготавливали по технологии холодного прессования порошкообразного политетрафторэтилена, смешанного с наполнителем, и последующего спекания при температуре 360 ± 3 °С.

Результаты рентгеноструктурных исследований модифицированного политетрафторэтилена свидетельствуют о различном характере влияния различных наполнителей на процесс кристаллизации полимерной матрицы. Установлено, что структурно-фазовое состояние полимерной матрицы зависит не только от типа наполнителей и его содержания в композите, но и от степени дисперсности частиц наполнителя. На рис. 3.2 показаны концентрационные зависимости степени кристалличности χ матрицы композитов трех систем: (ПТФЭ + УВ), (ПТФЭ + СКГ), (ПТФЭ + Бр ОС15-5).

Из рисунка следует, что зависимость степени кристалличности от концентрации углеродного наполнителя, в отличие от металлического, имеет немонотонный характер. Для углеродного волокна и ультрадисперсного скрытокристаллического графита характерно существование критических концентраций $C_{кр}$ в пределах 10–15 %.

Модифицирование политетрафторэтилена углеродным волокном уже в небольших количествах приводит к изменению степени кристалличности χ исходной матрицы. С увеличением содержания углеродного волокна до 10 мас.% степень кристалличности возрастает от 53 до 64 %. Дальнейшее увеличение концентрации углеродного волокна сопровождается уменьшением χ . Вид экспериментальной зависимости χ от C свидетельствует о сложном характере влияния углеродного волокна на процесс кристаллизации полимерной матрицы. Очевидным является тот факт, что изменение χ при содержании углеродного волокна до 10 мас.% связано с морфологическими изменениями в надмолекулярной структуре политетрафторэтилена. Этот факт подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований, в ходе которых установлено, в частности,

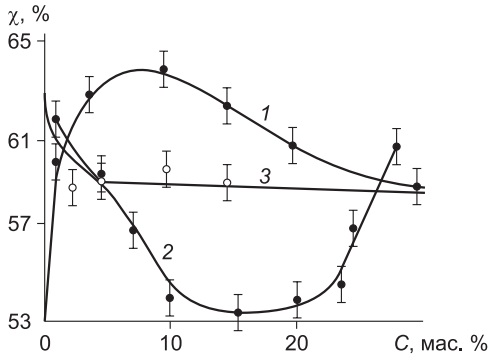


Рис. 3.2. Концентрационные зависимости степени кристалличности матрицы (ПТФЭ) в композитах с наполнителями:

1 – углеродное волокно; 2 – ультрадисперсный скрытокристаллический графит; 3 – порошок бронзы

увеличение среднего размера кристаллитов (до 20 %) в композитах по сравнению с кристаллитами в исходной матрице.

Повышение степени кристалличности с ростом содержания углеродного волокна, вероятно, связано с формированием на поверхности волокон столбчатых и кольцеобразных микросферолитов, характеризующихся более совершенной, а следовательно, и более плотной кристаллической структурой. При этом следует учесть, что повышение доли углеродного волокна сопровождается увеличением площади, активированной в процессе обработки поверхности волокон, на которой формируются искусственные зародыши кристаллизации. При увеличении доли наполнителя свыше 10 мас.% наступает «насыщение» матрицы волокном и проявляется подавляющее действие избыточной активированной поверхности волокна на процесс кристаллизации полимера. «Насыщение» матрицы углеродным волокном приводит к стерическим ограничениям молекулярной подвижности и, как следствие, уменьшению скорости и глубины кристаллизации.

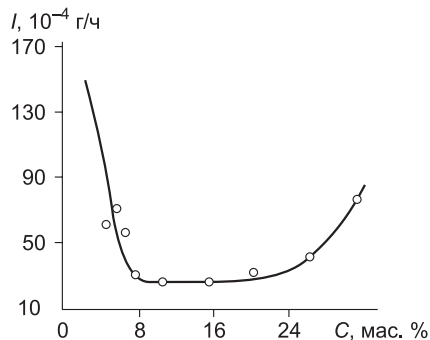
Влияние ультрадисперсного углеродного наполнителя (СКГ) на процесс кристаллизации иное по сравнению с углеродным волокном. В отличие от углеродного волокна, введение ультрадисперсного скрытокристаллического графита в полимерную матрицу до 10–15 мас.%, снижает степень кристалличности, а свыше 20 мас.% приводит к ее увеличению.

Механизм этого явления до конца не изучен. Тем не менее можно предположить, что одной из причин уменьшения степени кристалличности является развитая поверхность ультрадисперсного скрытокристаллического графита, существенно тормозящая микрореологические явления. Роль металлических наполнителей в структурных изменениях модельных композитов на основе политетрафторэтилена сводится к измельчению кристаллической фазы, в то время как степень кристалличности с изменением содержания наполнителя изменяется незначительно и определяется в первую очередь режимом термообработки заготовок. Предполагается, что незначительное изменение степени кристалличности политетрафторэтилена с изменением содержания порошка бронзы связано с постоянством концентрации зародышей из-за преобладания в порошке бронзы крупнодисперсных частиц и их слабой активности по причине плохого смачивания расплавом.

Характер полученных концентрационных зависимостей степени кристалличности ПТФЭ в полимерных композиционных материалах, содержащих углеродный наполнитель СКГ, указывает на их прямую связь с характеристиками механических свойств и износостойкости.

Концентрационная зависимость скорости изнашивания образцов с ультрадисперсным скрытокристаллическим графитом (рис. 3.3) имеет три характерных

Рис. 3.3. Концентрационная зависимость скорости изнашивания ПТФЭ, модифицированного ультрадисперсным СКГ. Кружками отмечены экспериментальные данные



участка. При концентрации СКГ 1–8 мас.% (первый участок) наблюдается резкое снижение скорости изнашивания относительно ненаполненного ПТФЭ. На втором участке в интервале концентраций 10–18 мас.% скорость изнашивания практически не изменяется. При концентрации 18–32 мас.% (третий участок) наблюдается увеличение скорости изнашивания в 3 раза. Коэффициент трения рассматриваемого композита в диапазоне малых значений C с увеличением концентрации СКГ также снижается, имея минимум при содержании ультрадисперсного скрытокристаллического графита 8 мас.%. При дальнейшем повышении концентрации он увеличивается на 30 % (от 0.13 до 0.17). Подобная корреляция между скоростью изнашивания и степенью кристалличности имеет место для образцов системы политетрафторэтилен – углеродное волокно.

Установлено, что процессы структурной перестройки продолжаются и в условиях фрикционного взаимодействия ПКМ с металлическим контртелом. Наблюдается текстурирование поверхностных слоев образцов модифицированного политетрафторэтилена, сопровождающееся повышением степени кристалличности на 7–8 %. С увеличением концентрации наполнителя степень текстурирования снижается вследствие усложнения фазового состава.

Для изучения совместного влияния дисперсных и волокнистых углеродных наполнителей проводили испытания образцов с различным содержанием наполнителей по плану факторного эксперимента. Были получены уравнения регрессии и проведены оптимизационные исследования методом «крутого восхождения». Установлено, что минимальная скорость изнашивания достигается при содержании 4–5 мас.% углеродного волокна и 7–8 мас.% ультрадисперсного скрытокристаллического графита.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при комбинированном модифицировании политетрафторэтилена правило аддитивности применительно к формированию надмолекулярной структуры не выполняется, а повышение механических характеристик и износостойкости связано, по-видимому, с эффектом самоорганизации аморфно-кристаллической структуры [3.10–3.12].

По результатам исследований предложена физическая модель структурного модифицирования политетрафторэтилена, включающая получение композита. На рис. 3.4 представлена подобная модель для случая структурно-активного наполнителя и фрикционного взаимодействия композита. Модель включает три уровня, определяющих специфику модифицирующего действия наполнителя: молекулярный уровень, надмолекулярный мезоуровень и макроуровень.

На молекулярном уровне учитываются межмолекулярное взаимодействие между цепями полимера (энергетический фактор), сегментальная подвижность (энтропийный фактор), кинетика кристаллизации, адгезионное взаимодействие между полимером-матрицей и частицами наполнителя, граничные слои. На вто-

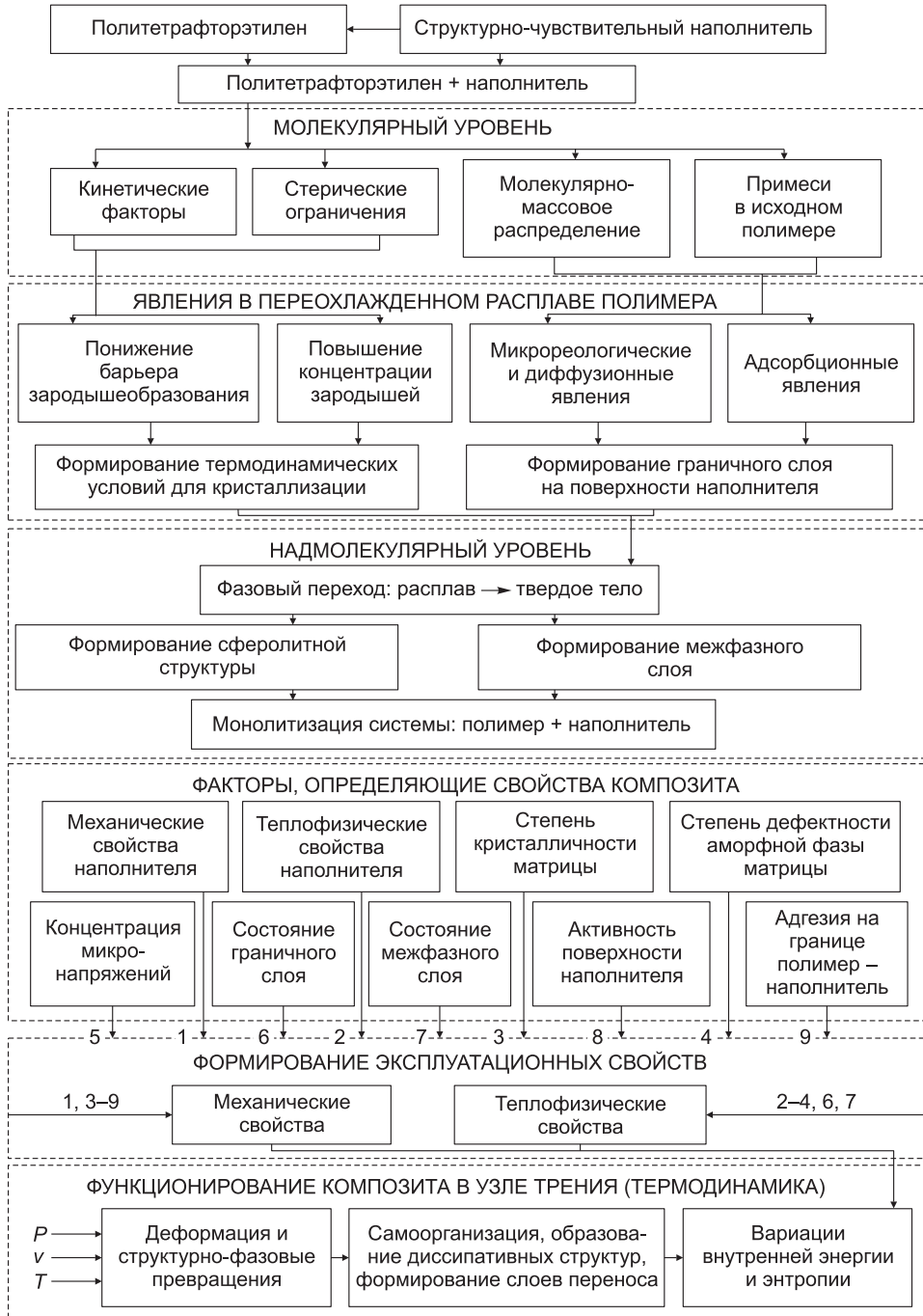


Рис. 3.4. Физическая модель процесса структурной модификации политетрафторэтилена

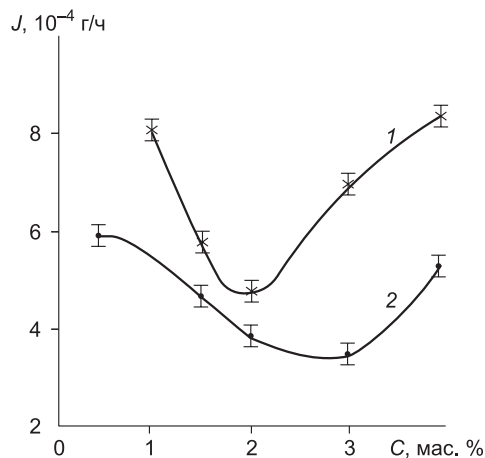
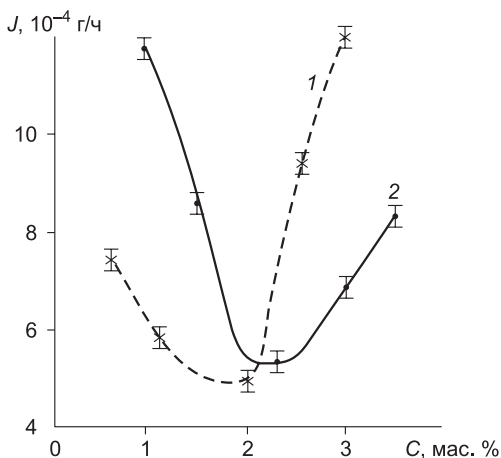
Рис. 3.5. Концентрационные зависимости скорости изнашивания ПКМ с наномодификаторами:

1 – модификатор УНТ; 2 – модификатор БС-120

ром уровне рассматривается структурно-фазовое состояние полимера: тип надмолекулярной структуры, степень кристалличности, размеры кристаллитов, наличие других фаз (например, межфазного аморфнокристаллического слоя). На макроуровне учитывается состояние матрицы в целом, включая плотность дефектов в виде микропор и микротрещин; объем, недоступный для аморфной и кристаллической составляющих (пустоты), а также деформационные и теплофизические свойства наполнителей, собственную структуру наполнителей; образующуюся в результате агрегирования частиц. Модель учитывает также деформации и структурно-фазовые превращения в процессе трения (образование диссипативных трибоструктур, самоорганизацию, текстурирование поверхностных слоев), приводящие к увеличению плотности внутренней энергии и удельной энтропии и, в конечном счете, изнашиванию композитов.

С целью дальнейшего изучения механизмов структурного модифицирования и повышения износостойкости ПКМ на основе ПТФЭ в Омском государственном техническом университете были разработаны и исследованы ПКМ с использованием наполнителей-модификаторов трех типов [3.1, 3.7, 3.10].

Первый модификатор содержал полидисперсный порошок скрытокристаллического графита марки ГЛС-3 с удельной геометрической поверхностью 20–25 м²/г и удельной адсорбционной поверхностью после обработки активными добавками 45–60 м²/г. Размеры частиц СКГ изменяются в широком интервале от ультрадисперсного (0.36 мкм) до крупнодисперсного (153 мкм).



Второй модификатор – многослойные углеродные нанотрубки марки Graphistrength™ (Arkema) диаметром 10–15 нм и длиной 1–10 мкм (УНТ).

Третий модификатор – наноразмерный порошок двуокиси кремния SiO₂ марки БС-120 (сажа белая) (ГОСТ 18307-78) с размером частиц 19–27 нм и удельной поверхностью 100–140 м²/г (БС).

Рис. 3.6. Концентрационные зависимости скорости изнашивания ПКМ с комплексными модификаторами:

1 – модификатор СКГ + УНТ; 2 – модификатор СКГ + БС-120. Концентрация СКГ – 8.0 мас.%

Эффективность модифицирования оценивали по результатам исследования механических и триботехнических свойств образцов ПКМ. Согласно технологии изготовления образцов ПКМ, наполнители-модификаторы подвергали механоактивации совместно с порошком ПТФЭ в течение 1–3 мин в высокоскоростном смесителе лопастного типа. Образцы ПКМ с наполнителями всех трех типов изготавливали методом холодного прессования с последующим свободным спеканием в печи при температуре 360 ± 3 °С.

Триботехнические свойства вышеназванных ПКМ изучались на трибометре и машине трения УМТ-2168, реализующих схему трения «палец-диск». В держатель образцов устанавливались одновременно три образца в виде цилиндрических пальцев диаметром 5 мм, которые рабочими торцами прижимались с заданным усилием к поверхности контртела – стального диска с шероховатостью рабочей поверхности $R_a \leq 0.32$ мкм. Комплект образцов испытывали в течение трех часов при скорости скольжения 1.2 м/с и при контактном давлении 2.6 МПа.

Исследование характеристик механических свойств ПКМ проводили на автоматизированной разрывной машине Zwick-Roell с определением предела прочности σ_b , модуля упругости E при растяжении и относительного удлинения ϵ при разрыве. Надмолекулярную структуру и морфологию модифицированного ПТФЭ исследовали методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JCM-5700 и дифрактометра ADVANCE.

Для ненаполненного ПТФЭ была получена средняя скорость изнашивания $788 \cdot 10^{-4}$ г/ч. Введение в матрицу СКГ обеспечивало значительное снижение скорости изнашивания. При концентрациях СКГ от 8 до 20 мас.% средняя скорость изнашивания $J = 26 \cdot 10^{-4}$ г/ч, т.е. в 30 раз меньше, чем у ненаполненного ПТФЭ.

Зависимости скорости изнашивания ПКМ от концентрации наномодификаторов (УНТ и БС-120) в диапазоне от 0.5 до 3.5 мас.% (рис. 3.5) имеют экстремальный характер с минимумом скорости изнашивания при концентрации модификаторов 2.0 мас.%.

С целью повышения эффективности структурного модифицирования были изготовлены и исследованы образцы ПКМ с комплексными наполнителями, которые при постоянной концентрации полидисперсного микроразмерного порошка СКГ, равной 8.0 мас.%, содержали по отдельности наноразмерные компоненты УНТ и БС-120 в интервале концентраций 0.5–4.0 мас.%.

Полученные концентрационные зависимости скорости изнашивания ПКМ с комплексными модификаторами (рис. 3.6) также имеют экстремальный характер. Минимальные значения скорости изнашивания получены при концентрациях УНТ 2.0 мас.% и БС – 3.0 мас.% и составляют $3.6 \cdot 10^{-4}$ г/ч у ПКМ с комплексным наполнителем, содержащим 3.0 мас.% наноразмерного порошка БС-120, и $4.7 \cdot 10^{-4}$ г/ч у ПКМ, содержащим 2.0 мас.% углеродных нанотрубок, что на 30 % выше соответствующей характеристики ПКМ, содержащего БС-120. Таким образом, наиболее эффективным является применение наноразмерных модификаторов в комплексе с полидисперсным микроразмерным модификатором СКГ.

Наряду с износостойкостью, для материалов триботехнического назначения важными считаются механические характеристики. Например, антифрикционные материалы уплотнительных элементов герметизирующих устройств (манжеты, поршневые кольца) должны обладать относительно низким модулем упругости и достаточной изгибной прочностью в соответствии с условиями нагружения.

Таблица 3.1

Характеристики механических свойств ПКМ

Номер образца	Состав комплексного наполнителя	σ_b , МПа	$\sigma_{в, ср.}$, МПа	E , МПа	$E_{ср}$, МПа	ε , %	$\varepsilon_{ср}$, %
1	СКГ – 8 мас.%	18.1	15.6	171	158	148	137
2	УНТ – 2.5 мас.%	14.5		160		136	
3		14.2		144		128	
1	СКГ – 8 мас.%	18.2	15.6	129	115	129	110
2	БС – 3 мас.%	13.8		107		106	
3		14.8		108		94	

Результаты исследования механических свойств ПКМ с комплексными наполнителями двух рассмотренных типов (табл. 3.1) показывают, что указанные ПКМ обладают требуемым соотношением вышеназванных характеристик. Из таблицы видно, что ПКМ с различными по природе и форме частиц наномодификаторами (УНТ, БС) имеют близкие средние значения предела прочности σ_b . При этом среднее значение модуля упругости ПКМ, содержащего наномодификатор марки БС-120, меньше соответствующей характеристики композита с УНТ на 27 %. Однако такое снижение модуля упругости материала уплотняющего элемента допустимо, поскольку способствует повышению степени герметичности уплотняемых сопряжений.

С целью изучения взаимосвязи характеристик механических и триботехнических свойств ПКМ, содержащих наноразмерные модификаторы, с типом и параметрами надмолекулярной структуры модифицированной полимерной матрицы было проведено исследование структуры образцов ПКМ методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии.

Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что параметры кристаллической ячейки ПТФЭ ($a = b \approx 0.57$ нм; $c \approx 1.6$ нм) при введении модификаторов не изменяются. Степень кристалличности незначительно увеличивается, но это увеличение сравнимо с погрешностью метода исследования. Следовательно, полимерная матрица сохраняет аморфно-кристаллический тип структуры незначительным, в пределах 10 %, увеличением среднего размера кристаллитов.

Электронно-микроскопический анализ показал, что при модифицировании ПТФЭ рассмотренными наполнителями наблюдается изменение морфологии надмолекулярной структуры матрицы. Так, при введении углеродных нанотрубок исходная ленточная (ламеллярная) структура ПТФЭ дробится и преобразуется в структуру, содержащую ограниченные области дефектной сферолитной структуры (рис. 3.7).

При анализе микрофотографий поверхности холодного скола ПТФЭ-композитов (рис. 3.8, 3.9), отражающих изменение надмолекулярной структуры ПТФЭ под влиянием комплексного наполнителя, содержащего 1.0–3.0 мас.% БС-120 + 8.0 мас.% СКГ, установлено, что этот наполнитель инициирует дробление (измельчение) исходной «ленточной» структуры полимера аналогично другим известным модификаторам [3.10–3.12].

Увеличение содержания БС-120 в составе комплексного наполнителя до 3 мас.% повышает степень кристалличности матрицы до значения 59 ± 1 %. Сле-

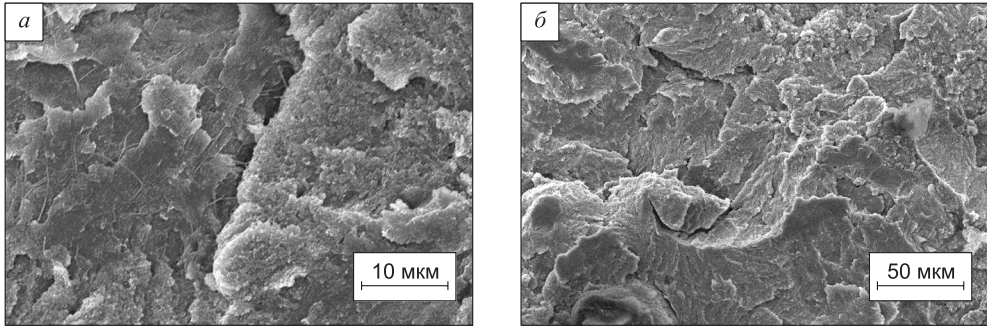


Рис. 3.7. Микрофотографии скола образца ПТФЭ, содержащего 1.5 мас.% УНТ

довательно, повышение степени кристалличности полимерной матрицы объясняется не изменениями параметров кристаллической решетки или среднего размера кристаллитов, а увеличением количества кристаллических надмолекулярных образований.

Сравнительный анализ результатов электронной микроскопии поверхностей трения ПТФЭ-композитов, содержащих комплексный наполнитель БС-120 + 8.0 мас.% СКГ (рис. 3.10), показывает, что повышение содержания БС-120 от 1.0 до 3.0 мас.% способствует формированию более однородной поверхности трения с меньшим количеством микротрещин, способствуя повышению износостойкости ПКМ.

Таким образом, установлено:

- наноразмерные наполнители (УНТ, БС-120) по отношению к ПТФЭ проявляют высокую структурную активность и влияют на морфологию и упорядоченность модифицированной полимерной матрицы; степень этого влияния зависит от размера частиц и концентрации наполнителя;

- наиболее эффективными являются комплексные наполнители, содержащие полидисперсный микроразмерный порошок (на примере скрытокристаллического графита) и наноразмерные модификаторы различной природы и геометрии частиц;

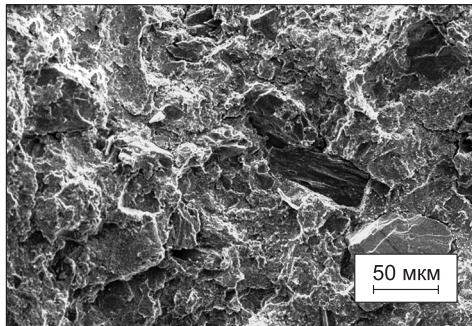


Рис. 3.8. Микрофотография скола образца ПКМ ПТФЭ + 8.0 мас.% СКГ + + 1.0 мас.% БС

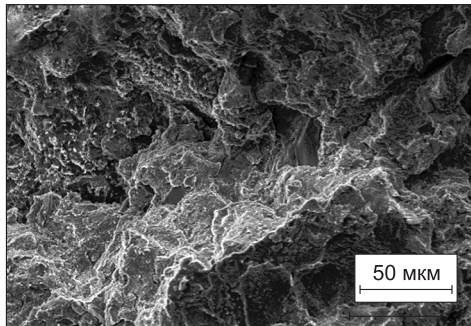


Рис. 3.9. Микрофотография скола образца ПКМ ПТФЭ + 8.0 мас.% СКГ + + 3.0 мас.% БС

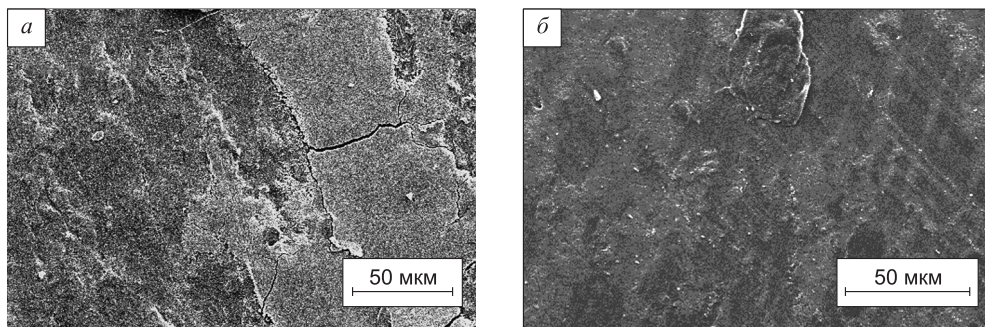


Рис. 3.10. Микрофотографии поверхности трения образца композитов:

a – ПТФЭ + 8.0 мас.% СКГ + 1.0 мас.% БС-120, *б* – ПТФЭ + 8.0 мас.% СКГ + 3.0 мас.% БС-120

– наиболее высокие показатели износостойкости нанокомпозитов на основе ПТФЭ получены при использовании комплексного наполнителя, содержащего микроразмерный порошок скрытокристаллического графита и наноразмерный порошок двуокиси кремния (БС-120);

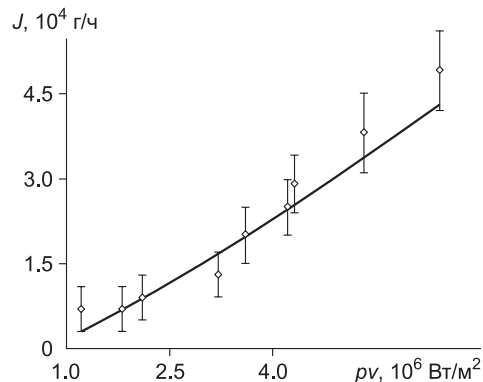
– значительное повышение износостойкости полимерных нанокомпозитов связано с изменением морфологии и фазового состава ПТФЭ вследствие высокой структурной активности наноразмерных наполнителей-модификаторов;

– наиболее перспективным для изготовления уплотнительных элементов герметизирующих устройств подвижных соединений следует считать ПКМ, содержащий 8.0 мас.% СКГ и 2.0–4.0 мас.% БС [3.10, 3.13, 3.14].

С целью изучения влияния нагрузочных характеристик на износостойкость исследуемых ПКМ проводили серию триботехнических испытаний ПТФЭ-композитов, изготовленных с ограничением теплового расширения при спекании [3.13], при различных значениях контактного давления и скорости скольжения. Полученная зависимость скорости изнашивания ПКМ на основе ПТФЭ, содержащих 8.0 мас.% СКГ + 3.0 мас.% БС от параметра pv (рис. 3.11) близка к линейной. Диапазоны изменения параметров контактного взаимодействия: $p = 1\text{--}3.5$ МПа; $v = 0.8\text{--}2.4$ м/с. Увеличение параметра pv от $1.2 \cdot 10^6$ Вт/м² ($p = 1.0$ МПа; $v = 1.2$ м/с) до $6.4 \cdot 10^6$ Вт/м² ($p = 2.66$ МПа; $v = 2.4$ м/с) приводит к существенному увеличению скорости изнашивания, однако она не превышает $5 \cdot 10^{-4}$ г/ч, что характеризует ПТФЭ-композит как материал, обладающий достаточно высокой износостойкостью.

Исследование влияния температуры на механические характеристики ПТФЭ-композитов проводили на основе образцов, изготовленных с ограничени-

Рис. 3.11. Зависимость скорости изнашивания нанокомпозита ПТФЭ + 8.0 мас.% СКГ + 3.0 мас.% БС от условной удельной мощности pv



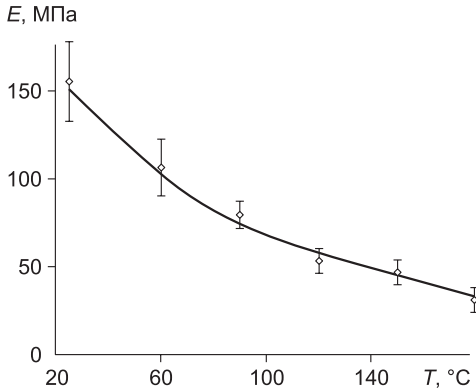


Рис. 3.12. Зависимость модуля Юнга ПКМ, содержащего 8.0 мас.% СКГ + 3.0 мас.% БС-120 от температуры

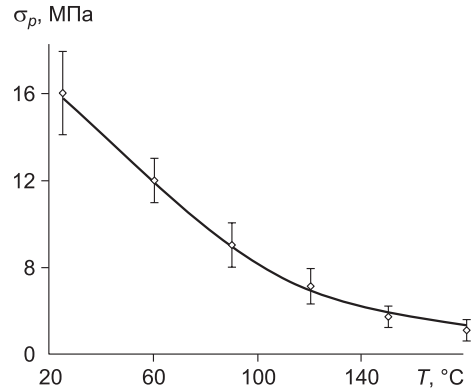


Рис. 3.13. Зависимость предела прочности при растяжении ПКМ ПТФЭ + 8.0 мас.% СКГ + 3.0 мас.% БС-120 от температуры

ем теплового расширения при спекании, на разрывной машине с использованием встраиваемой термокамеры. Температурные зависимости модуля Юнга и предела прочности при растяжении для ПКМ, содержащего 8.0 мас.% СКГ + 3.0 мас.% БС, приведены на рис. 3.12 и 3.13 соответственно.

Из полученных графиков видно, что модуль упругости и предел прочности нелинейно снижаются при повышении температуры – в 6 и 3.2 раза соответственно.

Сравнительно низкие значения модуля Юнга исследуемого ПТФЭ-композиата, особенно при повышенных температурах (рис. 3.12), определяют целесообразность и эффективность применения данного материала для изготовления уплотнительных элементов герметизирующего устройства. Однако значительное уменьшение предела прочности ПКМ при растяжении с повышением температуры (рис. 3.13) ограничивает область применения указанного материала с наноразмерным модификатором БС в высоконагруженных трибосопряжениях, работающих при высоких температурах.

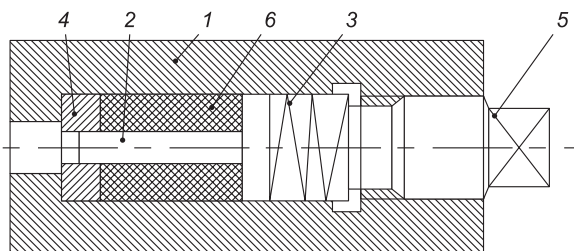
Исследование структуры и физико-механических (в том числе триботехнических) свойств ПТФЭ-композитов, содержащих наноразмерный (БС-120) и микроразмерный (СКГ) наполнители, позволило определить некоторые общие закономерности модифицирования ПТФЭ, характерные для широкого класса дисперсных наполнителей, и закономерности, присущие только исследуемым наполнителям.

К общим закономерностям модифицирования ПТФЭ [3.12–3.14], проявляющимся в исследованных ПТФЭ-нанокомпозитах, следует отнести изменение морфологии надмолекулярной структуры, зависимость скорости изнашивания от содержания наполнителя и температурные зависимости механических характеристик.

Установленные закономерности процессов модифицирования ПТФЭ введением двуокиси кремния в комплексе со скрытокристаллическим графитом, заключаются в более существенном (по сравнению с широко известными модификаторами) повышении износостойкости ПТФЭ-композитов при незначительном изменении механических характеристик.

Рис. 3.14. Устройство для термообработки заготовок ПКМ в условиях ограничения объемного теплового расширения:

1 – стакан; 2 – пуансон; 3 – пружина сжатия; 4 – опорное кольцо; 5 – регулировочный винт; 6 – заготовка ПТФЭ-композита



С целью повышения эффективности структурного модифицирования ПТФЭ, оцениваемого по степени повышения механических и триботехнических свойств ПКМ, наряду с известной технологией холодного прессования и свободного спекания, исследовали эффективность новой технологии изготовления ПКМ с ограничением объемного теплового расширения заготовок при спекании в специальном устройстве (рис. 3.14).

Для сравнительного анализа эффективности предлагаемой технологии были изготовлены образцы композиционного материала по двум вышеуказанным технологиям с концентрацией наномодификатора БС-120 от 1.0 до 4.0 мас.%. Результаты исследования зависимости скорости изнашивания от концентрации БС-120 показали, что при изготовлении образцов с ограничением объемного теплового расширения скорость изнашивания снижается от 2 (при $C = 1$ мас.%) до 4.4 (при $C = 3$ мас.%) раз (табл. 3.2). При этом характер концентрационных зависимостей для композитов, изготовленных по разным технологиям, существенно различается. Для образцов, полученных по традиционной технологии, сохраняется выраженный экстремальный характер с минимумом скорости изнашивания при концентрации 3.0 мас.%. Скорость изнашивания образцов, полученных с ограничением теплового расширения, при увеличении концентрации БС-120 от 1.0 до 2.0 мас.% снижается почти в 3 раза. При увеличении концентрации от 2.0 до 3.0 мас.% наблюдается незначительное снижение скорости изнашивания с достижением минимума. При дальнейшем увеличении содержания БС-120 до 4.0 мас.% происходит незначительное повышение скорости изнашивания образцов.

Технология изготовления ПКМ на основе ПТФЭ с ограничением теплового расширения реализуется также путем спекания заготовок непосредственно в прессформе. Таким образом, установлено, что ограничение объемного теплового расширения прессованных заготовок при спекании обеспечивает значительное снижение скорости изнашивания ПКМ при изменении характера концентрационных зависимостей данной характеристики.

Таблица 3.2

Результаты триботехнических испытаний композитов ПТФЭ + 8.0 мас.% СКГ + БС-120

№ п/п	Концентрация БС-120, мас.%	Скорость изнашивания, $J, 10^{-4}$ г/ч	
		Свободное спекание	Ограничение объемного теплового расширения
1	1.0	5.8	3.3
2	2.0	4.4	1.3
3	3.0	3.3	1.11
4	4.0	5.3	1.2

Разработанные ПТФЭ-нанокompозиты характеризуются высокой износостойкостью и сравнительно невысокими значениями модуля Юнга. Полимерный композитный материал, содержащий 8.0 мас.% СКГ и 3.0 мас.% БС, термообработанный в условиях объемного ограничения теплового расширения, может быть рекомендован для изготовления уплотнительных элементов средненагруженных герметизирующих устройств, работающих при умеренных температурах.

3.2.2. Влияние технологических режимов на свойства композитов

Прогнозирование эксплуатационных свойств ПКМ, содержащих не только волокна различной длины, но и дисперсные наполнители в виде частиц, в настоящее время реализуется, как правило, только, на основе экспериментальных исследований. При этом необходимо учитывать влияние режимов технологических операций изготовления ПКМ, от которых существенно зависит формирование надмолекулярной структуры матрицы и межфазного слоя. В работе [3.11] влияние технологии на свойства ПКМ показано на примере композита на основе ПТФЭ, наполненного дисперсным и волокнистым наполнителями.

Технология получения заготовок из таких композитов имеет свои особенности и включает следующие операции: измельчение углеродного волокна в мельнице в присутствии порошка ПТФЭ, смешение всех компонентов, заполнение прессформ и холодное прессование композиционной смеси, термообработка (спекание) отпрессованных заготовок. Каждая из перечисленных технологических операций оказывает влияние на структуру и свойства ПКМ. Так, режимы измельчения УВ, определяемые скоростью вращения ножей мельницы и продолжительностью измельчения, влияют на степень измельчения и механоактивации частиц УВ и уровень адгезионного взаимодействия между частицами УВ и ПТФЭ. Величина давления и продолжительность прессования влияют на степень сближения частиц и уровень их адгезионного взаимодействия. Режимы термообработки – скорость нагрева, скорость охлаждения и выдержка при постоянной температуре спекания 360 °С – определяют процессы кристаллизации полимерной матрицы и формирования фазового состава, параметры надмолекулярной структуры и свойства ПКМ.

Следовательно, изменяя режимы технологических операций, можно управлять свойствами ПКМ и изменять их в требуемом направлении в зависимости от условий эксплуатации деталей машин. При разработке ПКМ для уплотняющих элементов осей, валов, штоков и поршней агрегатов и машин исследовали влияние режимов основных технологических операций на износостойкость, предел прочности, модуль упругости, относительное удлинение ПКМ с использованием метода математического планирования эксперимента. Был реализован полный трехфакторный эксперимент типа $N = 2^3$. В качестве независимых факторов выбраны: продолжительность охлаждения заготовок (X_1), продолжительность измельчения УВ (X_2), нагрузка при спекании заготовок (X_3).

Влияние этих параметров на механические и триботехнические характеристики исследовали при получении заготовок ПКМ следующего состава: измельченное углеродное волокно – 4.5 мас.%; дисперсный скрытокристаллический графит – 8.0 мас.%, остальное – ПТФЭ. Условия эксперимента и полученные значения характеристик приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Условия эксперимента и характеристики ПКМ

Но- мер опыта	Технологические режимы — незави- симые факторы			Характеристики			
	Продолжи- тельность охлаждения X_1 , ч	Продолжи- тельность измельчения X_2 , мин	Нагрузка при спе- кации X_3 , кгс	Скорость изнаши- вания, J , 10^{-4} , г/ч	Предел прочности при рас- тяжении σ , МПа	Модуль упруго- сти E_p , МПа	Относи- тельное уд- линение при разрыве, %
1	4.0	10.0	0	13.32	24.6	362	142.0
2	1.0	6.0	0	21.92	23.7	369	145.8
3	4.0	6.0	6.5	15.54	23.5	422	151.6
4	1.0	10.0	6.5	28.22	24.9	394	178.3
5	4.0	10.0	6.5	26.29	23.8	417	175.0
6	1.0	6.0	6.5	23.04	24.4	414	173.1
7	4.0	6.0	0	18.40	22.8	361	146.7
8	1.0	10.0	0	33.0	24.0	542	180.0
9	2.5	8.0	3.25	17.97	22.8	444	139.0

Для параметра оптимизации J (скорость изнашивания) получено уравнение регрессии

$$J = (17.33 - 0.14t' + 1.24t + 0.938P - 0.37t'P - 0.24 t't - 0.17Pt + 0.07t'Pt) \cdot 10^{-4} \text{ г/ч},$$

где t' – время охлаждения, t – время измельчения, P – нагрузка при спекании.

Анализ полученного уравнения позволяет сделать следующие выводы о влиянии технологических режимов на износостойкость ПКМ. Увеличение времени охлаждения, что соответствует снижению скорости охлаждения заготовок, приводит к уменьшению скорости изнашивания, т.е. повышению износостойкости; увеличение продолжительности измельчения УВ – к уменьшению длины частиц волокон и неоднозначно влияет на свойства ПКМ. Главный эффект проявляется в увеличении скорости изнашивания, в то же время наличие слагаемых, содержащих произведения t на t' и P , приводит к снижению скорости изнашивания. Аналогично сложным образом проявляется влияние нагрузки P при спекании ПКМ.

Для определения оптимального соотношения рассматриваемых технологических факторов, обеспечивающих минимальное значение скорости изнашивания, необходимо провести оптимизационное исследование, например, методом «крутого восхождения». Полученное уравнение регрессии позволяет рассчитать прогнозируемые значения скорости изнашивания в исследованной области изменения факторов и вблизи этой области, построить поверхность отклика (рис. 3.15) и выбрать технологические режимы, обеспечивающие повышение износостойкости материала.

При выборе материала для уплотняющих элементов наряду с износостойкостью важное значение имеют прочность и модуль упругости материала, а также механические характеристики.

Для уплотнительных элементов, выполненных в виде манжет с удлиненными уплотняющими губками, наибольшее значение имеет жесткость, оцениваемая

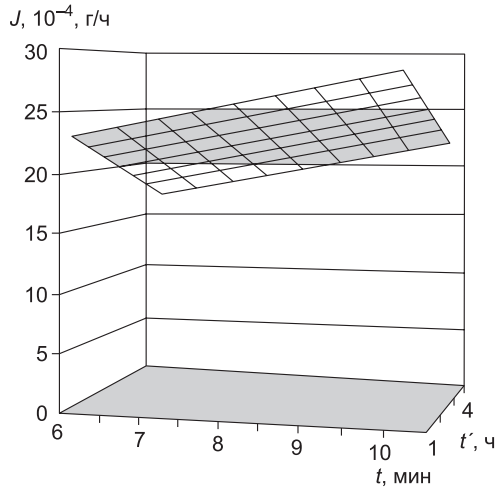


Рис. 3.15. Поверхность отклика для скорости изнашивания J

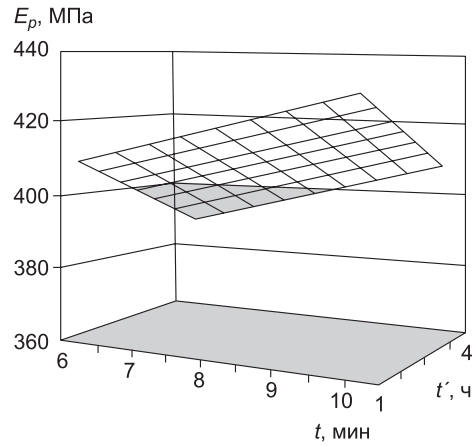


Рис. 3.16. Поверхность отклика для модуля упругости

модулем упругости материала E_p . Для этой характеристики получено уравнение регрессии

$$E_p = 409 - 21X_1 + 20.1X_2 + 32.7X_{13} - 30.4X_{23}.$$

Уравнение регрессии показывает, что скорость охлаждения (X_1) и продолжительность измельчения УВ (X_2) примерно в равной степени влияют на величину E_p , а влияние нагрузки при спекании проявляется только во взаимосвязи с параметрами X_1 и X_2 . На рис. 3.16 показана поверхность отклика, построенная с использованием уравнения регрессии и отражающая влияние времени охлаждения и измельчения на E_p (нагрузка $X_3 = 0$). Как видно, модуль упругости при увеличении времени охлаждения ПКМ (снижении скорости охлаждения) и продолжительности измельчения УВ повышается.

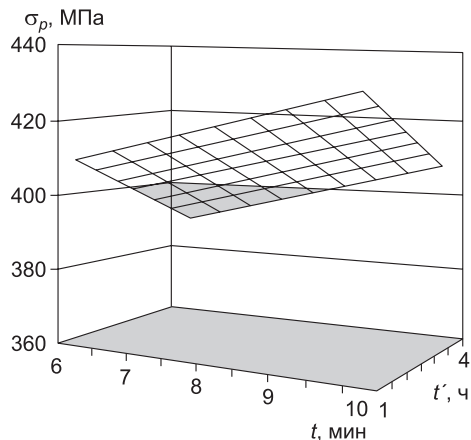
Зависимость предела прочности σ_p от рассматриваемых факторов описывается уравнением регрессии:

$$\sigma_p = 24 - 0.35X_1 + 0.3X_2 - 0.33X_{12} - 0.18X_{23}.$$

Скорость охлаждения (X_1) и продолжительность измельчения (X_2) примерно в равной степени влияют на предел прочности, но с противоположными знаками. На рис. 3.17 показана зависимость σ_p от X_1 и X_2 при нулевом значении нагрузки при спекании. Параметры режимов подготовки композиционной смеси и ее спекания незначительно влияют на предел прочности, максимальное изменение которого во всем рассматриваемом диапазоне изменения факторов составляет не более 15 %. В то же время скорость изнашивания и модуль упругости существенно зависят от условий и режимов изготовления ПКМ и их изменение достигает 100 %.

Следовательно, используя уравнения регрессии для скорости изнашивания и модуля упругости, можно, управляя значениями параметров технологических режимов, изменять названные характеристики в сторону увеличения или умень-

Рис. 3.17. Поверхность отклика для предела прочности



шения вдвое в зависимости от условий эксплуатации изделий (уплотнений, подшипников) из данного композиционного материала.

Изменение механических и трибо-технических характеристик полимерного композиционного материала при варьировании параметров технологического процесса его получения обусловлено изменением условий формирования структурно-фазового состояния полимерной матрицы. С целью изучения закономерностей и степени влияния различных технологических факторов на структуру ПКМ проводили рентгеноструктурный анализ образцов, изготовленных в соответствии с планом факторного эксперимента методом.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что при высокой скорости охлаждения формируется неравновесная надмолекулярная структура модифицированного (наполненного) ПТФЭ. В условиях значительного повышения температуры при сухом трении и последующего охлаждения на воздухе она переходит в состояние меньшей неравновесности, при котором степень кристалличности снижается. С позиций неравновесной термодинамики надмолекулярная организация структуры, сформированная при малой скорости охлаждения, является более устойчивой к внешнему энергетическому воздействию при трении.

Следовательно, скорость охлаждения заготовок ПКМ при их термообработке влияет прежде всего на степень кристалличности и термодинамическую неравновесность. Чем меньше скорость охлаждения, тем ближе к равновесию находится формирующаяся надмолекулярная структура модифицированного ПТФЭ и тем выше его износостойкость. При этом образцы материала, охлажденные со средней и максимальной скоростью, имеют наибольшие значения модулей упругости, а образцы, охлажденные с максимальной скоростью, – наибольшие значения предела прочности.

Анализ результатов показал, что наиболее существенное влияние на структуру и свойства ПКМ оказывает скорость охлаждения заготовок от температуры спекания с 360 до 250 °С. Установлено, что при минимальной продолжительности измельчения и максимальной нагрузке увеличение скорости охлаждения в 4 раза приводит к снижению степени кристалличности на 24 % при незначительном уменьшении среднего межслоевого расстояния в аморфной фазе. Скорость изнашивания увеличивается на 80 %, предел прочности – на 6 %, а модуль упругости снижается на 7 %. Таким образом, повышение скорости охлаждения в 4 раза вызывает существенное снижение износостойкости при незначительном уменьшении модуля упругости.

Приведенные результаты позволяют выбрать конкретные режимы технологического процесса в зависимости от условий работы элемента конструкции, например, герметизирующего устройства. Необходимо учитывать усиливающее

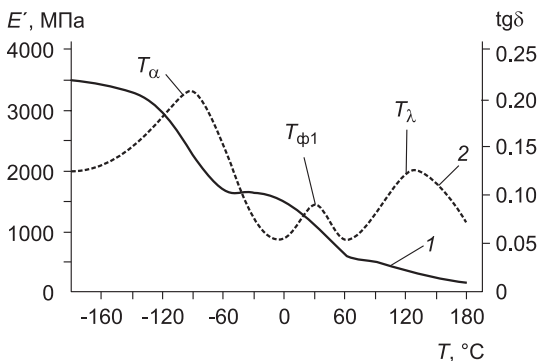
и ослабляющее влияние таких факторов, как нагрузка при спекании и продолжительность измельчения УВ (длины волокон) на структуру и свойства ПКМ при изменении скорости охлаждения.

Влияние температуры на вязкоупругие свойства ПКМ на основе ПТФЭ. Анализ литературных данных о вязкоупругих свойствах ПТФЭ и ПКМ на его основе [3.16–3.19] показывает, что в целом характер температурных зависимостей динамических модулей упругости и фактора механических потерь в разных источниках одинаков. Вместе с тем несколько различаются значения динамических модулей упругости, границ температурных переходов из одного физического состояния в другое, температуры максимумов гистерезисных потерь. Траектория релаксационных процессов существенно зависит от природы полимера, температуры, подвижности макромолекул и, следовательно, от строения полимеров. Характерной особенностью развития процессов релаксации является снижение скорости их протекания с течением времени. На релаксационные процессы существенное влияние оказывают изменения фазово-агрегатного состояния и молекулярная организация структуры полимера [3.3].

Известно, что нелинейные релаксационные процессы наблюдаются при достаточно больших напряжениях и деформациях и связаны со структурными изменениями в полимерах в процессе деформации. При больших деформациях вязкоупругие характеристики полимерных систем изменяются вследствие изменения релаксационного спектра. Температура также оказывает значительное влияние на релаксационные процессы и вязкоупругие характеристики полимеров и полимерных композиционных материалов. Физико-механические свойства ПКМ существенно зависят от температуры. Чем подвижнее кинетические фрагменты макромолекул, тем интенсивнее их реакция на тепловое воздействие. Подвижность макроцепей, а следовательно, величина модуля упругости и предела прочности определяются химическим строением, физической организацией и морфологией надмолекулярной структуры.

На рис. 3.18 показаны температурные зависимости динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь, полученные на образце исследуемого нанокompозита, содержащего 8.0 мас.% СКГ и 3.0 мас.% БС-120 в интервале температур от -170 до $+180$ °С в условиях динамического нагружения.

Кривая 1 показывает, что наиболее резкое снижение динамического модуля упругости E' наблюдается в интервале температур от 20 до 45 °С, что связано с фазовым переходом, при котором изменяется тип элементарной триклинной ячейки ПТФЭ в гексагональную. В области отрицательных температур от -90 до -75 °С также наблюдается достаточно резкое снижение динамического модуля E' , связанное с завершением релаксационного перехода механического стеклования поли-



мерно резкое снижение динамического модуля E' , связанное с завершением релаксационного перехода механического стеклования поли-

Рис. 3.18. Температурные зависимости упруго-диссипативных характеристик:

1 – динамический модуль упругости; 2 – тангенс угла механических потерь

мерной матрицы. На кривой 2 в названных интервалах температур наблюдаются выраженные локальные экстремумы зависимости коэффициента гистерезисных потерь, которые характеризуют:

T_α – температуру α – релаксационного перехода механического стеклования полимерной матрицы;

$T_{\phi 1}$ – температуру фазового перехода, при котором происходит изменение типа элементарной ячейки ПТФЭ из триклинной в гексагональную;

T_λ – температуру релаксационного перехода, связанного с «размораживанием» микроброуновского движения молекулярных цепей в направлениях, перпендикулярных осям цепей.

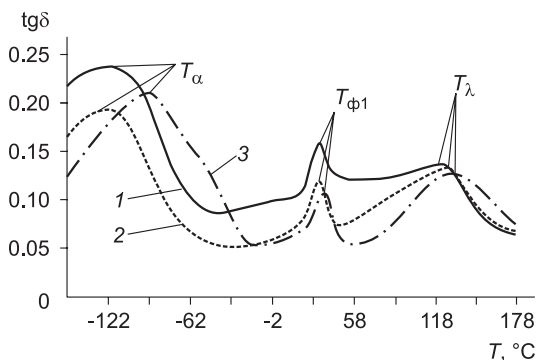
Из литературных источников известно [3.3], что введение активных наполнителей оказывает влияние на структуру и свойства ПТФЭ (в том числе, вязкоупругие) модифицированных полимеров. Поэтому представляет научный и практический интерес исследование влияния наполнителей – структурных модификаторов на температуры вышеуказанных переходов. С этой целью исследовали температурные зависимости тангенса угла механических потерь на образцах нанокомпозитов с различной концентрацией БС-120.

Зависимости, приведенные на рис. 3.19, показывают существенное влияние наполнителей-модификаторов на температуру α -релаксационного перехода (механическое стеклование). При этом введение наполнителя приводит к смещению T_α в область более высоких температур. В ПКМ с комплексным наполнителем-модификатором при повышении концентрации БС-120 от 1.0 до 3.0 мас.% наблюдается смещение температуры переходов T_α и T_λ от -122 до -92 °С и от $+122$ до $+134$ °С соответственно, что свидетельствует о значительном влиянии наполнителей-модификаторов на сегментальную подвижность в полимерной матрице ПТФЭ. Следует отметить, что одновременно при содержании в композите 3.0 мас.% БС-120 температура фазового перехода $T_{\phi 1}$ (переход триклинной ячейки в гексагональную) смещается с 31 до 38 °С. Комплексные наномодификаторы оказывают существенное влияние на вязкоупругие характеристики ПКМ, что следует учитывать при разработке полимерных нанокомпозитов, предназначенных для эксплуатации в широком диапазоне температур. Повышение прочности и жесткости ПКМ при понижении температуры приводит к снижению степени герметичности уплотнений вследствие уменьшения деформации уплотнительных элементов при контакте с шероховатой поверхностью деталей герметизирующих устройств.

Исследование влияния концентрации наполнителей-модификаторов различной природы на динамический модуль упругости (рис. 3.20) показало, что у ПКМ с мономодификатором 8.0 мас.% СКГ в области

Рис. 3.19. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ПТФЭ и ПКМ:

1 – ПТФЭ; 2 – ПТФЭ + 8 мас.% СКГ + 1 мас.% БС-120; 3 – ПТФЭ + 8 мас.% СКГ + 3 мас.% БС-120



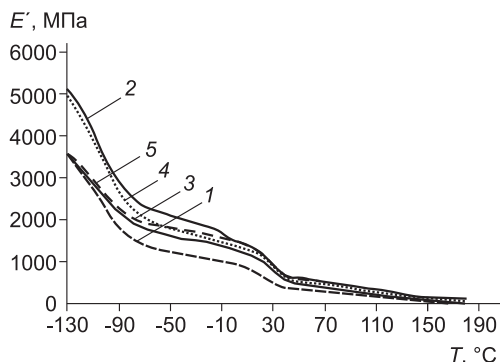


Рис. 3.20. Температурные зависимости динамического модуля упругости ПКМ:

1 – ПТФЭ; 2 – ПТФЭ + 8 мас.% СКГ; 3 – ПТФЭ + 8 мас.% СКГ + 1 мас.% БС-120; 4 – ПТФЭ + 8 мас.% СКГ + 2 мас.% БС-120; 5 – ПТФЭ + 8 мас.% СКГ + 3 мас.% БС-120

низких температур наблюдается значительное увеличение модуля упругости по сравнению с модулем упругости ненаполненного ПТФЭ.

Многокомпонентные композиционные материалы с комплексным наполнителем-модификатором, в составе которого 8.0 мас.% СКГ и от 1 до 3 мас.% БС-120, также имеют более высокий динамический модуль упругости (в 1.73–2.17 раза) по сравнению с модулем упругости ненаполненного ПТФЭ.

Ранее установлено, что наполнители-модификаторы, а следовательно, и наномодификатор (сажа белая марки БС-120) в составе комплексного наполнителя-модификатора ограничивают молекулярную подвижность в аморфной фазе. С увеличением концентрации степень ограничения возрастает. Основной причиной изменения подвижности цепей в композитах с повышенным содержанием модификаторов является усиление межмолекулярного взаимодействия (энергетический фактор), обусловленное изменением плотности упаковки цепей.

Анализ экспериментальных данных по исследованию характеристик вязкоупругих свойств нанокомпозитов на основе ПТФЭ показывает, что введение комплексного макроразмерного и наноразмерного модификатора в полимерную матрицу (ПТФЭ) оказывает значительное влияние на основные вязкоупругие характеристики ПКМ. Согласно результатам исследований методами РСА и электронной микроскопии, основной причиной этого является изменение морфологии и параметров надмолекулярной структуры, а также межмолекулярного взаимодействия, обусловленное изменением плотности упаковки цепей при изменении содержания наполнителя и молекулярной подвижности сегментов макроцепей матрицы ПКМ.

3.3. Твердосмазочные полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Антифрикционные полимерные композиционные материалы широко применяются в технике и медицине в составе узлов трения, в том числе для изготовления уплотнительных элементов, в значительной степени определяя их надежность и долговечность [3.20–3.22]. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен занимает особое место среди полимерных материалов благодаря хорошим деформационно-прочностным показателям, низкому коэффициенту трения и высокой износостойкости, химической стойкости к агрессивным средам, широкому температурному интервалу формостабильности. Этот комплекс свойств позволяет применять СВМПЭ для изготовления деталей машин, обладающих стойкостью к удару, растрескиванию и истиранию, например, зубчатых колес, втулок, муфт, роликов и т.д. Выбором наполнителей можно целенаправленно изменять функци-

ональные свойства и расширять область использования СВМПЭ в машиностроении, химических технологиях, медицинской технике и других областях. В частности, использование композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена позволяеткратно повысить сопротивление изнашиванию металлополимерных трибосопряжений. В последнее время активно разрабатываются микро- и нанокомпозиты на основе СВМПЭ [3.23–3.28]. Наиболее распространенные наполнители для высокомолекулярных матриц приведены в [3.29].

При разработке композитов на основе СВМПЭ, как правило, ориентируются на преимущественные условия их эксплуатации: абразивный износ (например, футеровка конвейеров и вагонов для транспортировки сыпучих грузов), сухое трение скольжения (подшипники, зубчатые колеса), трение в режиме граничной смазки (полимерные компоненты искусственных суставов, покрытие днища водных скутеров). Минимальное изнашивание характерно для смазываемых узлов трения. Несмотря на то, что СВМПЭ называют самосмазывающимся полимером, особенно в условиях сухого трения скольжения при сочетании высоких скоростей и давлений, необходимое условие высокой износостойкости – наличие дополнительной смазочной среды. Решением подобной задачи является создание твердосмазочных композитов путем введения в полимерную матрицу антифрикционных дисперсных наполнителей: графита, дисульфида молибдена, стеарата кальция, политетрафторэтилена, а также наночастиц и нановолокон различного состава, что расширяет возможности применения ПКМ в высоконагруженных узлах трения, когда жидкие либо консистентные смазки не выдерживают условий эксплуатации [3.30, 3.31]. С позиции создания композитов на основе СВМПЭ с твердосмазочными наполнителями следует выделить два механизма снижения износа. Во-первых, создание на контртеле пленки переноса из материала, имеющего меньший коэффициент трения, чем изнашиваемый материал; во-вторых, формирование третьего тела в виде ультрадисперсной среды, облегчающей проскальзывание контртела относительно изнашиваемого материала.

3.3.1. Материалы и методы исследования

В работе использовали порошок СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4.0 млн и размером частиц $5\div 15$ мкм. В качестве твердосмазочных наполнителей применяли коллоидный графит С-1 ($\varnothing 1\div 4$ мкм), дисульфид молибдена марки МВЧ-1 ($\varnothing 1\div 7$ мкм), порошки политетрафторэтилена Ф-4ПН20 (мелкодисперсный – $\varnothing 14$ мкм) и Ф-4ПН (крупнодисперсный $\varnothing 100\div 180$ мкм), стеарат кальция СК ($C_{36}H_{70}CaO_4$, диаметр частиц $1\div 7$ мкм), нитрид бора гексагональный НБ (марка «В», размер частиц 10 мкм). В качестве армирующих наполнителей использовали гидроксипатит (ГА) размером $\varnothing 7\div 8$ мкм и наноразмера $\varnothing 20\div 30$ нм, полученный методом механосинтеза; микрочастицы корунда (оксида алюминия Al_2O_3 , $\varnothing 50$ мкм), оксигидроксида алюминия ($AlO(OH)$, $\varnothing 2\div 3$ мкм); наночастицы диоксида кремния (SiO_2 , $\varnothing 90\div 100$ нм); нановолокна оксигидроксида алюминия ($AlO(OH)$, $\varnothing 10$ нм); углеродные нановолокна (УНВ, $\varnothing 60$ нм).

Для подготовки образцов использованы высокоскоростной гомогенизатор, ультразвуковой диспергатор, гидравлический пресс с кольцевой разъемной печью и цифровым контролем температуры. Для исследования степени кристалличности, химической и надмолекулярной структуры применяли дифракционную сканирующую калориметрию, инфракрасную спектроскопию с Фурье-преобразованием, растровую электронную микроскопию. Механические свойства

(предел прочности и величина удлинения при разрушении) определены на универсальной электромеханической испытательной машине в соответствии со стандартом ASTM D638, твердость по Шору D измерена по стандарту ASTM D2240, температуру на поверхности образцов при проведении трибоиспытаний измеряли бесконтактным ИК-термометром. Устойчивость к абразивному изнашиванию частицами закрепленного абразива определяли по ГОСТ 426-77, а испытания в условиях сухого трения скольжения и граничной смазки проводили по стандарту ASTM G99.

3.3.2. Износостойкость композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного микрочастицами графита и дисульфида молибдена

В табл. 3.4 приведены трибомеханические характеристики СВМПЭ и композиций СВМПЭ + n мас.% С. Из таблицы следует, что твердость по Шору D композиций СВМПЭ + n мас.% С несколько возрастает по сравнению с чистым СВМПЭ. Предел текучести увеличивается незначительно, а предел прочности уменьшается. При наполнении полимера графитом возрастают плотность и величина относительного удлинения до разрушения, а коэффициент трения уменьшается.

Сухое трение скольжения. Анализ кинетических кривых изнашивания образцов СВМПЭ и композиций СВМПЭ + n мас.% С (рис. 3.21, а) показал, что интенсивность изнашивания последних значительно меньше, чем таковая для чистого (ненаполненного) СВМПЭ.

На рис. 3.21, б приведена диаграмма интенсивностей изнашивания на стадии установившегося изнашивания указанных выше композиций. Видно, что наименьшая интенсивность изнашивания соответствует композитам СВМПЭ + (3–5) мас.% С (она уменьшается практически в 2 раза по сравнению с чистым СВМПЭ). Шероховатость поверхности при трении композита СВМПЭ + 3 мас.% С также наименьшая (рис. 3.22, б).

Таким образом, несмотря на некоторое снижение предела прочности, материалы СВМПЭ + (3–5) мас.% С характеризуются двукратным повышением сопротивления изнашиванию при сухом трении скольжения. Дальнейшее увеличение содержания графита до 10 мас.% не эффективно с позиции повышения износостойкости композитов СВМПЭ + С.

В табл. 3.5 представлены механические свойства композиций СВМПЭ + n мас.% MoS₂. Из таблицы следует, что плотность композиций возрастает с уве-

Таблица 3.4

Механические свойства и коэффициент трения композиций СВМПЭ-С

Содержание наполнителя С, мас.%	Плотность, ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение до разрушения ε , %	Коэффициент трения f
0	0.936	56.7±0.6	19.2±0.9	34.3±1.7	470±23.6	0.16
3	0.953	57.5±0.5	19.5±1.0	30.3±1.5	471±23.8	0.10
5	0.967	57.5±0.4	19.6±1.2	29.7±1.5	513±25.1	0.11
10	0.989	57.6±0.6	20.1±1.3	28.5±1.8	538±25.3	0.12

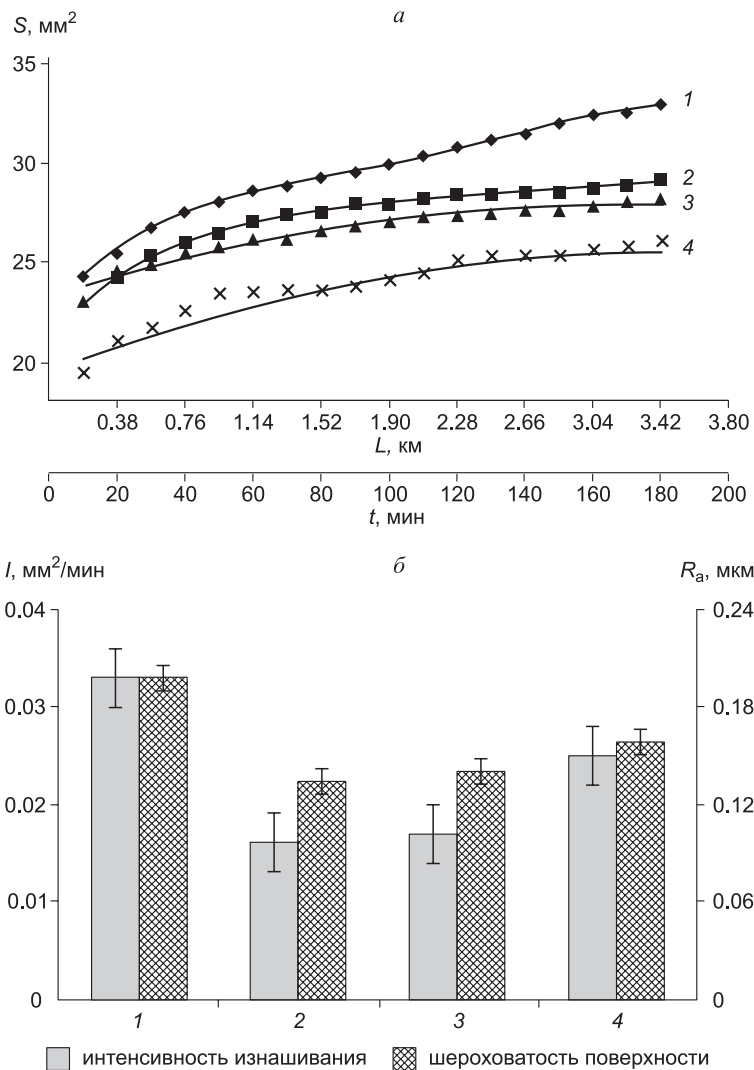


Рис. 3.21. Кинетические кривые (а), интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (R_a) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-С: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ + 3 мас.% С (2), СВМПЭ + 5 мас.% С (3), СВМПЭ + 10 мас.% С (4) на стадии установившегося износа в режиме сухого трения

личением доли наполнителя, а твердость по Шору D практически не меняется; предел текучести, как и предел прочности, уменьшаются с ростом содержания наполнителя в композиции, а величина относительного удлинения заметно возрастает; коэффициент трения уменьшается.

Как и при наполнении СВМПЭ графитом, интенсивность изнашивания композитов СВМПЭ + n мас.% MoS_2 значительно меньше, чем ненаполненного СВМПЭ. Однако, в отличие от введения графита, наименьший износ наблюдается

Таблица 3.5

Характеристики композитов СВМПЭ-MoS₂

Содержание наполнителя MoS ₂ , мас.%	Плотность, ρ, г/см ³	Твердость по Шору D	Предел текучести σ _{0,2} , МПа	Предел прочности σ _в , МПа	Удлинение до разрушения ε, %	Коэффициент трения <i>f</i>
0	0.936	56.7 ± 0.6	19.2 ± 0.9	34.3 ± 1.7	470 ± 23.6	0.16
3	0.954	56.2 ± 0.6	18.4 ± 0.8	26.2 ± 1.9	494 ± 24.6	0.095
5	0.975	56.9 ± 0.5	18.6 ± 0.7	26.9 ± 1.6	515 ± 25.3	0.1
10	1.010	56.9 ± 0.5	18.7 ± 0.9	26.7 ± 1.9	535 ± 24.1	0.11

для состава СВМПЭ + 10 мас. % MoS₂ (рис. 3.22, а, б), износостойкость которого возрастает в 2 раза подобно наполнению матрицы 3 мас.% С. Полученные данные подтверждаются тем, что характер изменения зависимости шероховатости поверхности износа (R_a) от содержания наполнителя аналогичен изменению интенсивности изнашивания (I) для всех исследованных композитов (рис. 3.22, б).

Для выяснения взаимосвязи характера износа при сухом трении скольжения, сформировавшейся структуры, типа и количества наполнителя в композитах на основе СВМПЭ исследованы поверхности изнашивания на стадии установившегося износа и надмолекулярная структура всех составов СВМПЭ + *n* мас.% С и СВМПЭ + *n* мас.% MoS₂ (рис. 3.23, 3.24).

Как видно из рис. 3.23 и 3.24, наполнение СВМПЭ частицами углерода, равно как и дисульфида молибдена, приводит к постепенному изменению надмолекулярной структуры: вследствие подавления роста сферолитов. Надмолекулярная структура СВМПЭ становится менее однородной, что связано с торможением частицами наполнителя роста сферолитов при кристаллизации. В композите СВМПЭ-С сферолиты не формируются уже при наполнении СВМПЭ выше 3 мас.% С. В композите СВМПЭ-MoS₂ устойчивость сферолитной надмолекулярной структуры изменяется более плавно. Из рисунков также следует, что адгезия между наполнителем и матрицей отсутствует.

Микроборозды, присутствовавшие на поверхности трения чистого СВМПЭ, практически исчезают при введении 3–5 мас.% С и вновь появляются при дальнейшем увеличении содержания наполнителя (см. рис. 3.23, а–з). В составах СВМПЭ + *n* мас.% MoS₂ наиболее гладкая поверхность износа наблюдается при содержании 10 мас.% MoS₂ (рис. 3.24, з), что коррелирует с данными по интенсивности износа (см. рис. 3.22). Эта разница в формировании триботехнических характеристик двух твердосмазочных наполнителей СВМПЭ связана с их смазочной способностью (адгезией к металлическому контртелу), определяемой спецификой строения решеток графита и дисульфида молибдена (неполярностью графита) [3.30].

Трение в условиях граничной смазки. Результаты трибоиспытаний всех указанных выше материалов в смазочной среде (дистиллированной воде) указывают на то, что исследуемые наполнители работают как твердая смазка и в водной среде.

На рис. 3.25 для иллюстрации приведены данные по интенсивности изнашивания и шероховатости поверхности износа композитов СВМПЭ + *n* вес.% MoS₂ в условиях смазочной среды, из которого видно, что при наличии граничной смазки, во-первых, интенсивность изнашивания уменьшается как чистого (нена-

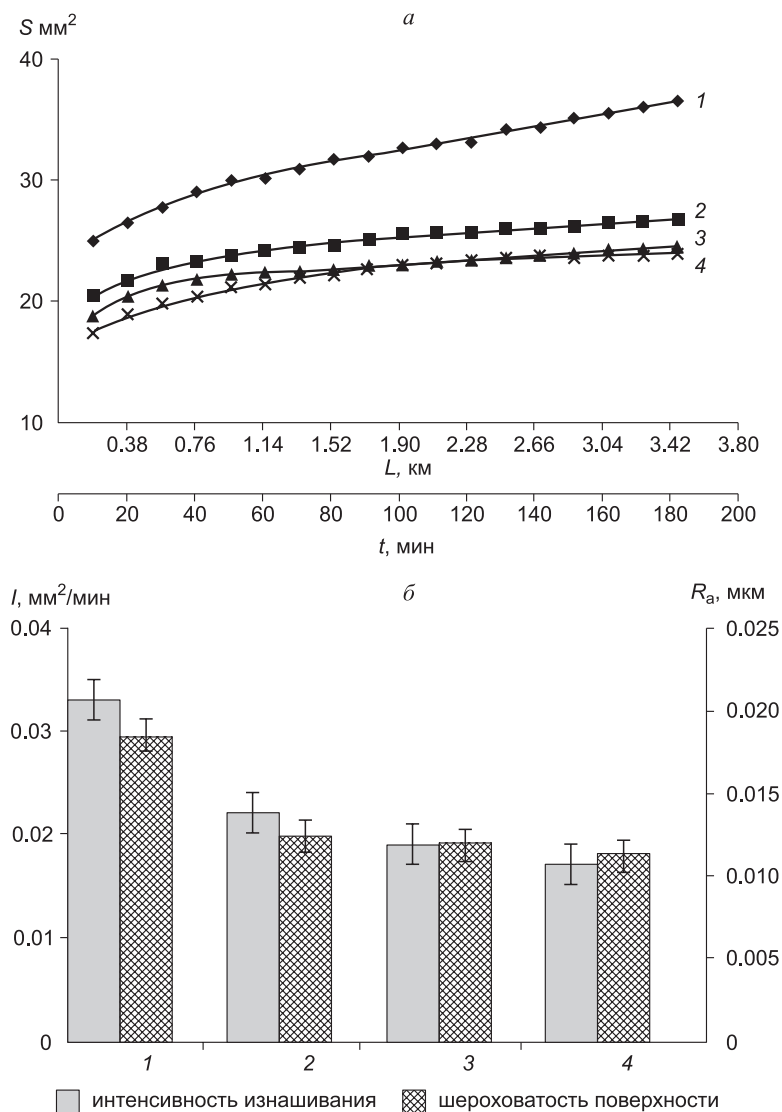


Рис. 3.22. Кинетические кривые (а), интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности трения (R_a) (б) СВМПЭ и композитов СВМПЭ- MoS_2 : чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ + 3 мас.% MoS_2 (2), СВМПЭ + 5 мас.% MoS_2 (3), СВМПЭ + 10 мас.% MoS_2 (4) на стадии установившегося износа в режиме сухого трения

полненного) СВМПЭ, так и композитов СВМПЭ + n мас.% MoS_2 . Во-вторых, интенсивность износа композитов СВМПЭ- MoS_2 в среде дистиллированной воды ниже, чем чистого СВМПЭ в той же среде. Шероховатость поверхности износа (R_a) композитов в смазочной среде также ниже, чем чистого СВМПЭ (рис. 3.26).

На рис. 3.26, а-г приведены поверхности изнашивания в условиях смазочной среды СВМПЭ и композитов СВМПЭ- MoS_2 , где видно, что на поверхности

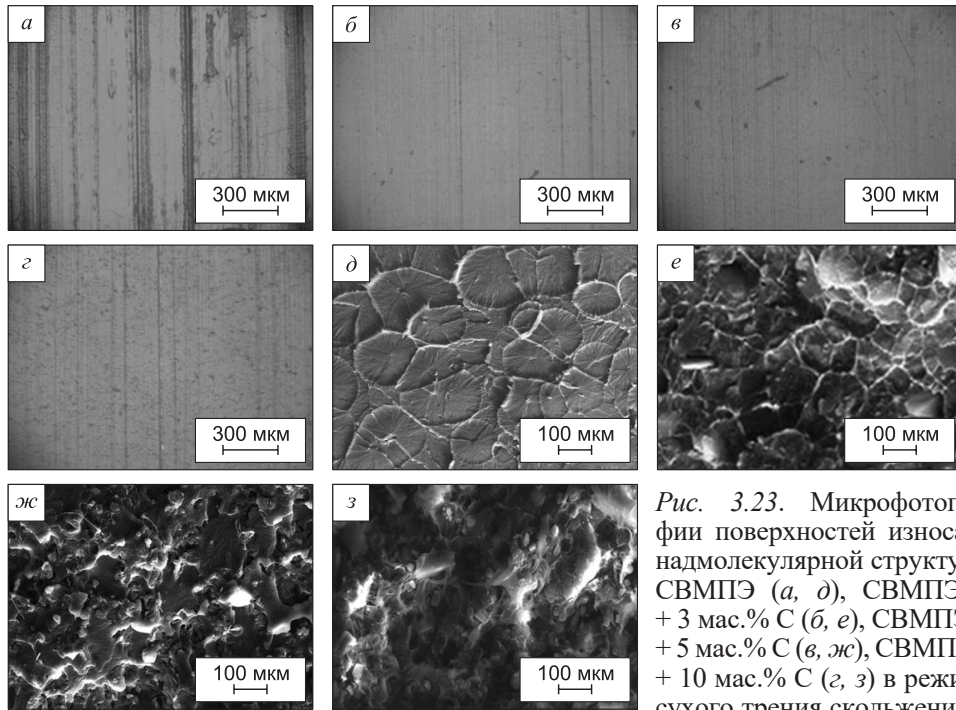


Рис. 3.23. Микрофотографии поверхностей износа и надмолекулярной структуры СВМПЭ (а, д), СВМПЭ + 3 мас.% С (б, е), СВМПЭ + 5 мас.% С (в, ж), СВМПЭ + 10 мас.% С (з, з) в режиме сухого трения скольжения

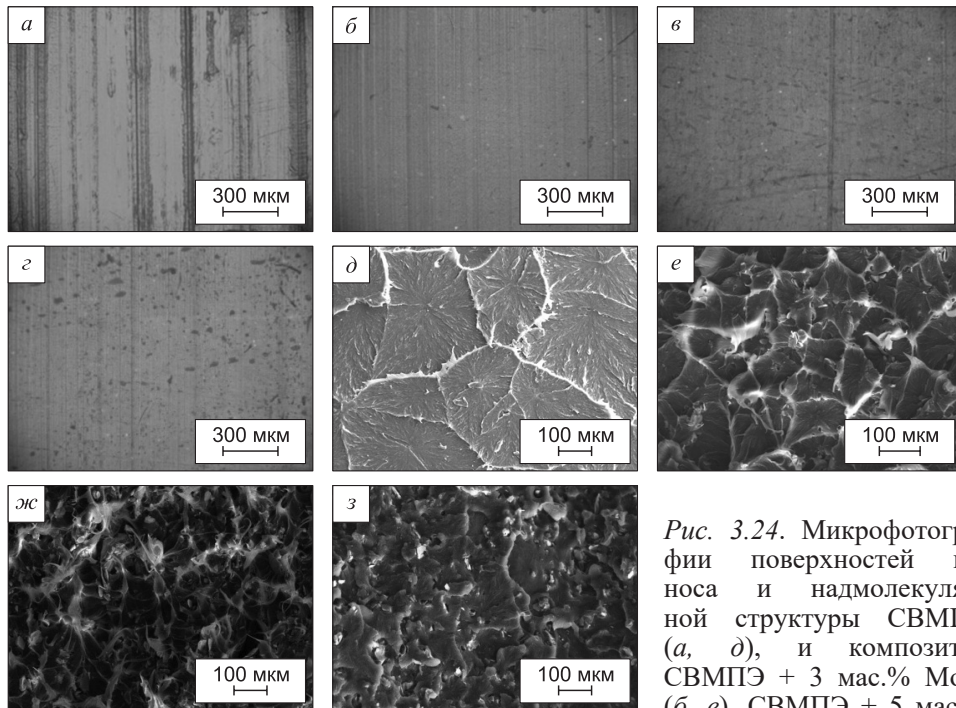


Рис. 3.24. Микрофотографии поверхностей износа и надмолекулярной структуры СВМПЭ (а, д), и композитов СВМПЭ + 3 мас.% MoS₂ (б, е), СВМПЭ + 5 мас.% MoS₂ (в, ж), СВМПЭ + 10 мас.% MoS₂ (з, з) на стадии установившегося износа в режиме сухого трения скольжения

MoS₂ (в, ж), СВМПЭ + 10 мас.% MoS₂ (з, з) на стадии установившегося износа в режиме сухого трения скольжения

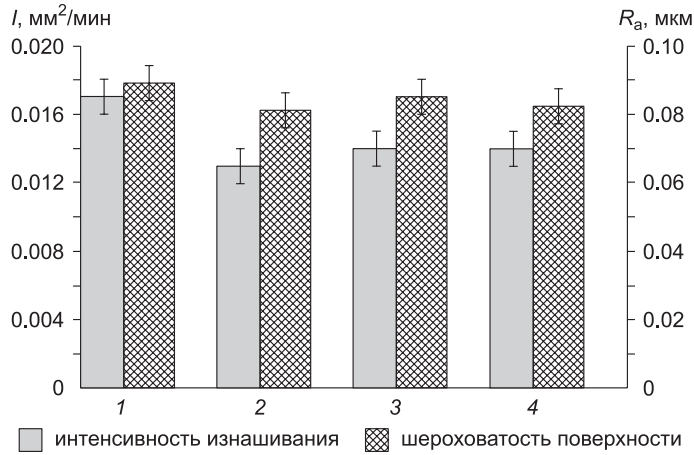


Рис. 3.25. Интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности трения (R_a) СВМПЭ и композитов: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ + 3 мас.% MoS₂ (2), СВМПЭ + 5 мас.% MoS₂ (3), СВМПЭ + 10 мас.% MoS₂ (4) на стадии установившегося износа в смазочной среде (дистиллированная вода)

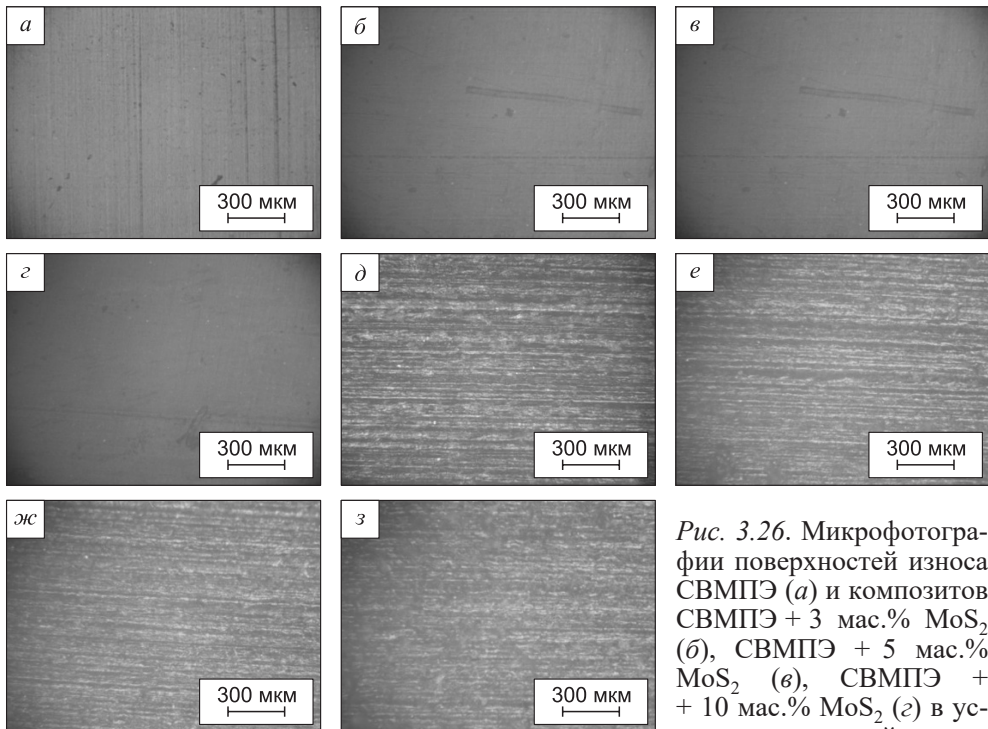


Рис. 3.26. Микрофотографии поверхностей износа СВМПЭ (а) и композитов СВМПЭ + 3 мас.% MoS₂ (б), СВМПЭ + 5 мас.% MoS₂ (в), СВМПЭ + 10 мас.% MoS₂ (г) в условиях смазочной среды;

СВМПЭ (д) и композитов СВМПЭ + 3 мас.% С (е), СВМПЭ + 5 мас.% С (ж), СВМПЭ + 5 мас.% MoS₂ (з) в режиме абразивного изнашивания. Размер зерна абразива Р 240

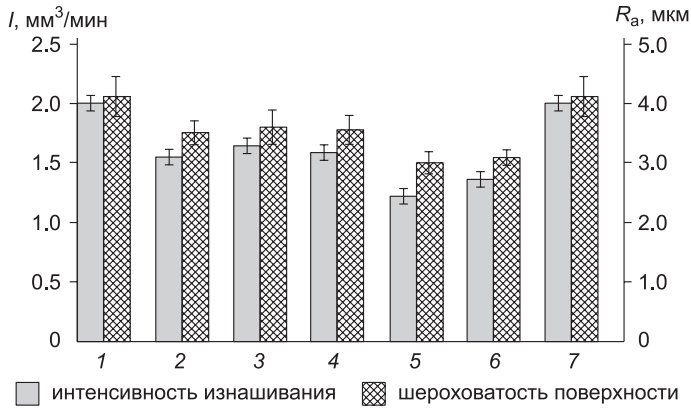


Рис. 3.27. Интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (R_a) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-С, СВМПЭ- MoS_2 : чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ + 3 мас.% С (2), СВМПЭ + 5 мас.% С (3), СВМПЭ + 10 мас.% С (4), СВМПЭ + 3 мас.% MoS_2 (5), СВМПЭ + 5 мас.% MoS_2 (6), СВМПЭ + 10 мас.% MoS_2 (7) на стадии установившегося износа в режиме абразивного изнашивания. Размер зерна абразива Р 240

изнашивания чистого СВМПЭ наблюдаются тонкие микробороздки износа, тогда как в композитах они отсутствуют. Подобная картина изнашивания в условиях смазочной среды наблюдается и при трении материалов СВМПЭ-С. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что наполнители дисульфид молибдена и графит играют роль твердой смазки в условиях сухого трения скольжения композитов на основе СВМПЭ (подобие жидкой граничной смазки и твердой смазки в составе полимера).

Абразивное изнашивание. Проанализировано влияние наполнителей (С и MoS_2) на сопротивление абразивному изнашиванию микрокомпозитов на основе СВМПЭ. На рис. 3.27 приведена диаграмма интенсивности абразивного изнашивания всех исследованных композитов при размере зерна абразива Р240 (58.5 мкм).

Из рис. 3.27 следует, что сопротивление абразивному изнашиванию возрастает при наполнении СВМПЭ дисульфидом молибдена и графитом максимум в 1.3–1.5 раза. Причем композиты с дисульфидом молибдена обладают несколько большей износостойкостью по сравнению с композитами СВМПЭ + n мас.% С. От содержания графита абразивная износостойкость зависит слабо (столбцы 2–4), а дисульфид молибдена эффективнее при содержании 3–5 мас.% даже при изнашивании (столбцы 5–7) абразивом Р 240. На рис. 3.26 для сравнения приведены микрофотографии поверхности абразивного изнашивания чистого СВМПЭ (рис. 3.26, д) и композитов на его основе (рис. 3.26, е–з). Из рис. 3.26 видно, что частицы закрепленного абразива режут матрицу, однако следы резания в композитах менее глубокие по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. В композите СВМПЭ + 5 мас.% MoS_2 шероховатость дорожек трения (R_a) ниже, чем при наполнении СВМПЭ графитом (2.6 против 3.2 мкм), как видно на рис. 3.26, з. Это свидетельствует о том, что дисульфид молибдена и графит, как и при сухом трении скольжения, облегчают проскальзывание абразивной бумаги по поверхности

образца, но «защитить» матрицу в силу несоизмеримости размеров наполнителя и зерна абразива не способны (1–4 мкм против 58.6 мкм).

Авторами в [3.31] было показано, что морфология поверхности абразивного износа образцов СВМПЭ и микрокомпозитов на его основе определяется размером частиц наполнителя и зернистостью абразива. Указано на существование оптимального состава и соотношения размеров наполнителя и зернистости абразива, обеспечивающих высокую абразивную износостойкость микрокомпозитов на основе СВМПЭ. При этом зависимость интенсивности абразивного износа от размера зерна абразива подобна зависимости шероховатости поверхности трения от величины шлифопорошка.

Известно, что дисульфид молибдена и графит благодаря слоистому строению кристаллической решетки имеют высокую адгезию к металлической поверхности, поэтому быстро формируют микрослой переноса на контртеле [3.30]. Данный слой имеет высокую прочность, и при эксплуатации трибосопряжения в условиях сухого трения скольжения происходит взаимное перемещение пластинок (чешуек) дисульфида молибдена (графита), снижая трение и изнашивание деталей машин и изделий. В условиях абразивного износа имеет место резание матрицы частицами закрепленного абразива без заметного взаимодействия с наполнителем (вследствие несоизмеримости размеров наполнителя и зерна абразива), поэтому абразивная износостойкость тех же композитов определяется размером зерна абразива и прочностью сформировавшейся надмолекулярной структуры. Введение частиц С и MoS_2 в СВМПЭ-матрицу позволяет без значительного снижения механических характеристик повысить сопротивление изнашиванию для трех различных схем триботехнических испытаний.

Таким образом, найдено содержание микропорошков графита (3 мас.%) и дисульфида молибдена (10 мас.%), обеспечивающее повышение сопротивления изнашиванию при сухом трении скольжения до двух раз. Указанный эффект сопровождается снижением коэффициента трения до 1.5 раз. Дисульфид молибдена и графит выполняют роль твердой смазки композитов на основе СВМПЭ и в условиях смазочной среды. При абразивном изнашивании роль С и MoS_2 как твердой смазки в повышении износостойкости полимерных композитов на основе СВМПЭ частично нивелируется несоразмерностью наполнителей и зернистости абразива, а дисульфид молибдена оказывается более эффективным наполнителем с позиций абразивной износостойкости.

3.3.3. Износостойкость твердосмазочных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного стеаратом кальция

В качестве твердой смазки может также выступить стеарат кальция ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{CaO}_4$, СК), который представляет собой смесь кальциевых солей стеариновой и синтетических жирных кислот и используется при переработке пластмасс в качестве пластификатора и антиадгезива, а в медицине (фармацевтике) в качестве эмульгатора, смазочного материала, загустителя [3.32, 3.33]. Стеарат кальция нетоксичен, обладает биосовместимостью, а следовательно, возможностью медицинского применения. Исследования по использованию стеарата кальция в качестве наполнителя СВМПЭ отсутствуют.

В табл. 3.6 приведены трибомеханические характеристики СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% СК. Из таблицы следует, что твердость по Шору D

Таблица 3.6

Механические свойства и коэффициент трения композиций СВМПЭ-СК

Содержание наполнителя СК, мас. %	Плотность, ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности, σ_b , МПа	Относительное удлинение до размера ϵ , %	Кристалличность χ , %	Коэффициент трения, f	
						сухое трение	вода
0	0.936	59.5±0.6	32.3±0.9	485±23.6	56.5	0.120	0.079
1	0.935	58.9±0.7	34.7±1.0	484±25.0	44.2	0.099	0.072
3	0.937	58.3±0.5	35.0±0.9	461±24.3	42.5	0.100	0.075
5	0.940	57.5±0.6	35.1±0.9	411±19.5	41.0	0.111	0.095
10	0.941	57.3±0.5	28.8±1.0	402±15.6	38.1	0.123	0.105
20	0.955	56.4±0.6	28.8±1.1	366±17.9	37.5	0.135	0.107

составов СВМПЭ + n мас. % СК незначительно уменьшается по сравнению с чистым СВМПЭ; предел прочности сначала увеличивается (до 3–5 мас. % наполнителя), а затем уменьшается; величина относительного удлинения при разрушении изменяется незначительно при наполнении полимера наполнителем до 3 мас. %; плотность композитов возрастает.

Сухое трение скольжения. Кинетические кривые изнашивания образцов СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас. % СК (рис. 3.28, *a*) показывают, что интенсивность изнашивания последних значительно меньше, чем для ненаполненного СВМПЭ. На рис. 3.28, *b* приведена диаграмма интенсивности изнашивания на стадии установившегося износа (I , мм²/мин) указанных выше композитов.

Из рис. 3.28, *b* следует, что наименьшую интенсивность изнашивания состава СВМПЭ + 3 мас. % СК (меньше в 4 раза по сравнению с чистым СВМПЭ). Шероховатость поверхности трения СВМПЭ + 3 мас. % СК также наименьшая (рис. 3.29).

Таким образом, при сохранении прочностных характеристик (предела прочности, предельного удлинения – табл. 3.6) композиты СВМПЭ + 3 мас. % СК характеризуются четырехкратным повышением износостойкости при сухом трении скольжения. Дальнейшее увеличение содержания стеарата кальция до 20 мас. % не эффективно с позиции повышения износостойкости композитов СВМПЭ + СК, хотя и при высоком содержании указанного наполнителя износостойкость композиций существенно выше таковой для чистого СВМПЭ. Коэффициент трения (табл. 3.6) аналогичным образом изменяется с увеличением наполнителя: сначала существенно уменьшается (до 3 мас. % СК), а затем вновь повышается.

Характер зависимости шероховатости поверхности износа (R_a) от содержания наполнителя аналогичен изменению интенсивности изнашивания (I) и коэффициента трения (табл. 3.6) всех исследованных материалов (см. рис. 3.28, *b*).

Для выяснения связи между характером износа при сухом трении скольжения, сформировавшейся структурой и количеством стеарата кальция в композитах на основе СВМПЭ проведено исследование поверхности изнашивания на стадии установившегося износа и надмолекулярная структура композиций СВМПЭ + n мас. % СК (см. рис. 3.29), из которого следует, что наполнение СВМПЭ частицами стеарата кальция приводит к постепенному изменению надмолекулярной структуры, а именно, формированию сферолитной структуры (росту сферолитов). Видно, что надмолекулярная структура СВМПЭ становит-

ся менее однородной, что связано с торможением частицами наполнителя роста сферолитов при кристаллизации. В композитах с высоким содержанием наполнителя сферолитная структура фактически не образуется (рис. 3.29, з). Из рисунков также видно, что адгезия между наполнителем и матрицей отсутствует.

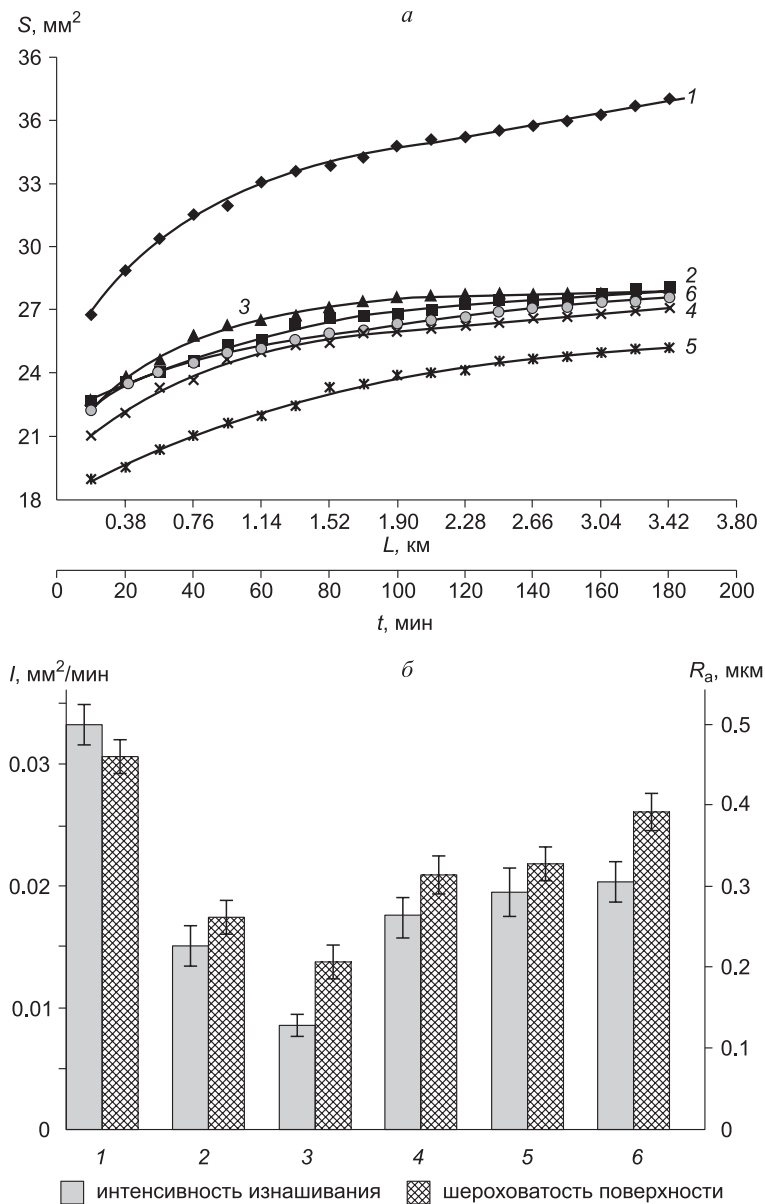


Рис. 3.28. Кинетические кривые (а), интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (R_a) (б) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-СК: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ + 1 мас.% СК (2), СВМПЭ + 3 мас.% СК (3), СВМПЭ + 5 мас.% СК (4), СВМПЭ + 10 мас.% СК (5), СВМПЭ + 20 мас.% СК (6) на стадии установившегося износа в режиме сухого трения

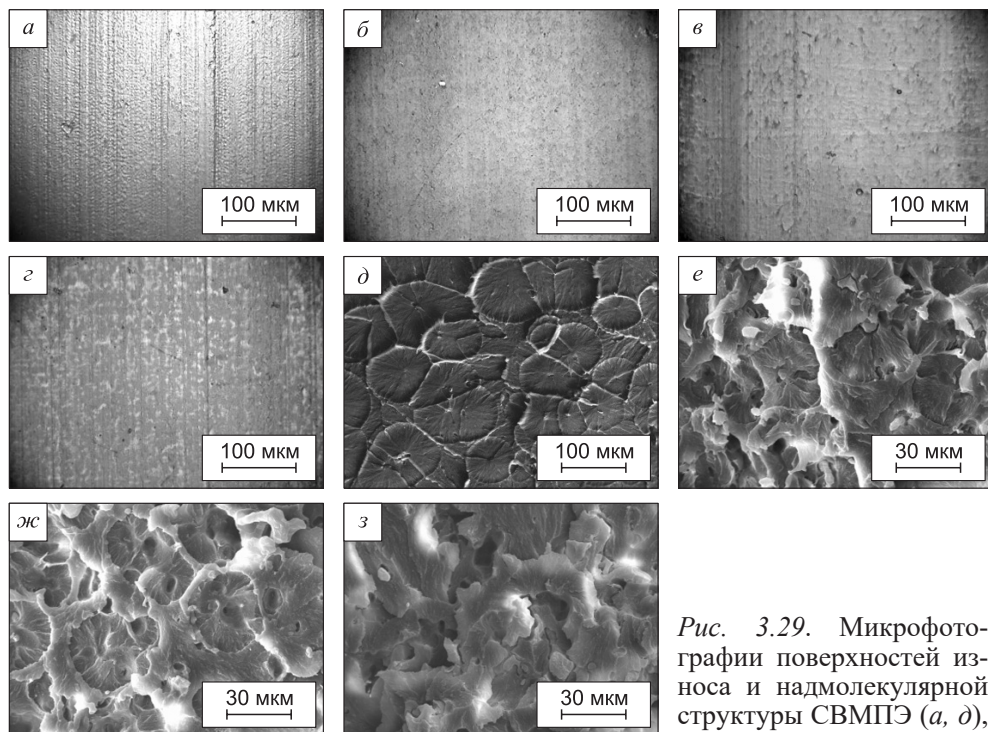


Рис. 3.29. Микрофотографии поверхностей износа и надмолекулярной структуры СВМПЭ (а, д), СВМПЭ + 3 мас.% СК (б, е), СВМПЭ + 5 мас.% СК (в, ж), СВМПЭ+10 мас.% СК (г, з) в режиме сухого трения скольжения

(б, е), СВМПЭ + 5 мас.% СК (в, ж), СВМПЭ+10 мас.% СК (г, з) в режиме сухого трения скольжения

Микроборозды, присутствовавшие на поверхности трения чистого СВМПЭ, практически исчезают в композите, содержащем 3 мас.% СК, и вновь наблюдаются при дальнейшем увеличении содержания наполнителя (рис. 3.29, а–з).

Из ИК-спектров чистого и наполненного стеаратом кальция СВМПЭ на рис. 3.30 следует, что в композитах СВМПЭ-СК наблюдается повышение интенсивности линий С-Н (750 см^{-1}) и С=С (1640 см^{-1}). Это указывает на появление дополнительных химических связей в наполненном полимере, обеспечивающих повышение прочности σ_b наполненного композита (табл. 3.6) [3.34]. Кроме того, введение «мягкого» наполнителя в виде стеарата кальция снижает твердость СВМПЭ на единицу.

Трение в условиях граничной смазки. Результаты испытаний композитов на износ в дистиллированной воде указывают на то, что стеарат кальция работает как твердая смазка в условиях сухого трения и в среде жидкой смазки. На рис. 3.31 приведены кинетические кривые износа (а), интенсивность изнашивания и шероховатость поверхности износа (б) композитов СВМПЭ + n мас.% СК в условиях смазочной среды.

Из рис. 3.31 следует, что при наличии граничной смазки, во-первых, происходит уменьшение интенсивность изнашивания как чистого СВМПЭ, так и композитов СВМПЭ-СК. Во-вторых, интенсивность изнашивания композитов СВМПЭ-СК в среде дистиллированной воды ниже, чем чистого СВМПЭ в той

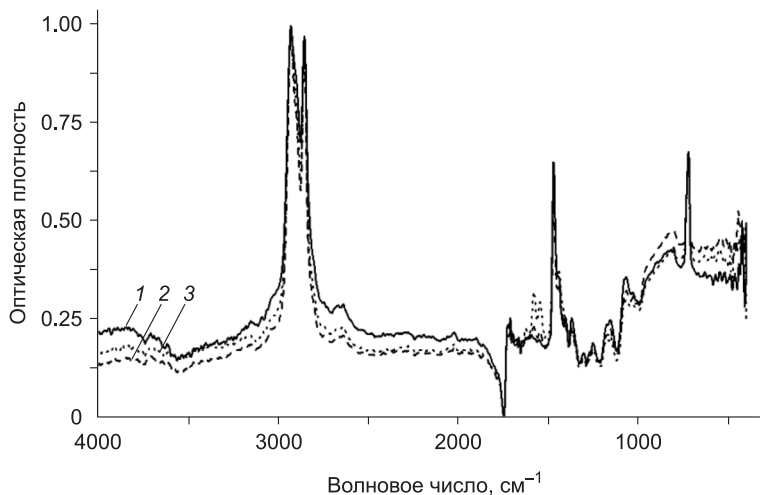


Рис. 3.30. ИК-спектры чистого СВМПЭ (1) и композитов: СВМПЭ + 3 мас.% СК (2) и СВМПЭ + 10 мас.% СК (3)

же среде. Аналогично шероховатость поверхности износа (R_a) композиций в смазочной среде ниже, чем чистого СВМПЭ (рис. 3.31, б).

Зависимость коэффициента трения исследуемых ПКМ от содержания наполнителя СК в смазочной среде аналогична таковой в условиях сухого трения скольжения (табл. 3.6).

На рис. 3.32, а–г показана поверхность изнашивания СВМПЭ и композитов СВМПЭ-СК в условиях смазочной среды. В то время как на поверхности трения чистого СВМПЭ наблюдаются тонкие микробороздки износа, в композитах они отсутствуют. Эти результаты свидетельствуют о том, что стеарат кальция выполняет роль твердой смазки композитов на основе СВМПЭ в условиях сухого трения скольжения.

Подтверждением вышесказанного являются данные микроанализа поверхности контртела (рис. 3.33). Пленки переноса на контртеле не фиксируются, а повышенное содержание углерода на его поверхности свидетельствует лишь о выравнивании шероховатости последнего мягким стеаратом кальция.

Абразивное изнашивание. Проанализировано влияние стеарата кальция на сопротивление абразивному изнашиванию микрокомпозитов на основе СВМПЭ. На рис. 3.34 приведена диаграмма интенсивности абразивного изнашивания всех исследованных ПКМ при действии абразива 240 с размером зерна 58.5 мкм.

Из рис. 3.34 следует, что интенсивность абразивного изнашивания возрастает при наполнении СВМПЭ стеаратом кальция, причем при большом содержании наполнителя (10–20 мас.%) абразивный износ возрастает многократно (в 13–17 раз, столбцы 5 и 6). На рис. 3.32, д–з приведены микрофотографии поверхности абразивного изнашивания СВМПЭ (д) и композитов СВМПЭ-СК (е–з), на которых видно, что частицы закрепленного абразива режут прежде всего мягкий наполнитель, определяющий низкую абразивную износостойкость композитов. Во-вторых, стеарат кальция не способен защитить матрицу из-за несоизмеримости размеров частиц наполнителя и зерен абразива (1–7 против 58.6 мкм). С позиций

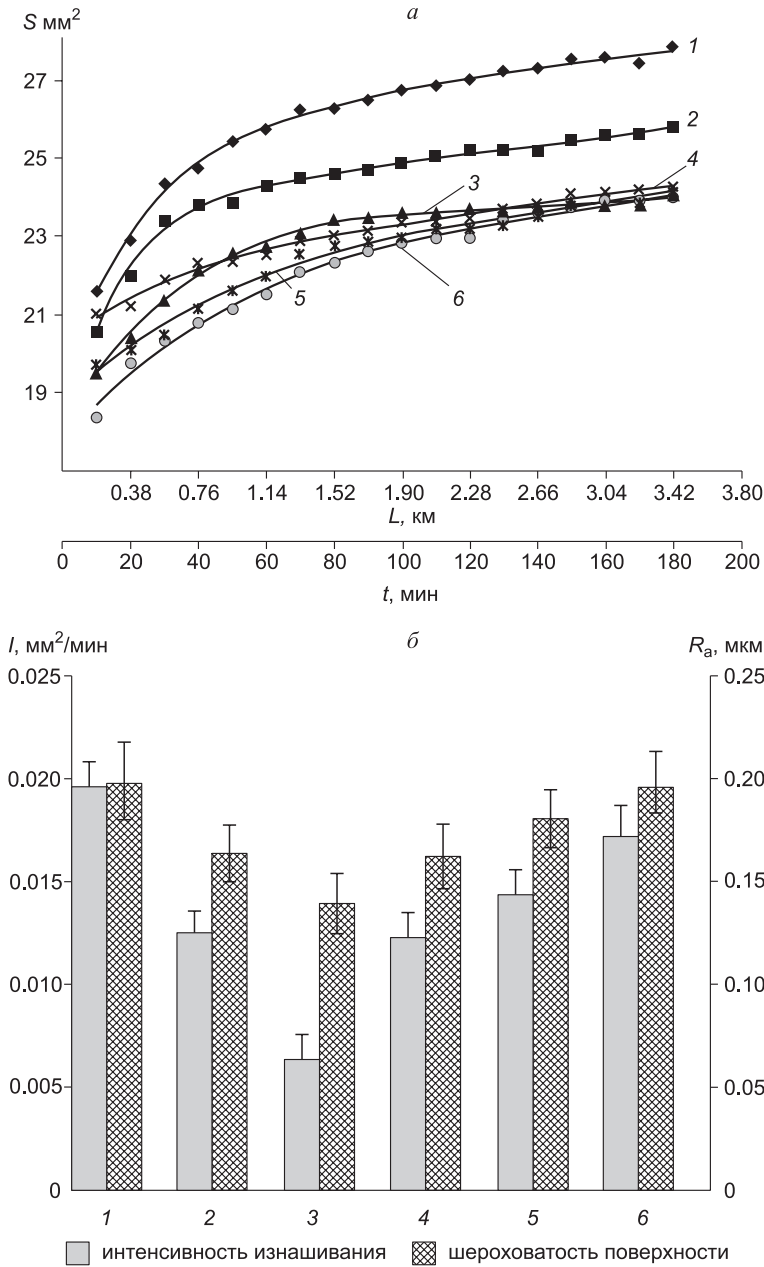


Рис. 3.31. Кинетические кривые износа (а), интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (R_a) (б) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-СК: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ + 1 мас.% СК (2), СВМПЭ + 3 мас.% СК (3), СВМПЭ + 5 мас.% СК (4), СВМПЭ + 10 мас.% СК (5), СВМПЭ + 20 мас.% СК (6) в смазочной среде (дистиллированная вода)

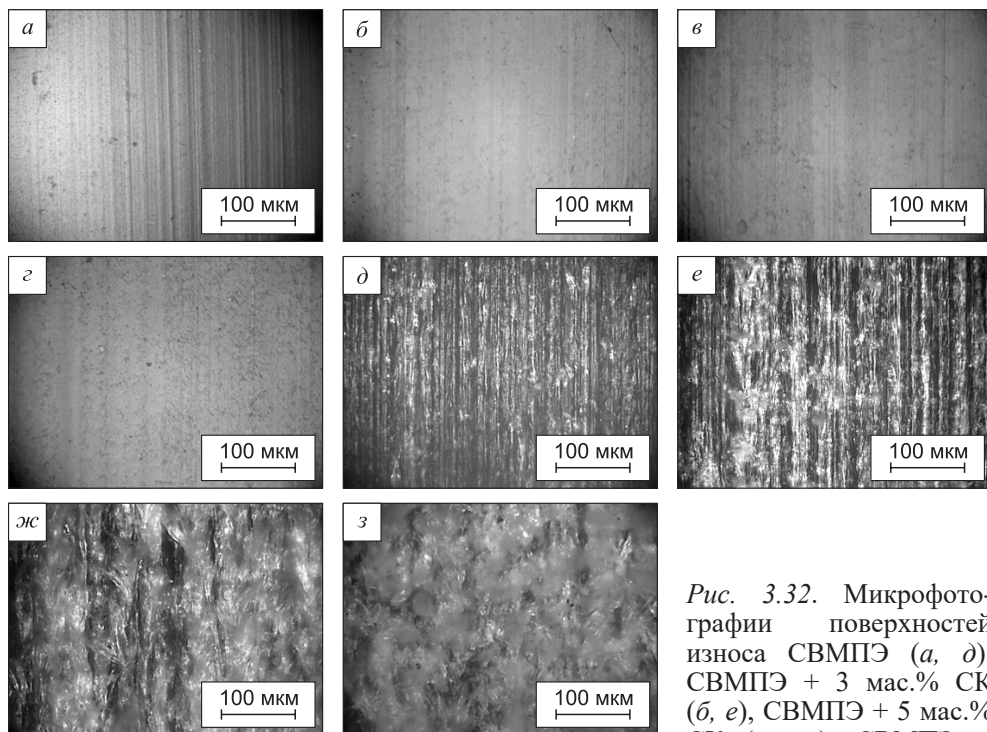


Рис. 3.32. Микрофотографии поверхностей износа СВМПЭ (а, д), СВМПЭ + 3 мас.% СК (б, е), СВМПЭ + 5 мас.% СК (в, ж), СВМПЭ +

+ 10 мас.% СК (з, з) в условиях смазочной среды (а–з) и абразивного изнашивания (д–з)

повышения износостойкости и сохранения механических характеристик стеарат кальция проявил себя как наиболее эффективный микронаполнитель высокомолекулярной матрицы СВМПЭ, обеспечивающий значительное понижение температуры поверхности образца (изделия) (рис. 3.35).

В условиях абразивного износа происходит резание матрицы и мягкого наполнителя СК частицами закрепленного абразива, поэтому износостойкость

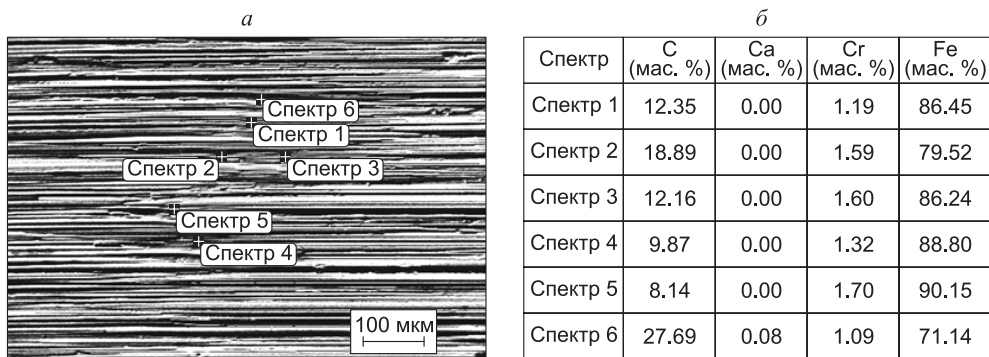


Рис. 3.33. Микрофотография (а) и микроанализ поверхности контртела после испытаний композита СВМПЭ + 20 мас.% СК (б) в условиях сухого трения

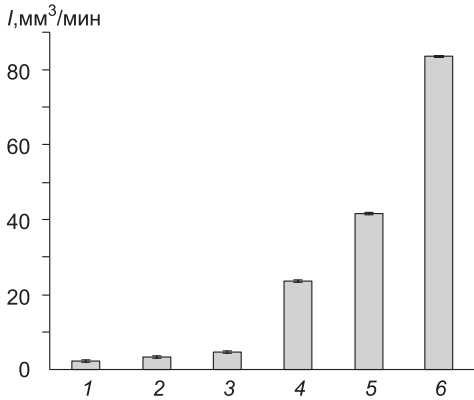


Рис. 3.34. Интенсивность изнашивания (I) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-СК: СВМПЭ (1), СВМПЭ + 1 мас.% СК (2), СВМПЭ + 3 мас.% СК (3), СВМПЭ + 5 мас.% СК (4), СВМПЭ + 10 мас.% СК (5), СВМПЭ + 20 мас.% СК (6) на стадии установившегося абразивного износа абразивом Р 240

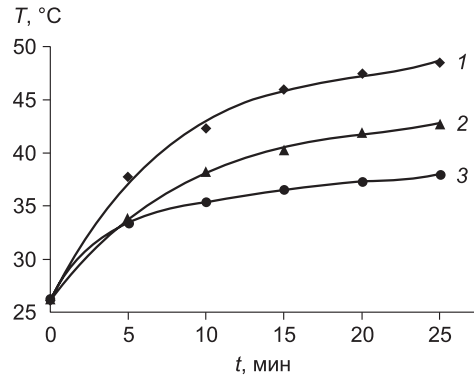


Рис. 3.35. Кинетические кривые температуры поверхности трения образцов СВМПЭ (1) и композитов СВМПЭ + 3 мас.% СК (2), СВМПЭ + 20 мас.% СК (3) при сухом трении скольжения

композитов СВМПЭ-СК определяется прочностью наполнителя и сформированной надмолекулярной структуры. Так как при абразивном изнашивании относительно мягкий стеарат кальция не способен защитить матрицу от воздействия частиц закрепленного абразива, композиты СВМПЭ-СК в этих условиях не пригодны. Оптимальным является содержание микропорошка стеарата кальция, равное 3 мас.%, при котором сопротивление изнашиванию при сухом трении скольжения увеличивается более чем 4 раза, коэффициент трения – до 1.2 раза.

3.3.4. Износостойкость твердосмазочных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного нитридом бора (НБ гексагональный)

В табл. 3.7 приведены физико-механические характеристики СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% НБ. Видно, что твердость по Шору D композитов СВМПЭ + n мас.% НБ изменяется слабо по сравнению с чистым СВМПЭ. Предел прочности уменьшается незначительно при степени наполнения до 10 мас.%, а затем уменьшается существенно. Величина удлинения до разрушения при введении наполнителя изменяется подобным образом. При наполнении СВМПЭ частицами нитрида бора заметно возрастает плотность композиций (ρ от 0.92 до 1.077 г/см³).

Кинетические кривые износа образцов СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% НБ (рис. 3.36) показывают, что интенсивность изнашивания последних меньше, чем для чистого (ненаполненного) СВМПЭ.

Из рис. 3.36, б следует, что наименьшая интенсивность износа зафиксирована в композициях СВМПЭ + 10 мас.% НБ (интенсивность изнашивания уменьшается только в 1.8 раза по сравнению с чистым СВМПЭ, что является наименьшим показателем среди всех композитов с твердосмазочными наполнителями).

Таблица 3.7

Механические свойства и коэффициент трения композиций СВМПЭ-НБ

Содержание наполнителя НБ, мас.%	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности, σ_b , МПа	Удлинение до разрушения ϵ , %	Кристалличность χ , %	Коэффициент трения f	
						сухое трение	вода
0	0.92	59.5±0.6	32.3±0.9	485±23.6	56.2	0.120	0.079
3	0.937	58.4±0.5	26.7±0.8	395±20.2	45.0	0.090	0.055
5	0.947	58.0±0.8	24.1±0.9	360±16.4	41.2	0.085	0.042
10	0.975	58.6±0.5	20.9±1.0	329±12.5	38.3	0.083	0.037
20	1.077	58.2±0.7	14.3±1.1	110±15.9	12.3	0.082	0.035

Шероховатость поверхности трения СВМПЭ + 10 мас.% НБ также минимальна (рис. 3.36, б). Дальнейшее увеличение содержания нитрида бора не эффективно с позиции повышения износостойкости композитов СВМПЭ + n мас.% НБ, хотя и при высоком содержании указанного наполнителя (например, 20 мас.%) износостойкость ПКМ выше таковой для чистого СВМПЭ. Коэффициент трения уменьшается с увеличением доли наполнителя (табл. 3.7). Для всех исследованных ПКМ характер изменения шероховатости поверхности износа (R_a) от содержания наполнителя аналогичен зависимости интенсивности изнашивания (рис. 3.36, б) и коэффициента трения (табл. 3.7).

Для выяснения взаимосвязи между характером износа при сухом трении скольжения, сформировавшейся структурой и содержанием нитрида бора в композитах на основе СВМПЭ исследованы поверхности трения на стадии установившегося износа и надмолекулярная структура композитов СВМПЭ + n мас.% НБ (рис. 3.37 и 3.38).

Из рис. 3.37 следует, что наполнение СВМПЭ частицами нитрида бора приводит к постепенному изменению надмолекулярной структуры – подавлению формирования сферолитной структуры. Надмолекулярная структура СВМПЭ становится менее однородной, что связано с торможением частицами наполнителя роста сферолитов при кристаллизации. В ПКМ с высоким содержанием наполнителя (более 10 мас.%) надмолекулярная структура содержит фрагменты ламеллярного строения и агломераты частиц наполнителя.

Несмотря на особенности поведения НБ в составе композита, полученные и описанные выше результаты дают основание считать нитрид бора твердой смазкой композитов на основе СВМПЭ в условиях сухого трения скольжения (рис. 3.38, а–в). Может быть предложен следующий механизм, объясняющий повышение износостойкости СВМПЭ при наполнении частицами НБ. Нитрид бора, имея графитоподобное слоистое строение решетки, формирует микрослой переноса на контртеле и в условиях сухого трения скольжения в результате перемещения пластинок (чешуек) аналогично графиту и дисульфиду молибдена, снижая трение и интенсивность изнашивания элементов трибосопряжения.

На рис. 3.39 приведены ИК-спектры чистого и наполненного нитридом бора СВМПЭ, из которых следует, что дополнительных химических связей в композитах не образуется [3.34]. При отсутствии адгезии между наполнителем и матрицей это приводит к уменьшению твердости и предела прочности (табл. 3.7).

На рис. 3.40 представлены кинетические кривые температуры поверхности образцов чистого СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% НБ, из которого видно,

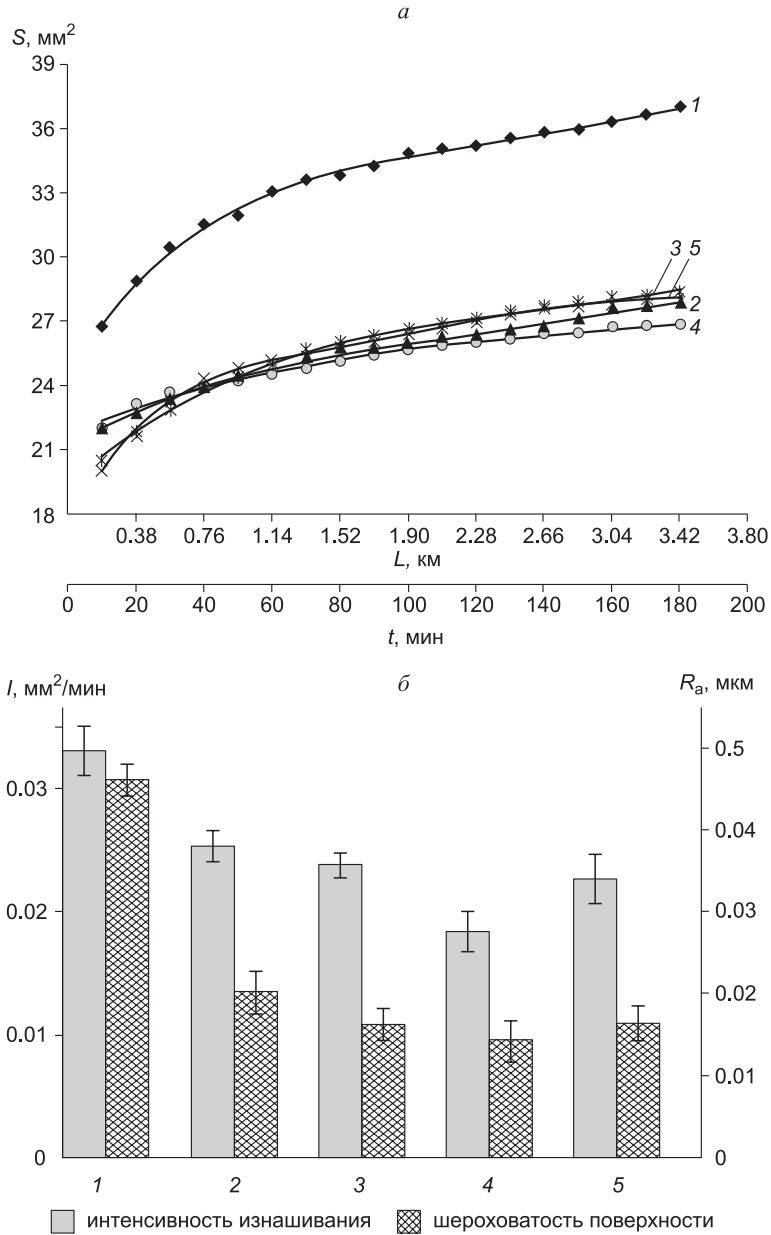


Рис. 3.36. Кинетические кривые износа (*a*) и диаграммы интенсивности изнашивания (I) и шероховатости поверхности трения (R_a) (*b*) СВМПЭ (1) и композитов на его основе с 1 (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5) мас. % НБ на стадии установившегося износа в режиме сухого трения

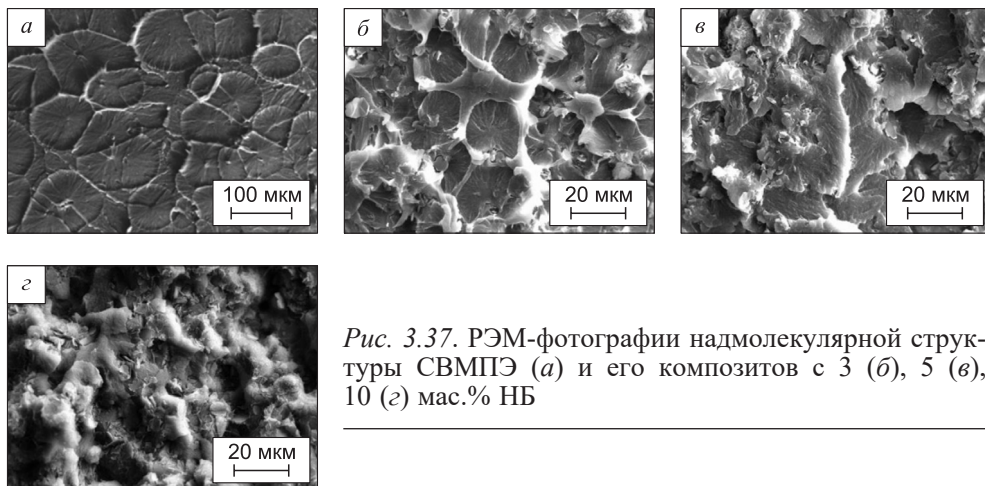


Рис. 3.37. РЭМ-фотографии надмолекулярной структуры СВМПЭ (а) и его композитов с 3 (б), 5 (в), 10 (г) мас.% НБ

что при наполнении нитридом бора температура на поверхности образцов значительно снижается. При испытании чистого СВМПЭ после 25 мин температура повышается до 51 °С, а для композитов СВМПЭ + n мас.% НБ она значительно снижается по мере увеличения содержания наполнителя (для СВМПЭ + 3 мас.% НБ составляет 44 °С, для СВМПЭ + 10 мас.% НБ – всего 38 °С).

Результаты испытаний на износ в смазочной среде (дистиллированной воде) указывают на то, что нитрид бора работает как твердая смазка в условиях сухого трения и в среде дистиллированной воды. На рис. 3.41 приведены кинетические кривые (рис. 3.41, а) и данные об интенсивности изнашивания и шероховатости поверхности износа (рис. 3.41, б) СВМПЭ + n мас.% НБ в смазочной среде. Из рис. 3.41, а следует, что при наличии граничной смазки, во-первых, интенсивность изнашивания уменьшается – как чистого СВМПЭ, так и композитов СВМПЭ + n мас.% НБ. Во-вторых, интенсивность изнашивания СВМПЭ + n мас.% НБ в среде дистиллированной воды ниже, чем чистого СВМПЭ в той же среде. Шероховатость поверхностей износа (R_a) композитов в смазочной среде также ниже, чем чистого СВМПЭ (рис. 3.41, б).

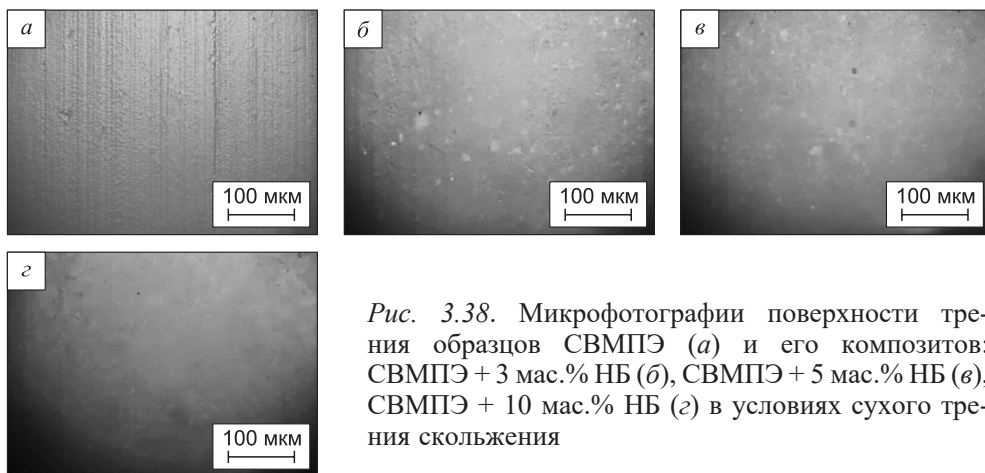


Рис. 3.38. Микрофотографии поверхности трения образцов СВМПЭ (а) и его композитов: СВМПЭ + 3 мас.% НБ (б), СВМПЭ + 5 мас.% НБ (в), СВМПЭ + 10 мас.% НБ (г) в условиях сухого трения скольжения

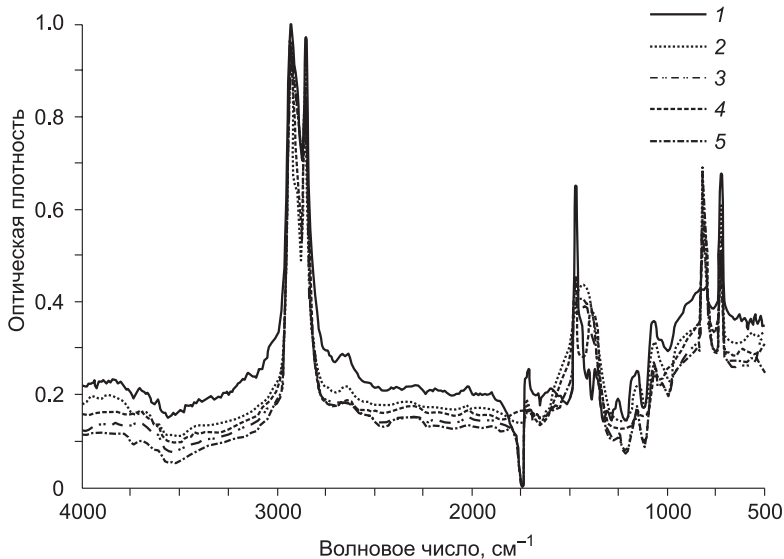
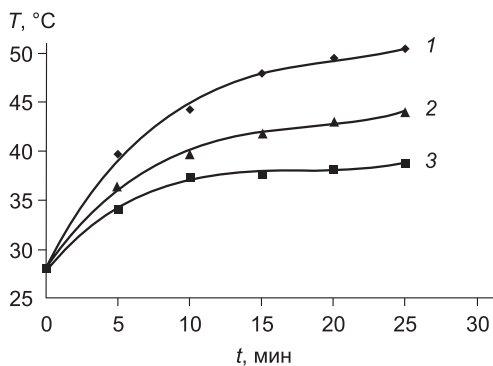


Рис. 3.39. ИК-спектры СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% НБ: исходный СВМПЭ (1), СВМПЭ + 3 мас.% НБ (2), СВМПЭ + 5 мас.% НБ (3), СВМПЭ + 10 мас.% НБ (4), СВМПЭ + 20 мас.% НБ (5)

На рис. 3.42 приведены изображения поверхностей износа в условиях граничной смазки образцов СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% НБ. Видно, что на поверхности дорожки трения чистого СВМПЭ наблюдаются тонкие «микробороздки» износа, тогда как в композитах они отсутствуют.

Зависимость коэффициента трения исследуемых композитов от содержания наполнителя НБ в смазочной среде аналогична таковой в условиях сухого трения скольжения (табл. 3.7).

На рис. 3.43 показано, что интенсивность абразивного изнашивания всех исследованных материалов снижается незначительно при наполнении СВМПЭ частицами нитрида бора (чем больше содержание НБ, тем ниже интенсивность). На рис. 3.44 приведены микрофотографии поверхности абразивного изнашивания образцов СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% НБ. Видно, что частицы закрепленного абразива режут матрицу, однако борозды пропахивания в композитах менее глубокие по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Это свидетельствует о том, что нитрид бора, как и при сухом трении скольжения,



закрепленному абразиву режут матрицу, однако борозды пропахивания в композитах менее глубокие по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Это свидетельствует о том, что нитрид бора, как и при сухом трении скольжения,

Рис. 3.40. Кинетические кривые изменения температуры поверхности трения образцов СВМПЭ (1) и композиций СВМПЭ + 3 мас.% НБ (2), СВМПЭ + 10 мас.% НБ (3) при сухом трении скольжения

облегчает проскальзывание абразивной бумаги по поверхности образца, но защитить матрицу в силу несоизмеримости размеров наполнителя и зерна абразива не способны (~10 против 58.6 мкм).

Из вышесказанного следует, что нитрид бора выполняет роль твердой смазки в процессе изнашивания композитов на основе СВМПЭ, обеспечивает повы-

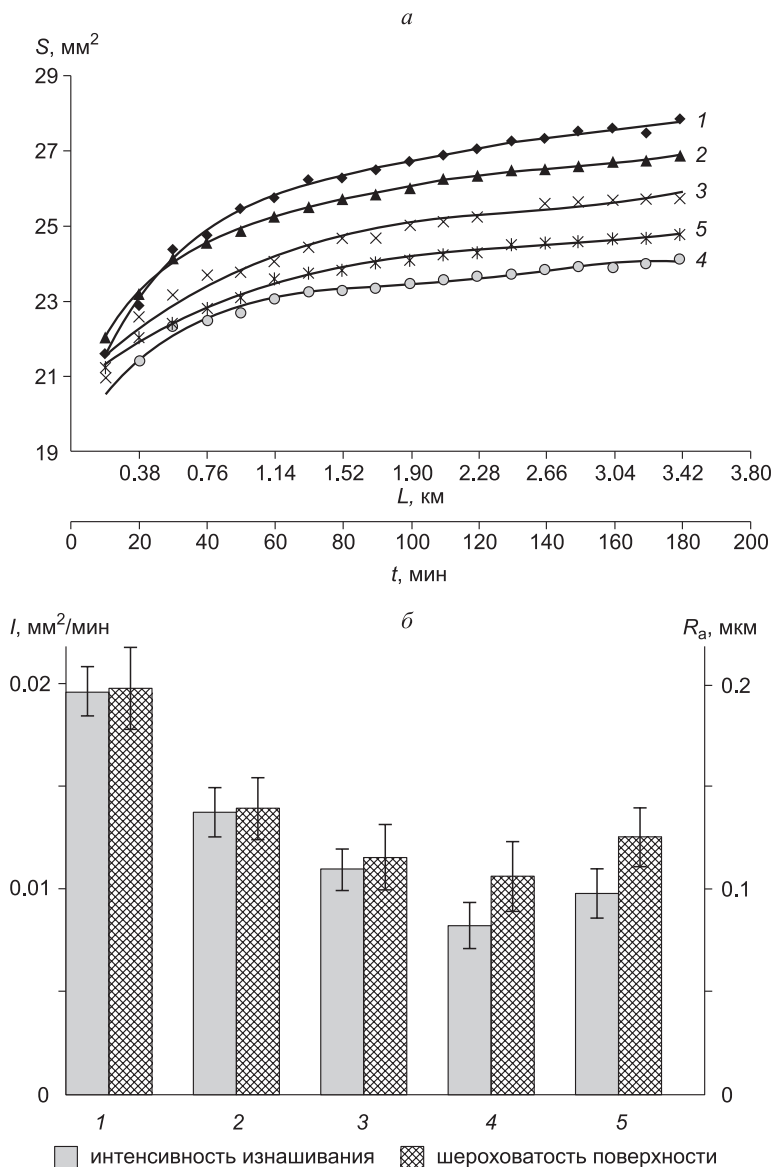


Рис. 3.41. Кинетические кривые износа в условиях граничной смазки (*a*), диаграммы интенсивности изнашивания (*I*) и шероховатости поверхности дорожки трения (R_a) (*b*) чистого СВМПЭ (1) и композитов на его основе с 1 (2), 3 (3), 5 (4), 10 (5) мас. % НБ на стадии установившегося износа; смазочная среда – дистиллированная вода

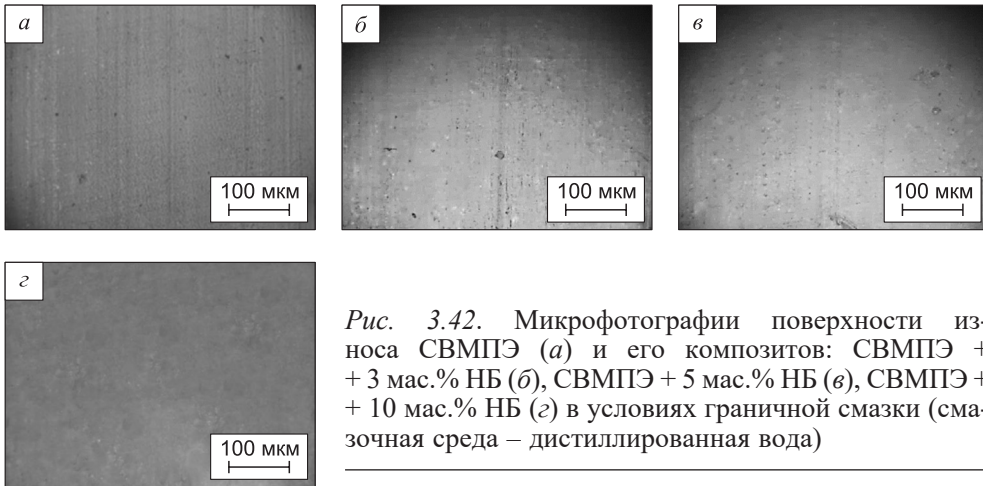


Рис. 3.42. Микрофотографии поверхности износа СВМПЭ (а) и его композитов: СВМПЭ + 3 мас.% НБ (б), СВМПЭ + 5 мас.% НБ (в), СВМПЭ + 10 мас.% НБ (з) в условиях граничной смазки (смазочная среда – дистиллированная вода)

шение износостойкости СВМПЭ до 1.8 раз. Механические свойства (предел прочности и величина относительного удлинения до разрушения) уменьшаются при наполнении нитридом бора. Интенсивность абразивного изнашивания композитов снижается несущественно при наполнении СВМПЭ частицами нитрида бора.

Таким образом, по результатам исследования структуры, триботехнических и механических свойств СВМПЭ, наполненного твердосмазочными микрочастицами (графит, дисульфид молибдена, стеарат кальция и нитрид бора), определены оптимальные содержания твердосмазочных наполнителей, формирующих максимальную износостойкость композитов на основе высокомолекулярной матрицы СВМПЭ.

Износостойкость при сухом трении скольжения повышается в 2 раза при введении 3 мас.% графита, в 1.9 раза – 10 мас.% дисульфида молибдена, в 4 раза –

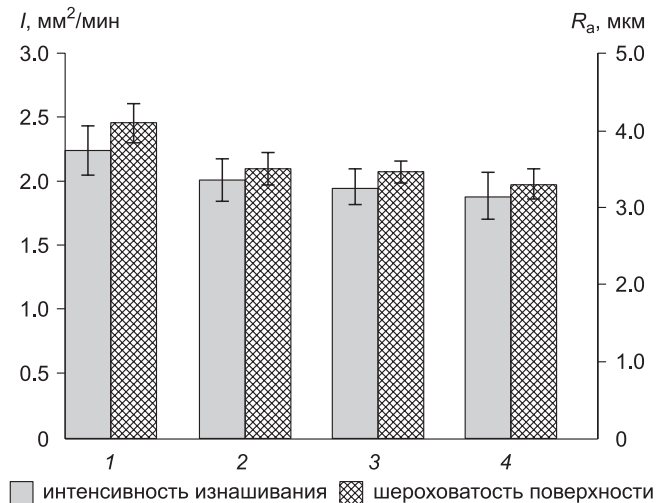


Рис. 3.43. Диаграммы интенсивности изнашивания (I) и шероховатости (R_a) СВМПЭ (1), СВМПЭ с 3 (2), 5 (3), 10 (4) мас.% НБ на стадии установившегося абразивного износа. Р 240

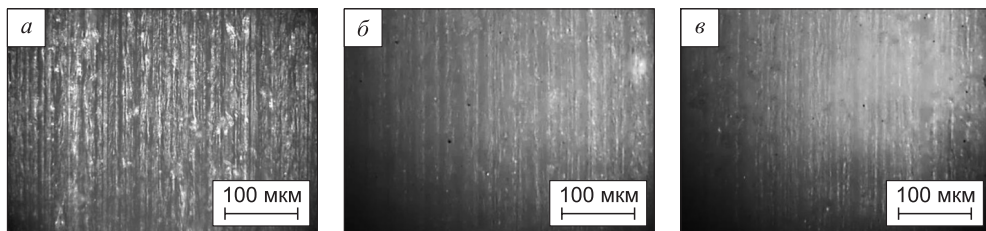


Рис. 3.44. Микрофотографии поверхностей дорожек трения СВМПЭ (а) и композитов СВМПЭ с 3 (б) и 10 (в) мас.% НБ при абразивном износе

3 мас.% стеарата кальция и в 1.8 раза – 10 мас.% нитрида бора. Наполнение СВМПЭ твердосмазочными частицами приводит к постепенному изменению надмолекулярной структуры, которая по мере увеличения степени наполнения композитов становится менее однородной. Механические характеристики (предел прочности и относительное удлинение до разрушения) композитов СВМПЭ + твердосмазочные частицы незначительно изменяются при введении С, MoS_2 и СК, уменьшаясь по мере увеличения содержания НБ.

При абразивном изнашивании роль С, MoS_2 и НБ как твердых смазок частично нивелируется несоразмерностью наполнителей и зернистости абразива, а MoS_2 оказывается более эффективным наполнителем по критерию абразивной износостойкости, которая повышается в 1.7 раза при введении 10 мас.% MoS_2 . Композиты с мягким микронаполнителем СК не пригодны для использования в условиях абразивного изнашивания.

3.3.5. Износостойкость твердосмазочных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного наночастицами и нановолокнами

В данном разделе описаны физико-механические свойства твердосмазочных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с нанонаполнителями, содержание которых, по данным авторов [3.35–3.39], следует считать оптимальным для достижения высокой износостойкости, сохранения механических свойств и надмолекулярной структуры полимера. Показано, что наночастицы можно считать ультрадисперсным твердосмазочным наполнителем, поскольку их действие, прежде всего из-за малости размера, аналогично третьему телу в паре трения. Интенсивность изнашивания зависит от состава и количества нанонаполнителя, однако массоперенос на контртело в этом случае практически отсутствует, что подтверждается микроанализом поверхности.

Тип нанонаполнителя (волокна или частицы) и его прочностные свойства могут заметно влиять на структуру и характеристики нанокompозитов на основе СВМПЭ. Исследованию зависимости свойств СВМПЭ от типа использованного наполнителя посвящено немного работ [3.40]. Ниже приводятся сопоставительные исследования влияния различных видов нанонаполнителей на структуру, физико-механические и триботехнические характеристики композитов на основе СВМПЭ, наполненного углеродными нановолокнами (УНВ), волокнами $\text{AlO}(\text{OH})$ и наночастицами (Cu , SiO_2) оптимального содержания по данным авторов [3.41] (табл. 3.8).

Таблица 3.8

**Физико-механические и триботехнические характеристики ПКМ
на основе СВМПЭ с различными нанонаполнителями**

Содержание наполнителя, мас. %	Плотность ρ , г/см ³	Кристаллическость χ , %	Предел прочности на разрыв σ_b , МПа	Удлинение ε , %	Твердость по Шору D	Коэффициент трения f	Интенсивность изнашивания, мм ² /мин	
							Стадия II	Изменение (кратность)
Исходный СВМПЭ	0.91	56.5	21.1 ± 4.0	248.5 ± 69.4	56.3 ± 1.3	0.14	0.051	–
AlO(OH), 0.5	0.90	38.7	23.4 ± 1.4	300.6 ± 27.3	57.7 ± 1.0	0.09	0.013	3.9
УНВ, 0.5	0.94	43.3	23.5 ± 1.4	334.5 ± 23.5	57.8 ± 0.8	0.13	0.009	5.7
Cu, 0.5	0.94	47.7	23.2 ± 2.1	300.5 ± 19.4	56.8 ± 0.8	0.13	0.020	2.6
SiO ₂ , 0.5	0.93	44.6	23.1 ± 2.7	296.4 ± 15.2	57.4 ± 1.2	0.13	0.016	3.2

Видно, что плотность и твердость по Шору D незначительно изменяются при наполнении СВМПЭ нановолокнами и наночастицами. Предел прочности и величина удлинения до разрушения при содержании нанонаполнителей 0.5 мас. % возрастают в большей степени при наполнении углеродными нановолокнами по сравнению с наночастицами меди. Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии степень кристаллическости при всех типах нанонаполнителей снижается на 13–17 %.

Коэффициент трения снижается незначительно от 0.14 до 0.13, и лишь при наполнении нановолокнами AlO(OH) степень уменьшения значительно выше – 0.09. Также видно, что с позиции повышения сопротивления изнашиванию волокна являются более эффективным наполнителем, чем частицы. Например, нановолокна (AlO(OH) и C) повышают износостойкость в 4–6 раз, в то время как наночастицы (Cu и SiO₂) повышают износостойкость в 2–3 раза. По-видимому, данный эффект связан с тем, что нановолокна обладают большей площадью поверхности по сравнению с наночастицами, что способствует образованию более однородной поверхности третьего тела, облегчающего проскальзывание контртела по поверхности образца. Подобный результат для микроволокон хорошо известен и описан в научно-технической литературе [3.42, 3.43].

На рис. 3.45 представлены диаграммы, позволяющие провести сравнительный анализ влияния наполнителей в виде нановолокон и наночастиц на механические и триботехнические характеристики композитов на основе СВМПЭ. Видно, как на диаграммах все образцы демонстрируют близкие по величине показатели предела прочности и удлинения до разрушения. Сопоставление результатов механических и триботехнических испытаний показывает, что в явном виде корреляция между указанными характеристиками нанокомпозитов на основе СВМПЭ не наблюдается. Это подтверждает сделанное выше предположение о том, что природа повышения износостойкости нанокомпозитов на основе СВМПЭ определяется прежде всего особенностями фрикционного взаимодействия стального контртела, полимерной матрицы и частицами/волоконными наполнителя, которые не имеют химической связи с матрицей и выступают в роли высокодисперсной смазочно-микроабразивной среды.

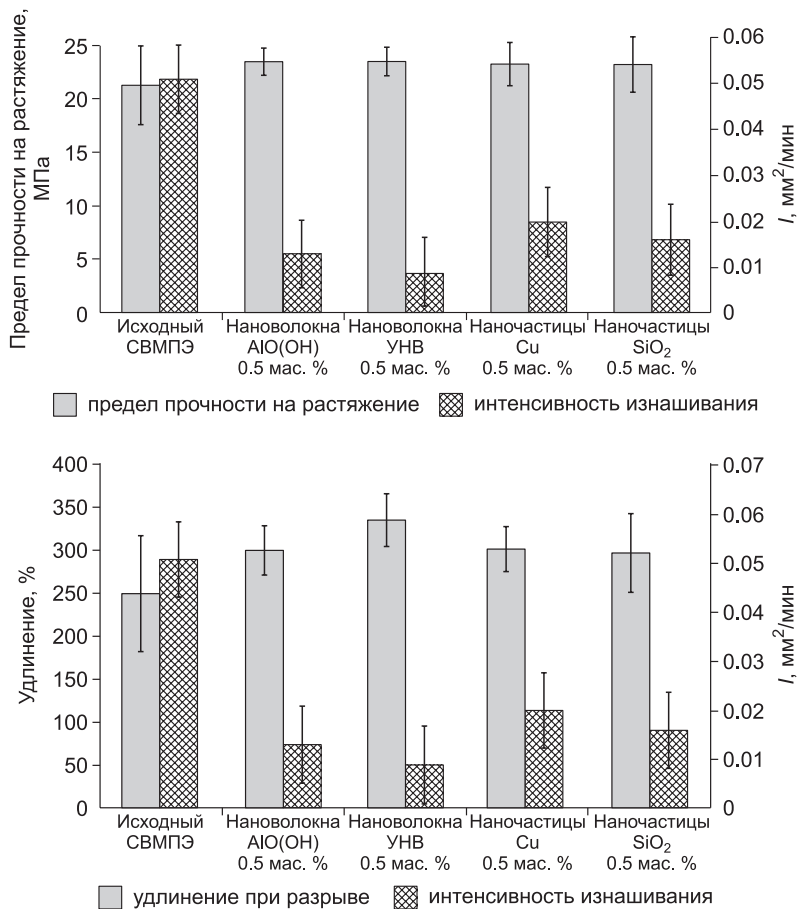


Рис. 3.45. Механические характеристики и интенсивность изнашивания нанокompозитов на основе СВМПЭ с различными нанонаполнителями

Проведенные исследования надмолекулярной структуры композитов на основе СВМПЭ, наполненных наночастицами и нановолокнами (SiO₂, Cu, AlO(OH) и УНВ) в количестве 0.5 мас.%, показали, что надмолекулярная структура композитов на основе СВМПЭ с введенными нанонаполнителями является сферолитной, как и в чистом СВМПЭ (рис. 3.46). Введение нанонаполнителей не меняет тип формирующейся надмолекулярной структуры: как для нановолокон, так и для наночастиц форма и размер сферолитов являются подобными и сопоставимыми с чистым СВМПЭ.

На рис. 3.47 представлены ИК-спектры чистого СВМПЭ и СВМПЭ, наполненного наночастицами и нановолокнами SiO₂, Cu, AlO(OH) и УНВ в количестве 0.5 мас.%. В ИК-спектре чистого полимера и композитов на его основе присутствуют характерные для СВМПЭ полосы поглощения – 719, 1467, 2851 и 2925 см⁻¹. Полосы поглощения при 1075–1065 см⁻¹, соответствующие валентным С–О колебаниям, не наблюдались в спектре чистого СВМПЭ. Выявлено повы-

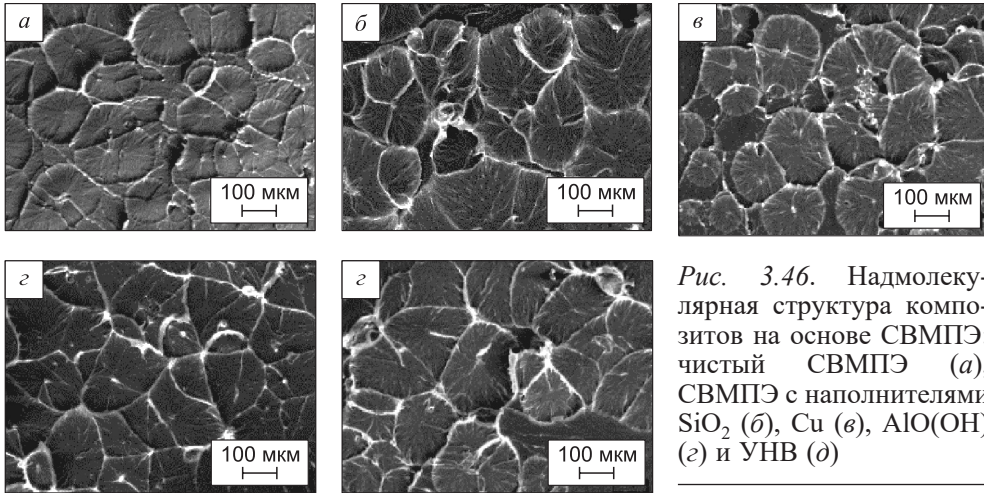


Рис. 3.46. Надмолекулярная структура композитов на основе СВМПЭ: чистый СВМПЭ (а), СВМПЭ с наполнителями SiO_2 (б), Cu (в), AlO(OH) (г) и УНВ (д)

шение интенсивности полос поглощения двойных связей при $966\text{--}959\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о реализации процессов сшивки в полимерных цепях. Кроме того, наблюдается повышение интенсивности пиков для колебаний карбонильной группы (валентные колебания C=O связи) при 1723 см^{-1} , подтверждающее образование кислородных связей на концах полимерных цепей [3.34].

Сравнительный анализ влияния нановолокон (AlO(OH) и УНВ) и наночастиц (Cu и SiO_2) на структуру, механические и триботехнические характеристики нанокомпозитов на основе СВМПЭ показывает:

- наполнение СВМПЭ нановолокнами и наночастицами в количестве 0.5 мас.%, сопровождаемое повышением плотности образцов и твердости по Шору D, позволяет повысить предел прочности на 10 %, а величину удлинения до разрушения на 20 %. Сопротивление изнашиванию нанокомпозитов при сухом трении скольжения в 2–6 раз выше по сравнению с чистым СВМПЭ;

- введение нановолокон в большей степени снижает степень кристалличности, нежели введение нанопорошков, свидетельствуя о том, что износостойкость нанокомпозитов определяется не степенью кристалличности и механическими свойствами, а характером фрикционного взаимодействия стального контртела, полимерной матрицы и не связанных с ней химически наночастиц/волокон, выступающих в качестве ультрадисперсной смазочной среды;

- оптимальное содержание наноаппенителя, обеспечивающее максимальное повышение износостойкости, составляет 0.5 мас.%; меньшее количество, по всей видимости, недостаточно для эффективного армирования полимерной матрицы и перераспределения передаваемых от контртела сдвиговых напряжений; большее количество – сопровождается агломерацией, что проявляется в формировании следов трибохимической деструкции и микроцарапин на поверхности дорожки трения;

- наполнение полимера нановолокнами AlO(OH) и УНВ является более эффективным с точки зрения повышения износостойкости, чем наполнение наночастицами (Cu и SiO_2): износостойкость повышается соответственно в 4–6 и 2–3 раза. Причиной этого, по мнению авторов, является большая площадь контакта с полимерной матрицей, что, в свою очередь, обеспечивает повышение адгезии к полимерной матрице, в том числе на поверхности трения;

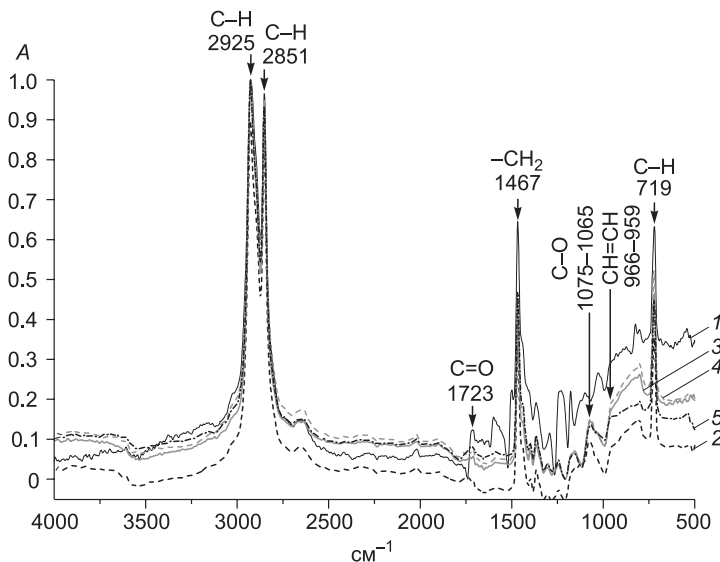


Рис. 3.47. ИК-спектры композитов на основе СВМПЭ: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ с наполнителями SiO_2 (2), Cu (3), $\text{AlO}(\text{OH})$ (4) и УНВ (5)

– более гладкая поверхность трения нанокompозитов в сравнении с исходной матрицей является признаком того, что наночастицы/нановолокна при фрикционном взаимодействии могут выполнять роль ультрадисперсной смазочной среды, облегчающей скольжение стального контртела по поверхности полимерного нанокompозита;

– введение нанонаполнителей не изменяет тип формирующейся надмолекулярной структуры, но в силу высокой поверхностной энергии нанонаполнителя способствует протеканию выявляемых по изменениям ИК-спектров процессов сшивки углеводородных цепей, а также образованию кислородных связей в составе полимерных цепочек.

В табл. 3.9 и на рис. 3.48 представлены показатели интенсивности абразивного изнашивания и шероховатости поверхности износа композитов на основе СВМПЭ, наполненных наночастицами и нановолокнами (SiO_2 , Cu, $\text{AlO}(\text{OH})$)

Таблица 3.9

Интенсивность абразивного изнашивания и шероховатость поверхностей трения СВМПЭ, наполненного наночастицами и нановолокнами SiO_2 , Cu, $\text{AlO}(\text{OH})$ и УНВ

Материал	Интенсивность изнашивания I , $\text{мм}^3/\text{мин}$		Шероховатость поверхности износа R_a , $\mu\text{м}$
	Стадия II	Изменение (кратность)	
СВМПЭ	2.067	–	4.26 ± 0.73
СВМПЭ + 0.5 % SiO_2	1.228	1.8	3.20 ± 0.33
СВМПЭ + 0.5 % Cu	1.410	1.5	3.21 ± 0.03
СВМПЭ + 0.5 % $\text{AlO}(\text{OH})$	1.303	1.6	3.20 ± 0.18
СВМПЭ + 0.5 % УНВ	1.401	1.5	3.23 ± 0.34

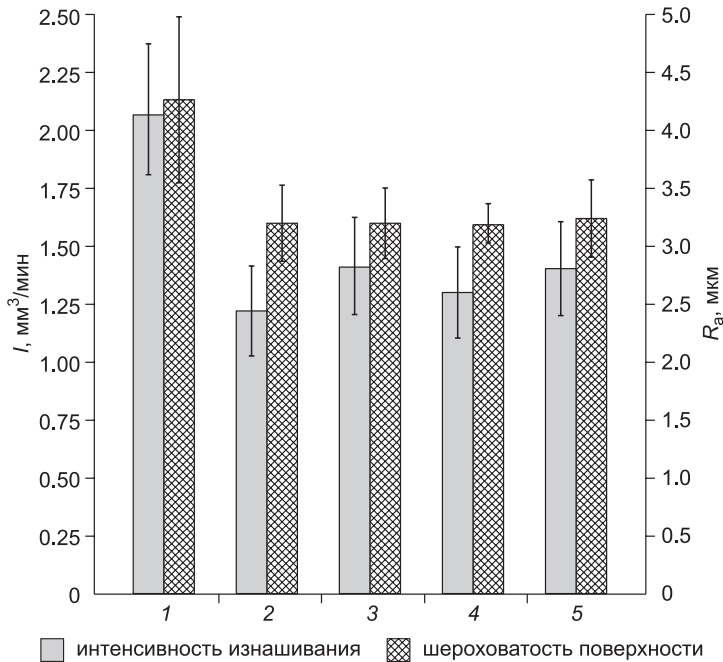


Рис. 3.48. Показатели интенсивности абразивного изнашивания и шероховатости поверхности трения СВМПЭ (1) и СВМПЭ, наполненного наночастицами и нановолокнами SiO_2 (2), Cu (3), $\text{AlO}(\text{OH})$ (4) и УНВ (5) в количестве 0.5 мас.%. Зернистость абразива Р 240

и УНВ). Износостойкость при введении нанонаполнителей возрастает в 1.5–1.8 раза.

Поверхность нанокомпозитов после абразивного изнашивания аналогична поверхности износа чистого СВМПЭ (рис. 3.49). На образцах ненаполненного СВМПЭ видны бороздки, образовавшиеся в результате пропахивания и резания. Формирование типичных глубоких и широких бороздок связано с тем, что наноразмерные наполнители лишь незначительно снижают разрушающее воздействие закрепленных абразивных частиц и, соответственно, интенсивность изнашивания. Причиной последнего, наиболее вероятно, является небольшой размер частиц наполнителя. Поэтому улучшение абразивной износостойкости СВМПЭ, армированного более мелкими частицами наполнителя, является крайне незначительным по сравнению с результатом введения более крупных частиц микронного размера [3.41].

Таким образом, отсутствие формирования новых химических связей, незначительное изменение кристалличности, отсутствие пористости, подобие топографии поверхности трения, слабая зависимость абразивной износостойкости от типа нанонаполнителя (по сравнению с микрокомпозитами) позволяют предположить, что нанонаполнители оказывают влияние на абразивное изнашивание преимущественно через формирование надмолекулярной структуры и характер ее последующей деструкции при резании частицами закрепленного абразива. В результате нанонаполнители, частично изменяя надмолекулярную структуру при

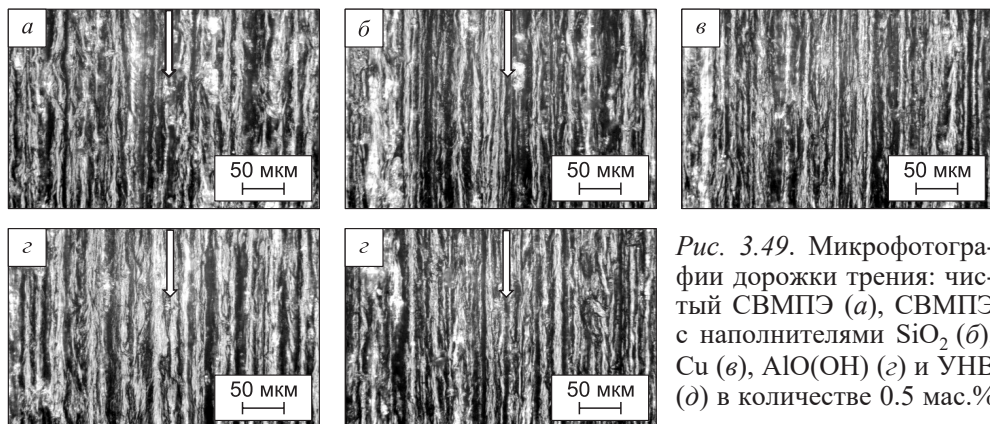


Рис. 3.49. Микрофотографии дорожки трения: чистый СВМПЭ (а), СВМПЭ с наполнителями SiO_2 (б), Cu (в), AlO(OH) (г) и УНВ (д) в количестве 0.5 мас.%

компрессионном спекании, способны оказывать влияние на сопротивление абразивному изнашиванию. Кроме того, наночастицы в составе полимерной матрицы, как и при сухом трении скольжения, способствуют проскальзыванию контртела относительно образца, частично снижая интенсивность изнашивания.

Проведен сравнительный анализ роли нанонаполнителей в обеспечении износостойкости композитов на основе СВМПЭ при абразивном изнашивании и в условиях сухого трения скольжения. Морфология поверхности и интенсивность изнашивания СВМПЭ и нанокомпозитов на его основе при сухом трении скольжения в отсутствие абразива описаны выше, где показано, что износостойкость СВМПЭ при наполнении наночастицами и нановолокнами возрастает в 4–6 раз. Интенсивность изнашивания нанокомпозитов в этом случае коррелирует с шероховатостью поверхности трения (R_a) на стадии установившегося износа. Из сравнения рис. 3.45 и 3.48 следует, что роль нанонаполнителей в износостойкости композитов на основе СВМПЭ при сухом трении скольжения без абразива и при абразивном изнашивании принципиально различается. В первом случае твердые частицы нанонаполнителя при трении, «качаясь» в среде мягкой деструктурированной на поверхности полимерной матрицы и выступая в качестве твердой ультрадисперсной смазки, обеспечивают высокую износостойкость композита. Во втором случае имеет место резание матрицы частицами закрепленного абразива без взаимодействия с нанонаполнителем (вследствие несоизмеримости размеров наночастиц и зерна абразива). Поэтому износостойкость нанокомпозитов на основе СВМПЭ при абразивном изнашивании определяется размером зерна абразива и прочностью сформировавшейся надмолекулярной структуры (степенью кристалличности, формой и размером сферолитов). На рис. 3.50 и рис. 3.51 представлены интенсивность абразивного изнашивания (I) и шероховатость поверхности (R_a) нанокомпозитов на основе СВМПЭ при различной зернистости абразивов Р 240, Р 400 и Р 1000.

Приведенные данные показывают, что зависимость шероховатости от размера абразива полностью коррелирует с аналогичной зависимостью интенсивности абразивного изнашивания. Для размера зерна абразива Р 1000 независимо от типа нанонаполнителя шероховатость поверхности трения для всех композитов минимальна и практически одинакова $R_a = 0.7\text{--}0.8$ мкм. Это также подтверждает предположение о том, что при малой зернистости абразивной бумаги в процессе испытаний поверхность образца взаимодействует с абразивными частицами через

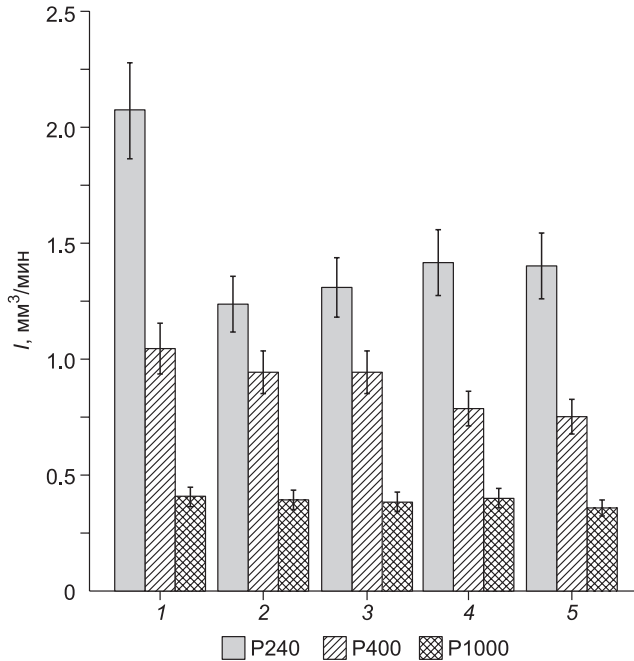


Рис. 3.50. Интенсивность абразивного изнашивания (I) в исходном СВМПЭ (1) и нанокompозитах СВМПЭ + 0.5 мас. % SiO₂ (2), СВМПЭ + 0.5 мас. % Al₂O₃ (3), СВМПЭ + + 0.5 мас. % Cu (4), СВМПЭ + 0.5 мас. % УНВ (5) при зернистости абразива Р 240, 400, 1000

слой твердой полимерной «смазки», частично нивелирующей их режущее действие. В результате величина шероховатости более чем в 20 раз меньше характерного размера частиц абразива.

На рис. 3.52 для сравнения приведены показатели шероховатости поверхности изнашивания СВМПЭ и нанокompозитов, подтверждающие принципиально различную роль нанонаполнителей в износостойкости композитов на основе СВМПЭ при сухом трении скольжения без абразива и при абразивном изнашивании.

Таким образом, исследования физико-механических и триботехнических характеристик при абразивном износе СВМПЭ, модифицированного нанонаполнителями, показали следующее:

Рис. 3.51. Зависимость шероховатости поверхности абразивного износа (R_a) в исходном СВМПЭ (1) и нанокompозитах СВМПЭ + 0.5 мас. % SiO₂ (2), СВМПЭ + 0.5 мас. % Al₂O₃ (3), СВМПЭ + + 0.5 мас. % Cu (4), СВМПЭ + 0.5 мас. % УНВ (5) при зернистости абразива Р 240, 400, 1000

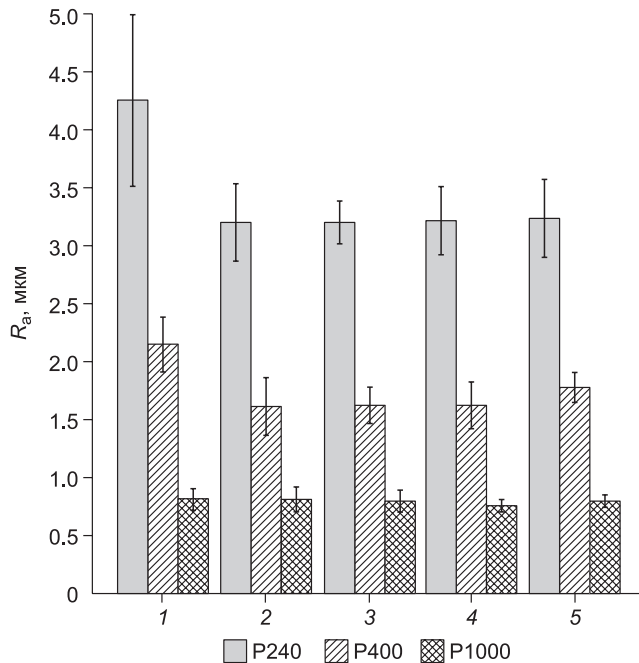
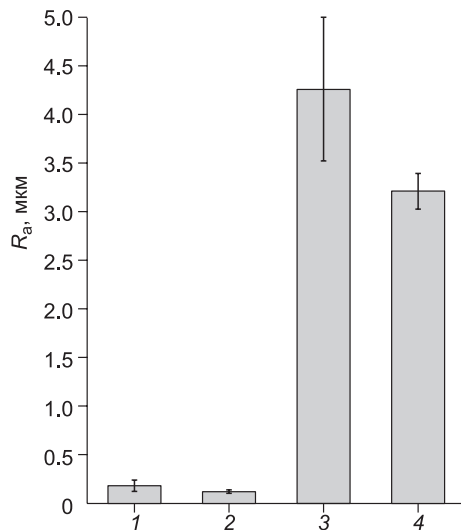


Рис. 3.52. Шероховатость поверхности износа (R_a) в исходном СВМПЭ (1, 3) и нанокompозите СВМПЭ + 0.5 мас. % АЮ(ОН) (3, 4) (2, 4) в отсутствие (1, 2) и при наличии абразива при зернистости Р 240



– абразивная износостойкость нанокompозитов на основе СВМПЭ незначительно увеличивается в сравнении с износостойкостью тех же композитов в отсутствие абразива;

– при абразивном изнашивании положительная роль нанопополнителей как твердой смазки в повышении износостойкости полимерных композитов на основе СВМПЭ нивелируется несоответствием нанопополнителей и зернистости абразива.

3.3.6. Износостойкость композитов на основе полимер-полимерной матрицы СВМПЭ-ПТФЭ

Известно, что политетрафторэтилен имеет минимальный коэффициент трения скольжения среди доступных конструкционных полимерных материалов [3.44–3.48]. Однако ПТФЭ является мягким и текучим материалом, в силу чего его применение в нагруженных конструкциях ограничено [3.47]. В этой связи употребление фторопласта в качестве твердосмазочного наполнителя высокомолекулярной матрицы перспективно с позиции повышения износостойкости СВМПЭ и расширения номенклатуры композиционных материалов с целью их использования в технике. Для получения твердосмазочных композитов на полимер-полимерной матрице нами были использованы промышленно выпускаемые микропорошки фторопласта двух дисперсностей: мелкий Ф-4ПН20 (\varnothing 14 мкм) и крупный Ф-4ПН (\varnothing 100–180 мкм). Для повышения адгезии ПТФЭ (как наполнителя) к неполярной высокомолекулярной матрице СВМПЭ проводилась механоактивация смеси компонентов в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 1 и 5 мин.

В табл. 3.10 приведены трибомеханические характеристики чистого СВМПЭ и полимерных смесей СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ. Из таблицы следует, что твердость смесей СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ по Шору D слабо изменяется по сравнению с ненаполненным СВМПЭ и составляет порядка ~59.6 независимо от дисперсности порошка наполнителя. При наполнении СВМПЭ частицами ПТФЭ плотность материала возрастает с 0.926 до 1.22 для мелких частиц и до 1.12 – для крупных. Наполнение СВМПЭ политетрафторэтиленом приводит к снижению коэффициента трения. Значительное (более чем на порядок) изменение дисперсности частиц ПТФЭ не сопровождается заметным изменением механических характеристик композитов при идентичной степени наполнения. В то же время по мере роста содержания наполнителя предел прочности и величина относительного удлинения при разрыве уменьшаются. При введении мелких частиц Ф-4ПН20

Таблица 3.10

**Физико-механические свойства композитов СВМПЭ + *n* мас.% ПТФЭ
с мелким (1) и крупным (2) размерами порошка Ф-4**

Содержание наполнителя, мас.%	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности σ_B , МПа	Относительное удлинение до разрушения ϵ , %	Кристалличность χ , %	Коэффициент трения f
0	0.926	59.5±0.6	32.3±0.9	485±23.6	44.8	0.12
5 (1)	0.97	59.8±0.5	29.2±1.0	465±23.6	39.5	0.067
10 (1)	1.00	59.6±0.6	27.0±1.2	428±25.1	35.8	0.067
20 (1)	1.06	59.7±0.6	24.7±1.3	406±24.3	35.0	0.068
40 (1)	1.22	59.8±0.6	20.2±1.0	217±23.2	26.0	0.075
5 (2)	0.97	59.5±0.5	28.5±1.0	438±25.1	36.5	0.089
10 (2)	0.99	59.8±0.4	25.1±1.2	384±24.2	34.3	0.098
20 (2)	1.01	59.6±0.6	22.6±1.3	332±23.4	32.8	0.098
40 (2)	1.12	59.9±0.5	18.1±1.0	189±23.1	20.6	0.099

предел прочности снижается с 32.3 до 20.2 МПа, величина удлинения до разрушения снижается с 485 до 406 % при содержании фторопласта до 20 %, а при введении 40 мас.% Ф-4 она резко уменьшается (до 217 %). Введение крупнодисперсного Ф-4ПН снижает предел прочности до 18.1 МПа, а величину удлинения до разрушения – до 332 %.

Из табл. 3.10 также следует, что при введении дисперсного ПТФЭ уменьшается кристалличность, т.е. добавление мелких частиц в меньшей степени приводит к снижению степени кристалличности по сравнению с крупнодисперсными частицами (для мелкодисперсных кристалличность составляла 35 % при наполнении 20 мас. % Ф-4, которая затем резко снижалась до 26 % при введении 40 % ПТФЭ. При введении крупнодисперсных частиц кристалличность составляла 32.8 % (20 мас. % Ф-4) и далее резко снижалась до 20.6 % при содержании наполнителя 40 % ПТФЭ.

Оптические изображения образцов, разрушенных при испытании на растяжение чистого СВМПЭ и композитов СВМПЭ + *n* мас.% ПТФЭ, приведены на рис. 3.53.

Видно, что разрушенные образцы имеют менее однородную структуру, чем у чистого СВМПЭ, а при высокой степени наполнения материал в области разрушения выглядит неплотным и неоднородным; траектория распространения трещины непрямолинейна, что свидетельствует о слабой адгезии компонентов полимерной смеси. Тем не менее частицы ПТФЭ, будучи «запрессованными» в СВМПЭ-матрицу, при статическом растяжении деформируются совместно с ней. По этой причине на фотографиях разрушенных образцов видно, что изначально сферические частицы наполнителя при удлинении несколько сотен процентов вытягиваются и имеют вид коротких нитей (рис. 3.53, б, в).

Анализ кинетических кривых изнашивания образцов СВМПЭ и СВМПЭ + *n* мас.% ПТФЭ (крупные частицы Ф-4, рис. 3.54, а; мелкие частицы Ф-4, рис. 3.54, б) показал, что интенсивность изнашивания композитов значительно меньше, чем таковая для чистого (ненаполненного) СВМПЭ.

На рис. 3.54, в приведена диаграмма интенсивностей установившегося изнашивания (I , мм²/мин) указанных выше материалов с наполнителем различной

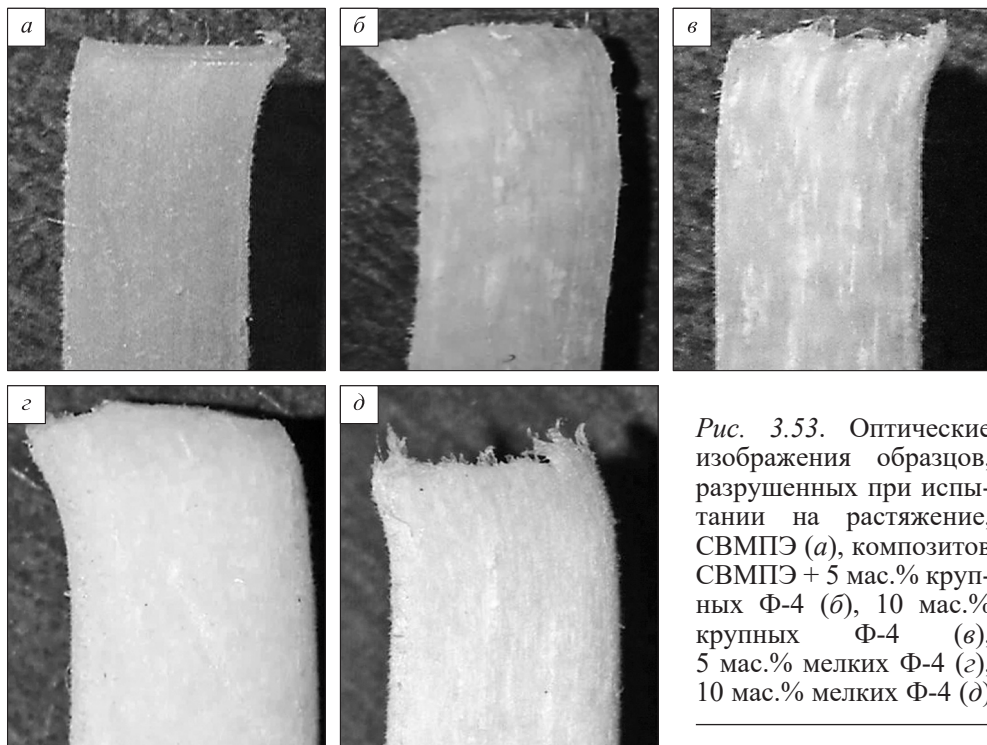


Рис. 3.53. Оптические изображения образцов, разрушенных при испытании на растяжение, СВМПЭ (а), композитов СВМПЭ + 5 мас.% крупных Φ-4 (б), 10 мас.% крупных Φ-4 (в), 5 мас.% мелких Φ-4 (г), 10 мас.% мелких Φ-4 (д)

дисперсности. Показано, что интенсивность изнашивания композитов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ зависит как от содержания, так и от размеров частиц наполнителя. При этом I ($\text{мм}^2/\text{мин}$) уменьшается более чем в 2 раза при использовании мелкодисперсных частиц по сравнению с крупными частицами ПТФЭ. Наименьшую интенсивность изнашивания (столбцы 3), а также шероховатость поверхности трения (рис. 3.54, г) имеет композит СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ. Таким образом, несмотря на некоторое снижение предела прочности (табл. 3.10), полимер-полимерная система СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ характеризуется более чем двукратным повышением сопротивления изнашиванию при сухом трении скольжения. Последующее увеличение содержания политетрафторэтилена (выше 10 мас.%) неэффективно в плане повышения износостойкости при сухом трении.

Для выяснения взаимосвязи между характером износа при сухом трении скольжения, сформировавшейся структурой, размером и содержанием частиц ПТФЭ в изучаемых смесевых композициях на основе СВМПЭ исследованы надмолекулярная структура (рис. 3.55) и топография поверхности трения на стадии установившегося износа СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ с различным размером частиц наполнителя (рис. 3.56).

Из рис. 3.55 следует, что наполнение СВМПЭ политетрафторэтиленом приводит к постепенному изменению характера надмолекулярной структуры: с увеличением содержания ПТФЭ до 10 мас.% наблюдается ее неоднородность (крупные Φ-4 – б; мелкие Φ-4 – в), вплоть до подавления образования сферолитной структуры (20 мас.% мелких Φ-4 – г). В образце на основе смеси СВМПЭ + 40 мас.% ПТФЭ сферолиты фактически не формируются (рис. 3.55, д). Из рисунков также видно, что адгезия между наполнителем и матрицей практи-

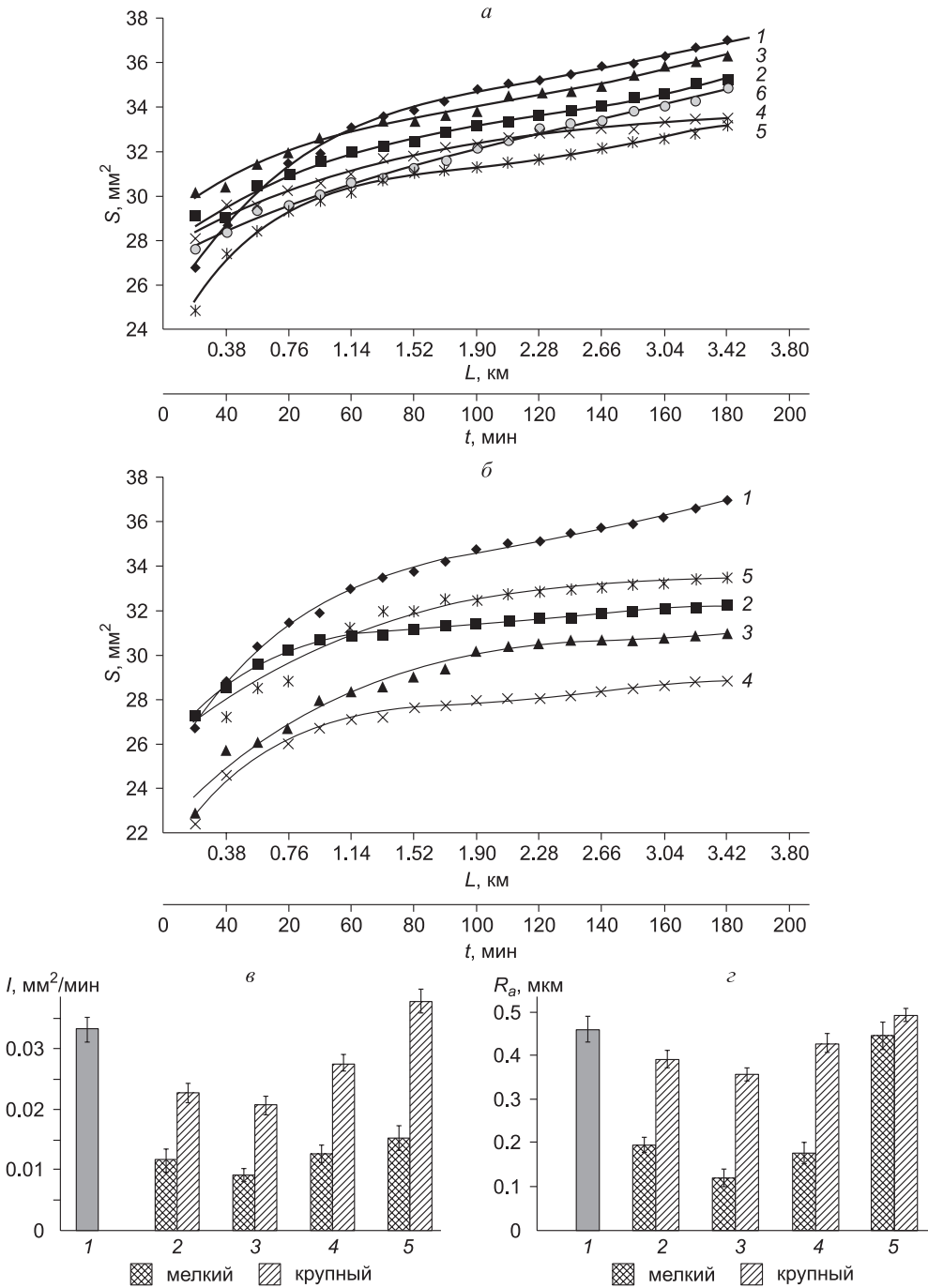


Рис. 3.54. Кинетические кривые изнашивания (крупные Φ -4 – а, мелкие Φ -4 – б), диаграммы интенсивности изнашивания (I) (в) и шероховатости (R_a) (г) СВМПЭ и композиций СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ с 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 40 мас.% ПТФЭ (5)

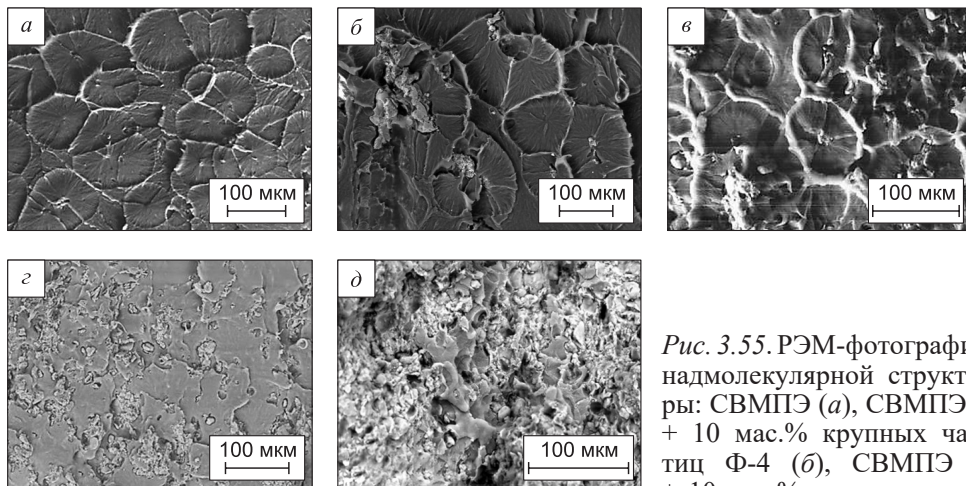


Рис. 3.55. РЭМ-фотографии надмолекулярной структуры: СВМПЭ (а), СВМПЭ + 10 мас.% крупных частиц Φ-4 (б), СВМПЭ + 10 мас.% мелких частиц Φ-4 (в), СВМПЭ + 20 мас.% мелких частиц Φ-4 (г), СВМПЭ + 40 мас.% мелких частиц Φ-4 (д)

чески отсутствует. Согласно данным растровой электронной микроскопии повышение дисперсности (размера) частиц политетрафторэтилена приводит к формированию еще менее однородной надмолекулярной структуры (рис. 3.55, б).

Анализ изображений поверхности трения исследованных композитов (рис. 3.56) показал, что микроборозды, сформировавшиеся на поверхности трения чистого СВМПЭ, практически не наблюдаются в смесях, содержащих 10 мас.% ПТФЭ, и вновь начинают образовываться при дальнейшем увеличении содержания наполнителя. Наиболее гладкая поверхность трения соответствует 10 мас.% мелких частиц ПТФЭ, что коррелирует с данными по интенсивности изнашивания (см. рис. 3.54, в).

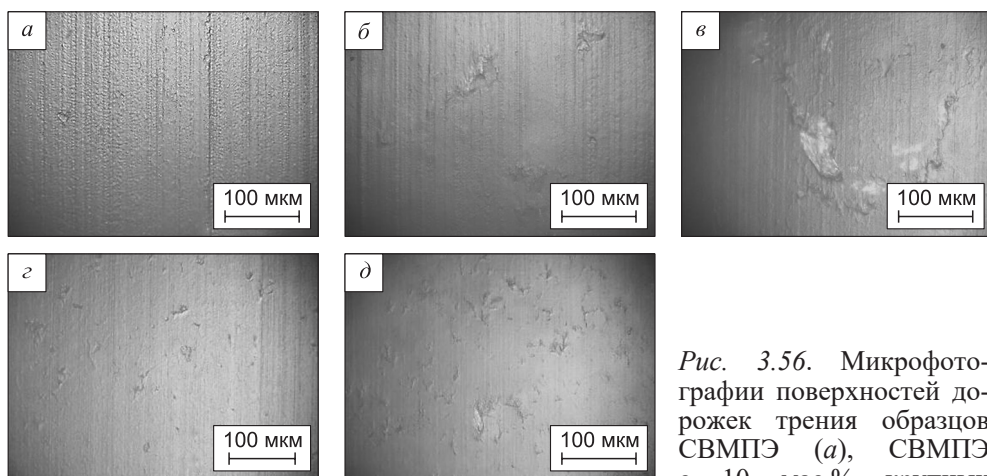


Рис. 3.56. Микрофотографии поверхностей дорожек трения образцов СВМПЭ (а), СВМПЭ с 10 мас.% крупных

Φ-4 (б), 20 мас.% крупных Φ-4 (в), 10 мас.% мелких Φ-4 (г), 20 мас.% мелких Φ-4 (д) в режиме сухого трения скольжения

Таблица 3.11

**Результаты микроанализа поверхности контртела (сталь) до и после испытаний
на сухое трение композита СВМПЭ + 20 мас.% ПТФЭ**

Исходное контртело					
Номер спектра	C (мас.%)	N (мас.%)	Cr (мас.%)	Fe (мас.%)	F (мас.%)
1	12.02	0.92	1.41	85.66	–
2	19.08	2.10	1.05	77.78	–
3	16.34	1.87	1.02	80.77	–
4	15.70	2.22	1.16	80.93	–
5	7.68	0.49	1.57	90.27	–
После испытаний					
1	63.52	0.06	0.33	19.74	16.33
2	57.78	0.08	0.49	30.24	11.41
3	58.63	0.14	0.44	26.02	14.77
4	51.22	0.16	0.60	37.99	10.03
5	68.02	0.19	0.19	12.26	19.48
6	52.03	0.15	0.51	31.84	15.48
7	62.04	0.04	0.29	22.05	15.58

Примечание. Итог – 100 мас. %

Из рис. 3.56 также следует, что при равном весовом содержании крупные частицы ПТФЭ оказываются неравномерно распределенными по объему образца, что наглядно проявляется на изображении поверхности трения. По этой причине такие образцы будут менее однородно нагружаться в области трибоконтакта, а также обеспечивать формирование менее однородной пленки переноса. По мнению авторов, этот факт является причиной более высокой интенсивности изнашивания композитов с крупными частицами наполнителя в условиях сухого трения скольжения.

Факт переноса ПТФЭ, отражающий его смазочную способность и определяемый особенностью строения молекулы $(C_2F_4)_n$, а также слоистым строением частиц, подтверждают данные микроанализа поверхности контртела в условиях сухого трения скольжения (табл. 3.11).

На рис. 3.57 приведены кинетические кривые температуры поверхности трения образцов СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ. Видно, что при введении крупных частиц ПТФЭ температура поверхности образцов снижается. При испытании чистого СВМПЭ после 25 мин температура повышается до 51 °С; для СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ она составляет 47 °С, в то время как при трении СВМПЭ + 20 мас.% ПТФЭ она равна 45 °С.

Полученные результаты, выявившие повышение износостойкости и

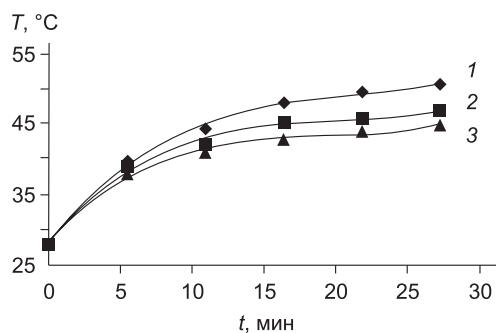


Рис. 3.57. Кинетические кривые температуры поверхности трения СВМПЭ (1) и композитов СВМПЭ с 10 (2), 20 (3) мас.% Ф-4 при сухом трении скольжения (крупные частицы ПТФЭ)

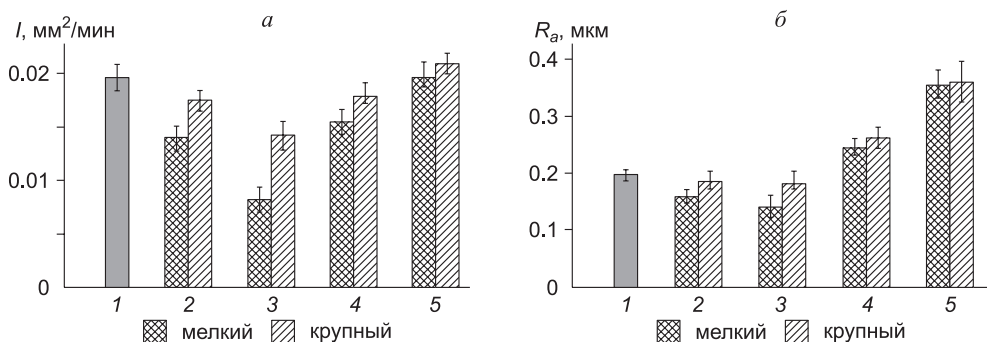


Рис. 3.58. Диаграммы интенсивности изнашивания (I) (а) и шероховатости поверхности дорожки трения (R_a) (б) СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ в условиях граничной смазки: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ с 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 40 (5) мас.% ПТФЭ на стадии установившегося износа; смазочная среда – дистиллированная вода

снижение температуры поверхности трения композитов СВМПЭ + ПТФЭ, хорошо согласуются с литературными данными о высокой чувствительности полимеров к фрикционному нагреву [3.49]. Поэтому интенсивность изнашивания полимеров в значительной степени зависит от температуры [3.50].

Для оценки смазочного действия частиц ПТФЭ было проведено сравнение результатов трибоиспытаний при сухом трении и граничной смазке дистиллированной водой. Как установлено, политетрафторэтилен сохраняет свои смазочные свойства и в этих условиях. На рис. 3.58, а приведены данные об интенсивности изнашивания и шероховатости поверхности на дорожке трения образцов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ в условиях граничной смазки, из которого видно, что интенсивность изнашивания уменьшается как чистого СВМПЭ, так и составов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ. Однако интенсивность изнашивания в среде дистиллированной воды композита с небольшим (до 10 мас. %) содержанием мелкодисперсного ПТФЭ в 2 с лишним раза меньше, чем чистого СВМПЭ в той же среде. При содержании наполнителя 20÷40 мас.% интенсивность изнашивания исследуемых материалов меньше или равна таковой для чистого СВМПЭ в смазочной среде (рис. 3.58, а). Характер изменения шероховатости поверхностей износа (R_a) композитов в смазочной среде подобен таковому для зависимости износостойкости от содержания наполнителя (рис. 3.58, б).

Анализ топографии поверхностей износа в условиях граничной смазки образцов СВМПЭ и СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ (рис. 3.59) показал, что на поверхности дорожки трения чистого СВМПЭ наблюдаются тонкие микробороздки износа, тогда как в композитах они отсутствуют.

Следовательно, политетрафторэтилен выполняет роль твердой смазки смесевых материалов при сухом трении скольжения, что сопровождается формированием на поверхности контртела пленки переноса. По мнению авторов, при большом содержании в СВМПЭ частиц фторопласта (40 мас.%) пленка переноса, быстро формируясь на контртеле, локально отрывается от него, что, в конечном итоге, вызывает рост интенсивности изнашивания (см. рис. 3.54 и 3.58).

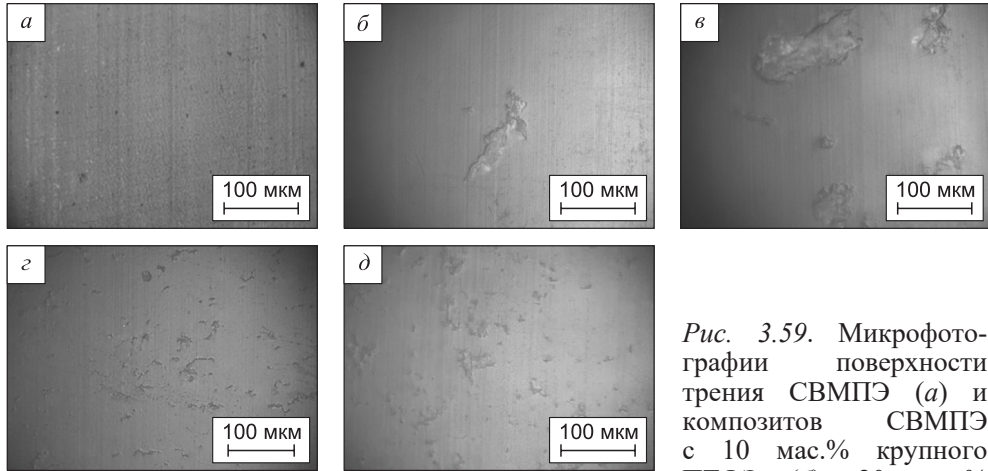


Рис. 3.59. Микрофотографии поверхности трения СВМПЭ (а) и композитов СВМПЭ с 10 мас.% крупного ПТФЭ (б), 20 мас.%

крупного ПТФЭ (в), 10 мас.% мелкого ПТФЭ (з), 20 мас.% мелкого ПТФЭ (д) в условиях граничной смазки

Исследовано влияние наполнения частицами политетрафторэтилена на абразивную износостойкость композитов на основе СВМПЭ. На рис. 3.60, а приведена диаграмма интенсивности абразивного изнашивания указанных материалов при размере зерна закрепленного абразива 58.5 мкм (Р 240). Из рис. 3.61, а следует, что сопротивление абразивному изнашиванию при наполнении СВМПЭ мелкодисперсным фторопластом близко таковому для чистого СВМПЭ. При наполнении СВМПЭ крупными частицами ПТФЭ износостойкость незначительно (примерно на 5÷20 %) возрастает с увеличением содержания наполнителя. Подобным образом от размера и содержания частиц полимерного наполнителя изменяется и величина шероховатости поверхности изнашивания (R_a) (рис. 3.60, б).

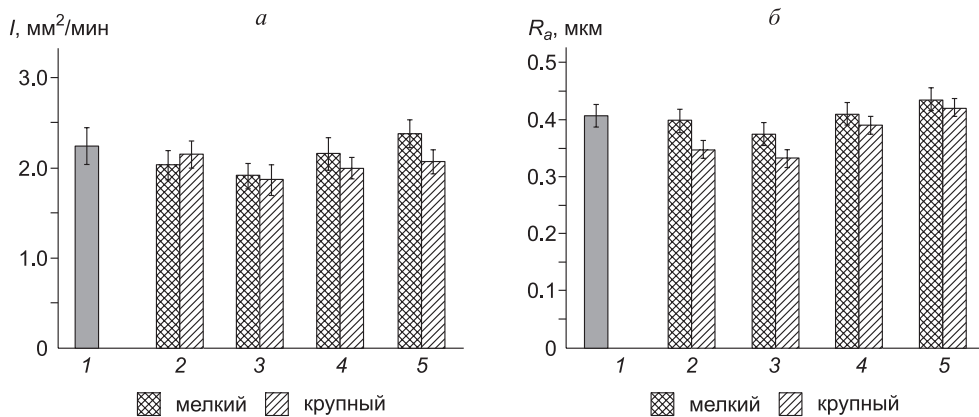


Рис. 3.60. Диаграммы интенсивности изнашивания (I) (а) и шероховатости поверхности износа (R_a) (б) образцов СВМПЭ (1) и композитов СВМПЭ с 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 40 (5) мас.% ПТФЭ на стадии установившегося абразивного износа. Р 240

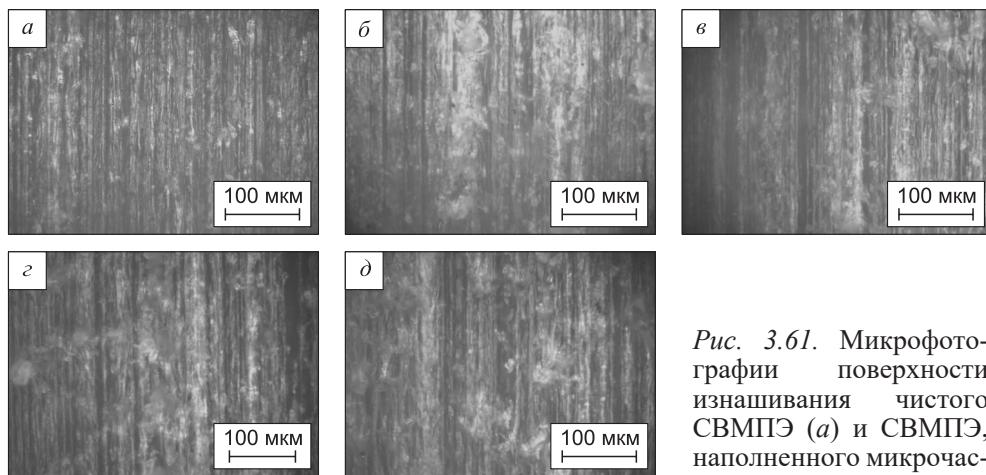


Рис. 3.61. Микрофотографии поверхности абразивного изнашивания чистого СВМПЭ (а) и СВМПЭ, наполненного микрочастицами ПТФЭ в количестве 10 мас.% крупные (б), 20 мас.% крупные (в), 10 мас.% мелкие (г) и 20 мас.% мелкие (д)

Из микрофотографий поверхности абразивного изнашивания чистого СВМПЭ и композиций СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ (рис. 3.61) следует, что частицы закрепленного абразива режут матрицу, а частицы относительно мягкого политетрафторэтилена не способны защитить матрицу от этого воздействия (форма и размер следов пропахивания на поверхности композитов и чистого СВМПЭ аналогичны).

По-видимому, политетрафторэтилен при абразивном изнашивании лишь облегчает проскальзывание абразивной бумаги по поверхности образца, хотя с увеличением размера частиц наполнителя этот вклад в абразивную износостойкость увеличивается (вследствие более интенсивного переноса продуктов изнашивания на поверхность контртела и возможного заполнения ими пространства между зернами абразива).

Таким образом, при введении политетрафторэтилена формируется пленка переноса на контртеле, создавая полимер-полимерное трибосопряжение. В результате износостойкость может возрастать более чем в два раза. Выявлено оптимальное содержание (порядка 10 мас.%) ПТФЭ, при котором сохраняется однородная сферолитная надмолекулярная структура матрицы, обеспечивается возможность формирования тонкого слоя переноса ПТФЭ на контртеле. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя препятствует эффективному формированию однородного слоя переноса, приводя к снижению износостойкости образцов полимер-полимерных смесей. Размер частиц ПТФЭ определяет равномерность его распределения в матрице и в итоге однородность и кристалличность формирующейся надмолекулярной структуры. При использовании мелкодисперсного фторопласта формируется однородная сферолитная структура с более высокой кристалличностью, чем при наполнении крупными частицами.

Для повышения адгезии наполнителя (политетрафторэтилена) к неполярной высокомолекулярной матрице (СВМПЭ) проведена механоактивация порошковых смесей компонентов в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2.

В табл. 3.12 приведены физико-механические характеристики чистого СВМПЭ и полимерных смесей СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ. Из таблицы следует, что твердость по Шору D смесей СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ снижается, но незначительно по сравнению с композитами, получаемыми без механоактивации (~59.0 после 1 мин и ~58.7 после 5 мин механоактивации). После механоактивации плотность композитов несущественно возрастает (с 1.12 до 1.128 г/см³ после 1 мин активации) и до 1.135 г/см³ (после 5 мин активации), а предел прочности и величина относительного удлинения при разрыве уменьшаются. По сравнению с композитами без механоактивации после обработки 1 мин предел прочности чистого СВМПЭ снижается с 32.3 МПа до 29.1 МПа, а у композитов на основе СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ при введении 40 мас.% составляет 17.1 МПа и 18.1 МПа. Величина удлинения до разрушения снижается с 485 до 455 %, а при введении 40 мас.% Ф-4 она снижается весьма резко (98 против 289 %). При увеличении длительности механоактивации от 1 до 5 мин предел прочности чистого СВМПЭ снижается с 29.1 до 26.4 МПа, а у композитов на основе СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ при введении 40 мас.% составляет 14.5 и 17.1 МПа соответственно. Величина удлинения до разрушения снижается с 455 до 446 %, а при введении 40 мас.% Ф-4 она также резко снижается.

Вид образцов чистого СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ после механоактивации 1 и 5 мин, разрушенных при испытании на растяжение, показан на рис. 3.62. Видно, что разрушенные образцы механоактивированных композитов имеют менее однородную (рыхлую) структуру по сравнению с чи-

Таблица 3.12

**Физико-механические свойства композитов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ
после механоактивации**

Содержание наполнителя Ф-4, мас.%	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел проч- ности σ_b , МПа	Удлинение до разрушения ϵ , %
0 (без активации)	0.926	59.5 ± 0.6	32.3 ± 0.9	485 ± 23.6
0 (1 мин активации)	0.943	59.8 ± 0.7	29.1 ± 1.0	455.4 ± 22.5
0 (5 мин активации)	0.945	59.6 ± 0.6	26.4 ± 1.0	446 ± 22.1
1 (без активации)	0.930	59.8 ± 0.5	29.2 ± 1.0	474 ± 23.6
1 (1 мин активации)	0.948	59.4 ± 0.5	28.3 ± 0.9	425 ± 22.0
1 (5 мин активации)	0.956	59.3 ± 0.6	26.5 ± 0.8	380 ± 21.9
5 (без активации)	0.970	59.6 ± 0.6	28.5 ± 1.2	438 ± 25.1
5 (1 мин активации)	0.971	59.4 ± 0.6	28.2 ± 1.1	363.1 ± 20.6
5 (5 мин активации)	0.980	58.4 ± 0.5	26.1 ± 0.9	338.1 ± 20.2
10 (без активации)	0.990	59.7 ± 0.6	25.1 ± 1.3	384 ± 24.3
10 (1 мин активации)	0.998	58.7 ± 0.5	24.8 ± 0.9	340.4 ± 21.7
10 (5 мин активации)	0.990	58.3 ± 0.6	23.5 ± 0.7	282.6 ± 20.4
20 (без активации)	1.010	59.8 ± 0.6	22.6 ± 1.0	332 ± 23.2
20 (1 мин активации)	1.044	59.2 ± 0.7	22.4 ± 0.8	249.3 ± 23.5
20 (5 мин активации)	1.047	58.2 ± 0.7	17.2 ± 1.0	116.3 ± 21.0
40 (без активации)	1.120	59.5 ± 0.6	18.1 ± 0.9	289 ± 23.6
40 (1 мин активации)	1.128	58.8 ± 0.5	17.1 ± 0.9	97.9 ± 20.0
40 (5 мин активации)	1.135	57.2 ± 0.6	14.5 ± 0.8	54.9 ± 19.4

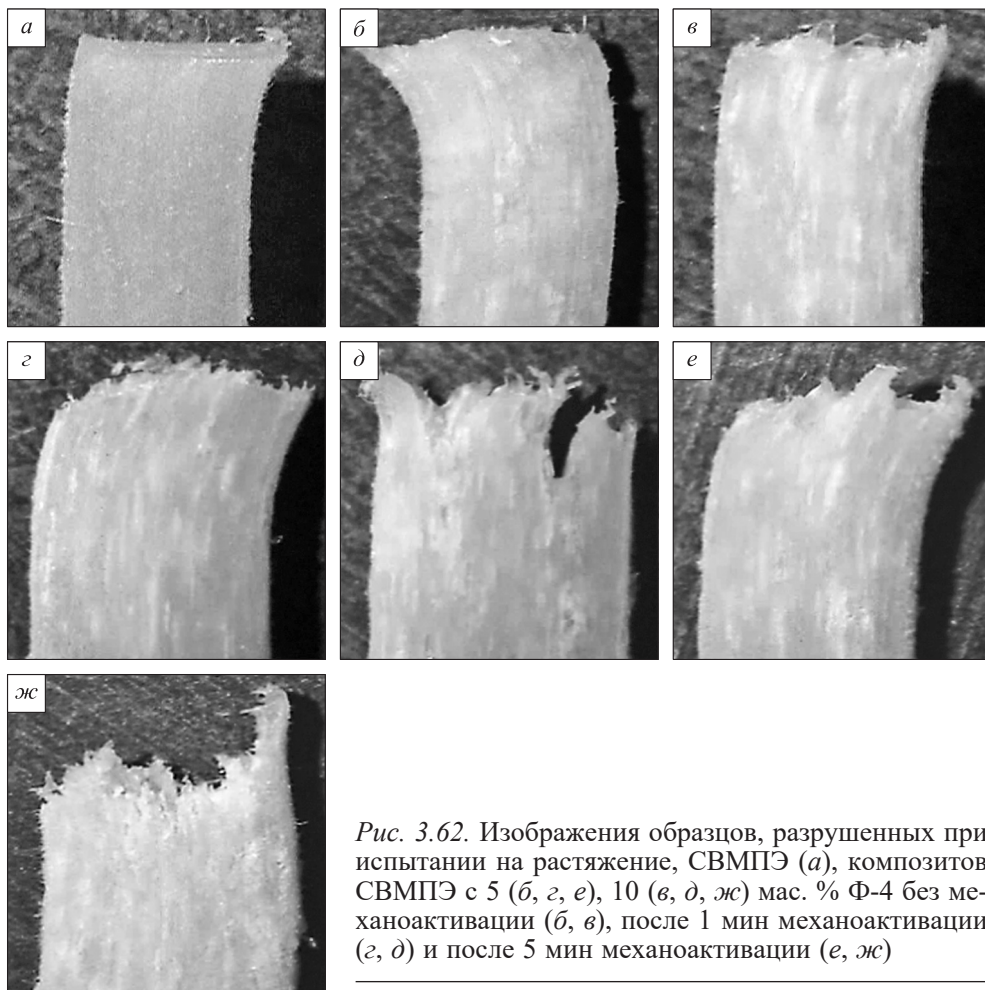


Рис. 3.62. Изображения образцов, разрушенных при испытании на растяжение, СВМПЭ (а), композитов СВМПЭ с 5 (б, г, е), 10 (в, д, ж) мас. % Φ-4 без механоактивации (б, в), после 1 мин механоактивации (г, д) и после 5 мин механоактивации (е, ж)

стым СВМПЭ, а при больших степенях наполнения материал в области разрушения выглядит весьма неплотным и неоднородным. Траектория распространения трещины непрямолинейная, что подтверждает низкую адгезию между компонентами полимерной смеси. Можно считать, что проведенная механоактивация полимер-полимерных смесей не способствует повышению, а, напротив, приводит к снижению адгезии между частицами наполнителя и матрицы.

Несмотря на то, что механоактивация компонентов смеси СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ привела к заметному снижению механических свойств, она обусловила повышение износостойкости композитов при сухом трении скольжения на 20÷40 % при обработке в течение 1 мин (рис. 3.63). При механоактивации длительностью 5 мин износостойкость образцов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ, содержащих до 5 мас.% наполнителя, примерно равна таковой для образцов смесей СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ, не подвергнутых механоактивации. При большем содержании ПТФЭ сопротивление изнашиванию механоактивированных полимер-полимерных смесей резко уменьшается.

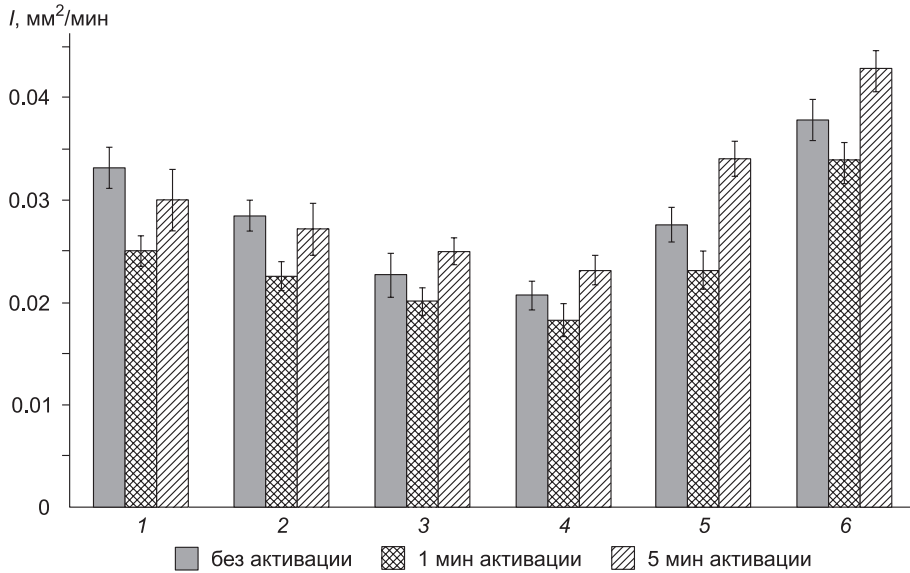


Рис. 3.63. Диаграммы интенсивности изнашивания (I) образцов СВМПЭ и композитов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ после механоактивации: чистый СВМПЭ (I), СВМПЭ с 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5) и 40 (6) мас.% ПТФЭ на стадии установившегося износа в условиях сухого трения скольжения

Для выяснения зависимости характера износа при сухом трении скольжения от структуры, размера и содержания частиц ПТФЭ в смесевых композитах на основе СВМПЭ исследованы надмолекулярная структура (рис. 3.64) и топография поверхностей трения на стадии установившегося износа образцов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ с различным временем обработки в планетарной шаровой мельнице (рис. 3.65). Из рис. 3.64 следует, что наполнение СВМПЭ политетрафторэтиленом приводит к изменению характера надмолекулярной струк-

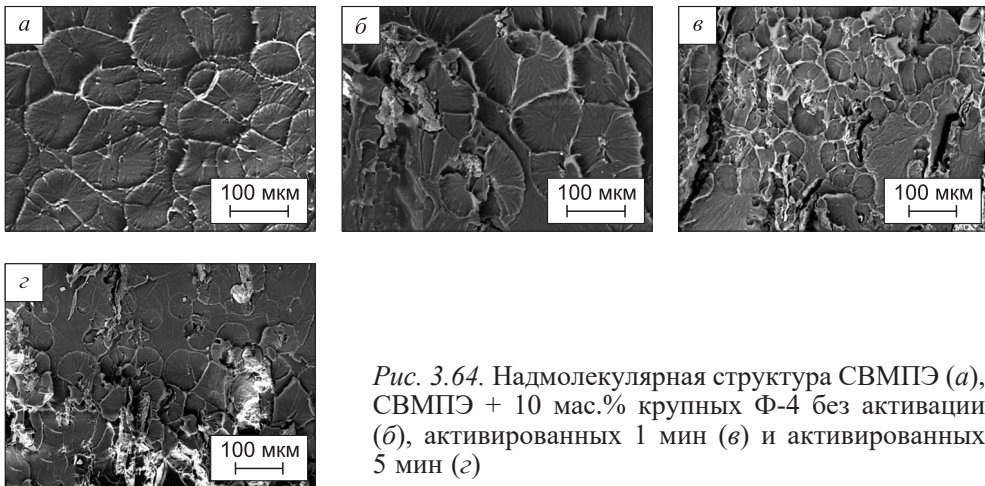


Рис. 3.64. Надмолекулярная структура СВМПЭ (a), СВМПЭ + 10 мас.% крупных Φ -4 без активации ($б$), активированных 1 мин ($в$) и активированных 5 мин ($з$)

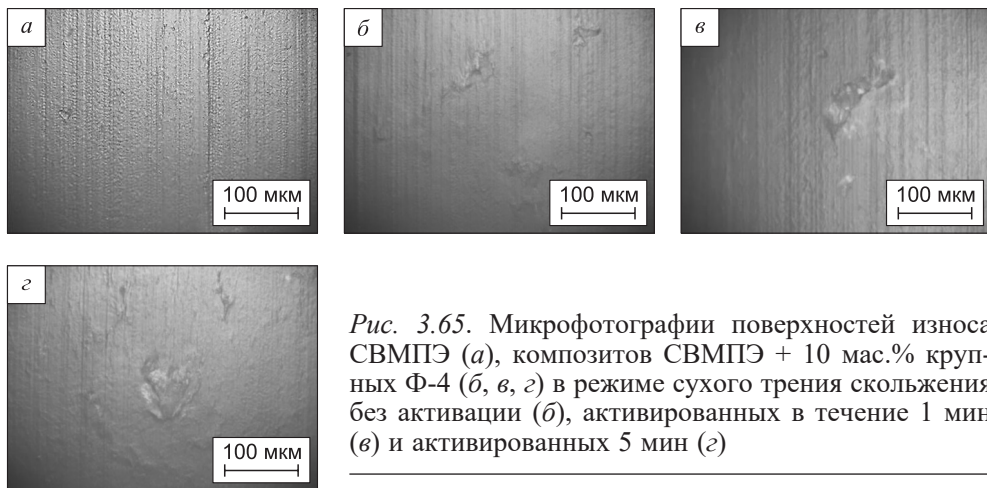


Рис. 3.65. Микрофотографии поверхностей износа СВМПЭ (а), композитов СВМПЭ + 10 мас.% крупных Φ -4 (б, в, г) в режиме сухого трения скольжения без активации (б), активированных в течение 1 мин (в) и активированных 5 мин (г)

туры. При введении 10 мас.% ПТФЭ (рис. 3.64, б) наблюдается неоднородность структуры, а после механоактивации продолжительностью 1 и 5 мин – заметное уменьшение размера формирующихся сферолитов (рис. 3.64, б, в).

Таким образом, обработка в планетарной шаровой мельнице не только не привела к повышению адгезии между полимерными компонентами, но и не позволила сформировать однородную сферолитную структуру СВМПЭ, обычно способствующую достижению высоких механических и триботехнических характеристик. Наблюдаемое небольшое повышение износостойкости композита СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ после активации в течение 1 мин можно объяснить лишь влиянием смазочного эффекта частиц фторопласта.

Анализ дорожек трения образцов исследованных материалов показал, что микророзорзды износа, сформировавшиеся на поверхности чистого СВМПЭ, практически не наблюдаются при введении 10 мас.% ПТФЭ и вновь начинают образовываться при дальнейшем увеличении содержания наполнителя. Наиболее гладкая поверхность трения соответствует 10 мас.% мелких частиц ПТФЭ, что коррелирует с данными по интенсивности изнашивания (рис. 3.65, в). Эти результаты полностью совпадают с данными триботехнических испытаний композитов СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ, не подвергавшихся обработке в планетарной шаровой мельнице.

ИК-спектры исходных и активированных ПКМ указывают на то, что химические связи между компонентами в процессе механоактивации не образуются (рис. 3.66), что лишний раз свидетельствует о неэффективности механообработки для обеспечения межфазного взаимодействия полимерных компонентов смеси.

Таким образом, механоактивация компонентов смеси СВМПЭ + n мас.% ПТФЭ в планетарной шаровой мельнице АГО-2 не позволяет повысить адгезию наполнителя (политетрафторэтилена) к неполярной высокомолекулярной матрице (СВМПЭ), сопровождается заметным снижением механических характеристик и лишь незначительно повышает сопротивление изнашиванию при сухом трении скольжения.

В табл. 3.13 приведены трибомеханические характеристики чистого СВМПЭ, матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ и композитов на основе этой гибридной матрицы. Из таблицы видно, что твердость по Шору D нанокompозитов на осно-

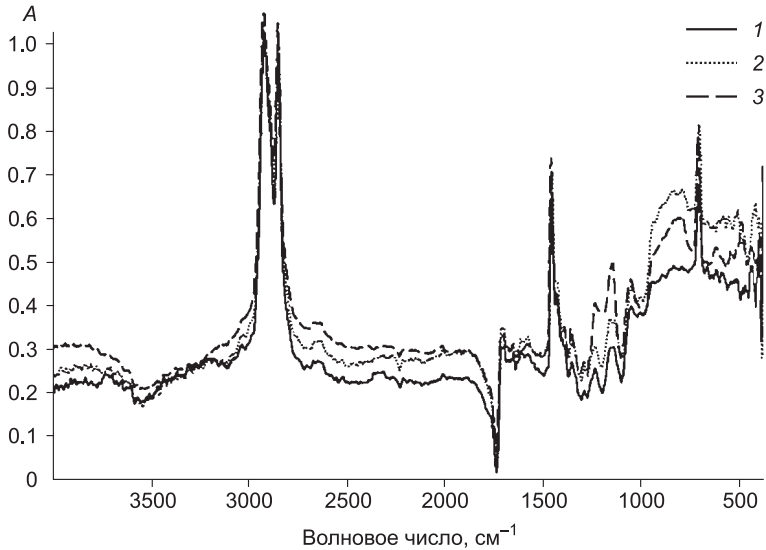


Рис. 3.66. ИК-спектры образцов СВМПЭ (1), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (2), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (активация 1 мин) (3)

в смеси СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ незначительно уменьшается по сравнению с чистым СВМПЭ, а твердость по Шору микрокомпозитов возрастает. Предел прочности и относительное удлинение при разрыве нанокомпозитов уменьшаются незначительно (~28.5 МПа и ~415 % соответственно), в микрокомпозитах при наполнении матрицы крупными частицами $\text{AlO}(\text{OH})$ и Al_2O_3 эти характеристики уменьшаются существенно (~23 МПа и ~300 %).

Таблица 3.13

Физико-механические свойства нано- и микрокомпозитов на основе матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ с мелкими частицами Ф-4

Содержание наполнителя, мас.%	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности σ_v , МПа	Удлинение до разрушения ϵ , %	Кристалличность χ_c , %	Коэффициент трения f	
						сухое трение	вода
СВМПЭ	0.92	59.5 ± 0.6	32.3 ± 0.9	485 ± 23.6	56.5	0.120	0.079
СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ	1.00	59.6 ± 0.6	27.0 ± 1.2	428 ± 25.1	41.6	0.089	0.067
СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 $\text{AlO}(\text{OH})$ (нано)	1.00	58.3 ± 0.5	29.7 ± 1.2	439 ± 23.5	40.5	0.099	0.067
СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 SiO_2 (нано)	1.00	58.6 ± 0.4	28.8 ± 0.9	409 ± 19.5	42.3	0.098	0.068
СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 УНВ (нано)	1.00	58.5 ± 0.6	28.2 ± 1.2	400 ± 22.1	42.1	0.096	0.067
СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 20 Al_2O_3 (микро)	1.14	61.2 ± 0.6	22.7 ± 1.3	296 ± 14.9	29.2	0.118	0.095
СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 20 $\text{AlO}(\text{OH})$ (микро)	1.16	60.5 ± 0.7	24.2 ± 1.3	333 ± 20.1	30.5	0.101	0.078

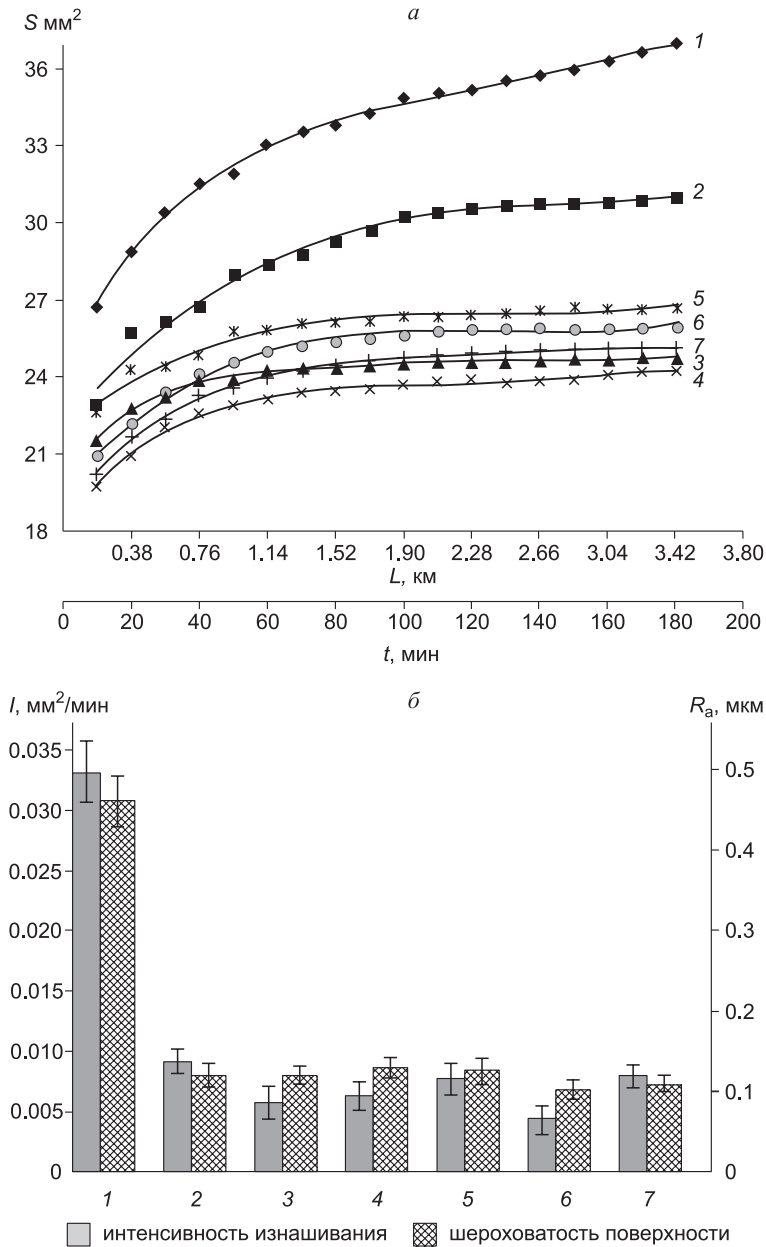


Рис. 3.67. Кинетические кривые износа (а) и диаграмма интенсивности изнашивания (I), шероховатости поверхности дорожки трения (R_a) (б) СВМПЭ (1) и композитов СВМПЭ с 10 мас.% ПТФЭ (2), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% $AlO(OH)$ (3), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% SiO_2 (4), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% УНВ (5), 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% Al_2O_3 (6), 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% $AlO(OH)$ (7) на стадии установившегося износа

При наполнении гибридной матрицы частицами плотность ρ материала возрастает слабо в нанокompозитах (с 0.92 до 1.00 г/см³) и значительно в микрокомпозитах (до 1.16 г/см³). Кристалличность χ нанокompозитов существенно не меняется по сравнению с матрицей и значительно уменьшается в микрокомпозитах.

Анализ кинетических кривых износа СВМПЭ, гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ и композитов на ее основе (рис. 3.67, *a*) показал, что интенсивность изнашивания последних значительно меньше, чем у чистого (незаполненного) СВМПЭ и незначительно меньше в сравнении с гибридной матрицей.

На рис. 3.68, *б* приведена диаграмма интенсивности изнашивания (I , мм²/мин) на стадии установившегося износа указанных выше композитов с наполнителями различной дисперсности. Видно, что интенсивность изнашивания композитов на основе гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ слабо зависит как от содержания, так и от размеров частиц наполнителя (снижается на 10÷35 % в зависимости от типа наполнителя). Нанонаполнители более эффективны (столбцы 3÷5), а микрочастицы AlO(OH) лишь на 10 % увеличивают сопротивление изнашиванию по сравнению с образцами с незаполненной матрицей. Шероховатость поверхности дорожек трения всех исследованных композитов аналогичным образом зависит от типа наполнителя (рис. 3.67, *б*).

Таким образом, несмотря на существенное снижение предела прочности в микрокомпозитах на гибридной матрице, последние показывают высокую износостойкость по сравнению с чистым СВМПЭ, сопоставимую с износостойкостью нанокompозитов. Это хорошо согласуется с измеренными значениями коэффициентов трения всех исследованных ПКМ (табл. 3.13).

На рис. 3.68 приведены РЭМ-изображения надмолекулярной структуры исследованных композитов. Как показано, наполнение гибридной матрицы наночастицами не приводит к изменению вида надмолекулярной структуры, тогда как микронаполнители подавляют формирование сферолитной структуры (*в, з*).

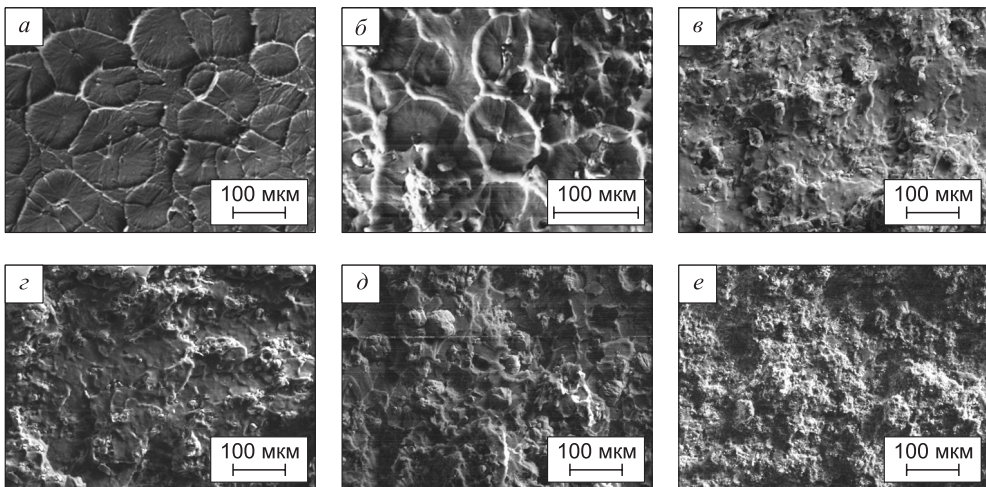


Рис. 3.68. Надмолекулярная структура СВМПЭ (*a*), СВМПЭ с 10 мас.% ПТФЭ (*б*), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% AlO(OH) (*в*), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% SiO₂ (*з*), 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% Al₂O₃ (*д*) и 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% AlO(OH) (*е*)
Размер частиц ПТФЭ 14 мкм

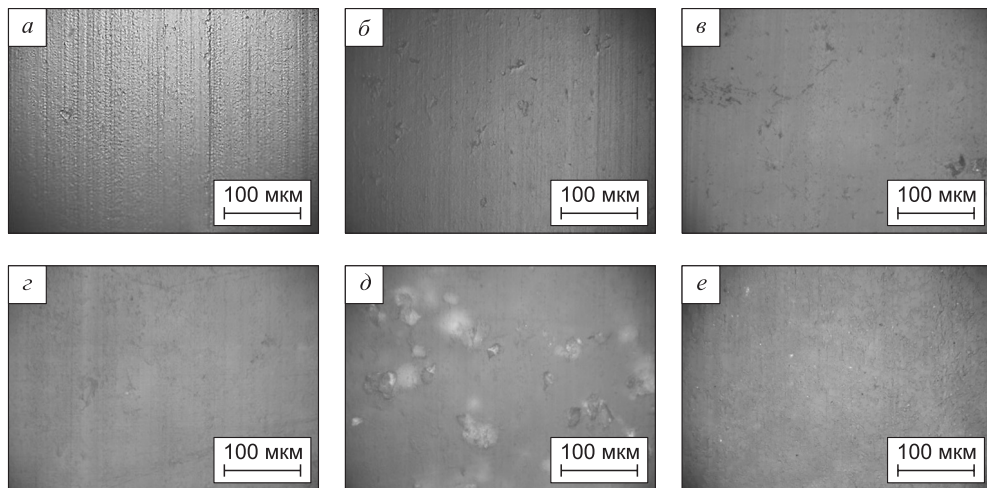


Рис. 3.69. Микрофотографии поверхности трения образцов СВМПЭ (а), СВМПЭ с 10 мас.% ПТФЭ (б), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% $\text{AlO}(\text{OH})$ (в), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% УНВ (г), 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% Al_2O_3 (д) при сухом трении скольжения. Размер частиц политетрафторэтилена 14 мкм

Это хорошо согласуется с данными о степени кристалличности, приведенными выше (табл. 3.13). С другой стороны, нанонаполнители существенно не меняют коэффициент трения гибридной матрицы, а введение микронаполнителей сопровождается существенным повышением коэффициента трения ПКМ на основе не-наполненной матрицы (табл. 3.13). В отличие от СВМПЭ-матрицы, роль нанонаполнителей как твердой смазки в гибридной матрице нивелируется формированием пленки переноса политетрафторэтилена на контртело, также выступающей в качестве твердой смазки и определяющей триботехнические характеристики композита.

Анализ изображений поверхности трения (рис. 3.70) показал, что микроборозды, сформировавшиеся на поверхности трения чистого СВМПЭ, практически не наблюдаются на поверхности микро- и нанокомпозитов, что коррелирует с данными по интенсивности их изнашивания, а также их шероховатости (рис. 3.69, б).

На рис. 3.70 приведены кинетические кривые температуры поверхности трения образцов СВМПЭ и микро-, нанокомпозитов на основе СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ. Видно, что при наполнении наночастицами температура поверхности ПКМ незначительно повышается по сравнению с гибридной матрицей СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ, но меньше, чем у чистого СВМПЭ. При испытании чистого СВМПЭ в течение 25 мин температура повышается до 51 °С, в случае СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ она достигает лишь 47 °С, а при испытании нанокомпозитов СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% УНВ и СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% $\text{AlO}(\text{OH})$ – не превышает 46 °С. При введении 20 мас.% микрочастиц $\text{AlO}(\text{OH})$ в матрицу СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ температура достигает 48 °С.

Результаты трибоиспытаний в смазочной среде (дистиллированная вода) указывают на то, что политетрафторэтилен продолжает выполнять свою смазоч-

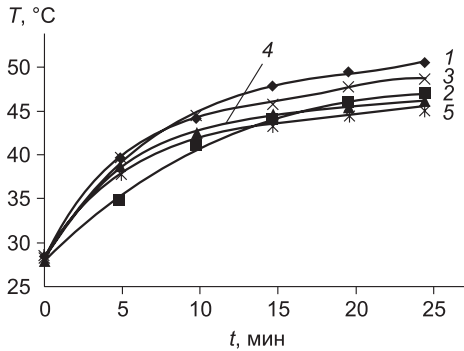


Рис. 3.70. Кинетические кривые температуры поверхности образцов СВМПЭ (1), СВМПЭ с 10 мас. % ПТФЭ (2), 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% AlO(OH) (3), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% УНВ (4) и 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% AlO(OH) (5)

ную функцию. На рис. 3.71, а приведены данные по интенсивности изнашивания и шероховатости поверхности трения композитов на основе гибридной матрицы.

Показано, что в этих условиях интенсивность изнашивания композитов близка таковой для матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ. Шероховатость поверхности трения (R_a) композитов в смазочной среде также близка к таковой при трении гибридной матрицы, что подтверждает определяющую роль пленки переноса ПТФЭ на контртело в формировании триботехнических свойств такой матрицы при введении мелкодисперсного фторопласта.

На фотографиях поверхности износа в условиях граничной смазки матриц СВМПЭ, нано- и микрокомпозитов на основе СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (рис. 3.72, а–з). Видно, что на поверхности износа чистого СВМПЭ наблюдаются тонкие микробороздки, тогда как при трении гибридной матрицы, микро- и нанокомпозитов они отсутствуют. Следовательно, политетрафторэтилен выполняет роль твердой смазки в процессе изнашивания гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ как при сухом трении скольжения, так и в смазочной среде.

Согласно данным трибоиспытаний в условиях абразивного изнашивания (рис. 3.71, б) сопротивление абразивному изнашиванию при наполнении гибридной матрицы нанонаполнителями близко к таковому для образцов на основе гибридной матрицы (столбцы 2, 6, 7), а при наполнении микрочастицами гибридной матрицы оно выше, чем для исходной матрицы (столбцы 3, 4). Аналогичная картина по изменению интенсивности абразивного изнашивания наблюдается и

Таблица 3.14

Физико-механические свойства твердосмазочных композитов на основе СВМПЭ

Содержание наполнителя, мас. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение ϵ , %	Кристалличность λ , %	Коэффициент трения f
0	0.936	59.5 ± 0.6	33.3 ± 0.9	480 ± 23.6	56.5	0.12
Графит, 3	0.953	56.7 ± 0.5	30.3 ± 1.0	471 ± 23.6	41.5	0.10
MoS ₂ , 10	1.010	56.9 ± 0.6	27.0 ± 1.2	535 ± 25.1	40.8	0.11
Стеарат Ca, 3	0.937	58.3 ± 0.6	30.0 ± 1.3	461 ± 24.3	42.5	0.10
НБ, 10	0.975	58.6 ± 0.5	20.9 ± 1.0	329 ± 12.3	38.3	0.083
Фторопласт Ф-4, 10	1.00	59.6 ± 0.6	27.2 ± 1.0	428 ± 23.2	35.8	0.07
AlO(OH) (нано), 0.5	0.921	59.0 ± 0.5	27.3 ± 1.0	371 ± 25.1	55.8	0.067
Cu (нано), 0.5	0.947	59.0 ± 0.4	27.1 ± 1.2	467 ± 24.2	53.5	0.068
SiO ₂ (нано), 0.5	0.933	58.9 ± 0.6	32.6 ± 1.3	477 ± 23.4	53.3	0.064
УНВ (нано), 0.5	0.928	59.9 ± 0.5	28.2 ± 1.0	484 ± 23.1	51.1	0.060

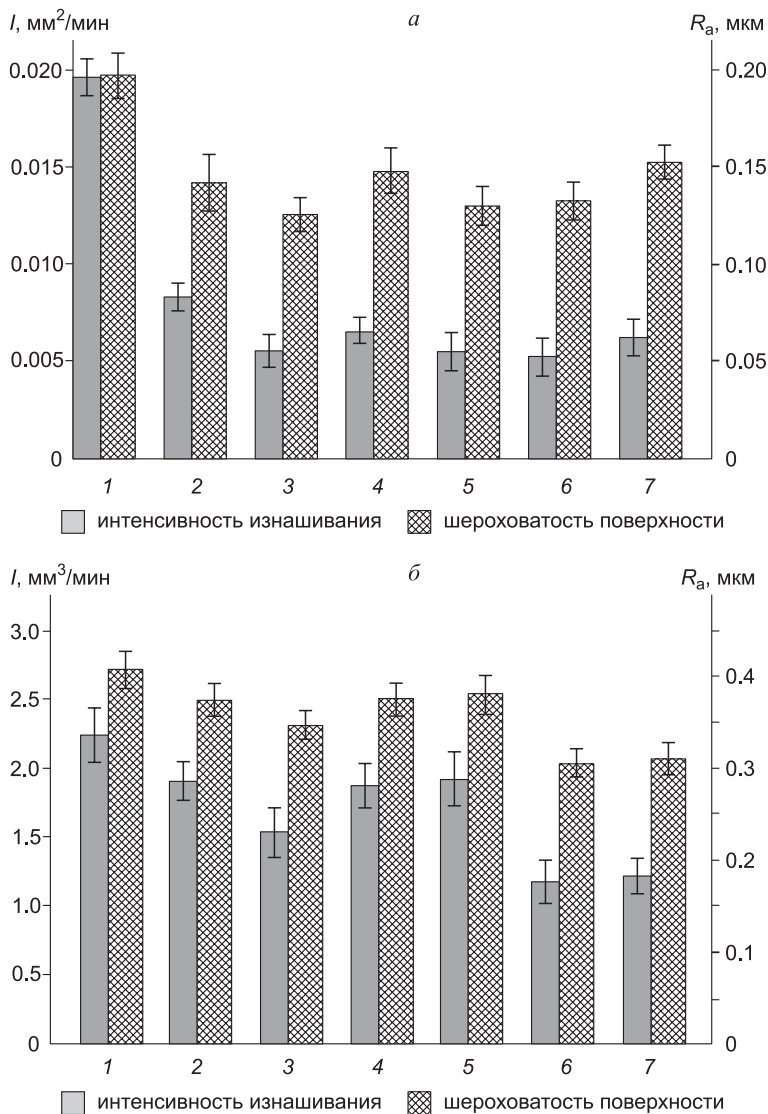


Рис. 3.71. Диаграммы интенсивности изнашивания (I) и шероховатости поверхности дорожки трения (R_a) образцов СВМПЭ (1) и композитов СВМПЭ с 10 мас.% ПТФЭ (2), 10 мас. % ПТФЭ + 0.5 мас.% АЮ(ОН) (3), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% SiO₂ (4), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас. % УНВ (5) 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% Al₂O₃ (6), 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% АЮ(ОН) (7) при сухом трении скольжения (а) и абразивном изнашивании (б). Р 240

в композитах на основе гибридной матрицы с крупным порошком фторопласта. Кроме того, подобным образом от размера наполнителя зависит шероховатость поверхностей трения (R_a).

На рис. 3.73 для иллюстрации приведены микрофотографии поверхности абразивного изнашивания матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (б) и нано- и ми-

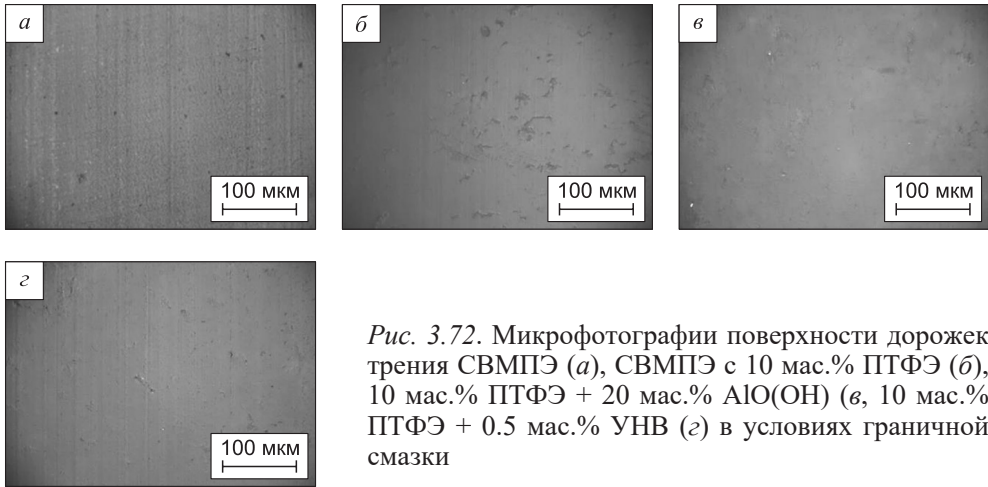


Рис. 3.72. Микрофотографии поверхности дорожек трения СВМПЭ (а), СВМПЭ с 10 мас.% ПТФЭ (б), 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% AlO(OH) (в, 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% УНВ (г) в условиях граничной смазки

крокомпозитов на ее основе (в, г, д, ж). Из рисунка следует, что частицы закрепленного абразива режут матрицу, а относительно мягкий политетрафторэтилен не способен защитить матрицу от подобного воздействия (микроборозды на поверхности смесей по размеру и форме сравнимы с их аналогами при изнашивании матрицы СВМПЭ и нанокомпозитов на ее основе). В микрокомпозитах крупные частицы наполнителя соизмеримы с размером зерна абразива и способны защитить матрицу от абразивного износа. Чем крупнее частицы микронаполнителя, тем выше их вклад в обеспечение абразивной износостойкости композитов [3.51]. Политетрафторэтилен при абразивном изнашивании лишь облегчает проскальзывание абразивной бумаги по поверхности трения композитов.

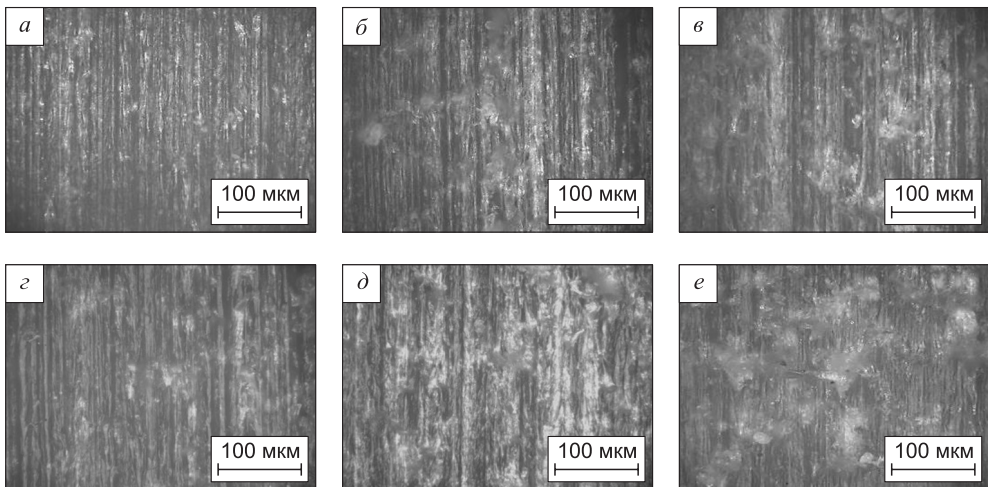
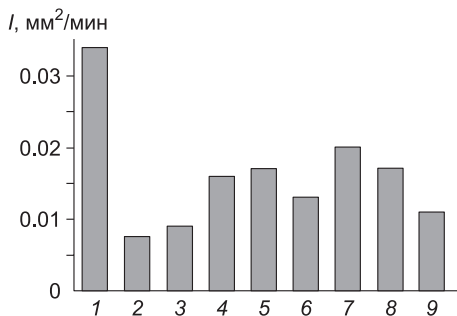


Рис. 3.73. Микрофотографии поверхностей износа образцов СВМПЭ (а) и композитов СВМПЭ с 10 мас.% ПТФЭ (б), 40 мас.% ПТФЭ (в), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% SiO₂ (г), 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% УНВ (д), 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% Al₂O₃ (ж) в режиме абразивного изнашивания. Р 240.

Рис. 3.74. Интенсивность изнашивания ($\text{мм}^2/\text{мин}$) микро- и нанокомпозитов при сухом трении скольжения:

1 – без наполнителя, 2 – 3 мас. % графита, 3 – 10 мас. % дисульфида молибдена, 4 – 3 мас. % стеарата кальция, 5 – 10 мас. % фторопласта Ф4, 6 – 0.5 мас. % нано $\text{AlO}(\text{OH})$, 7 – 0.5 мас. % нано Cu , 8 – 0.5 мас. % нано SiO_2 , 9 – 0.5 мас. % нано УНВ



Таким образом, введение нано- и микронаполнителей в смесевую матрицу СВМПЭ + ПТФЭ с мелкими частицами наполнителя (14 $\mu\text{м}$) незначительно повышают износостойкость. Другими словами, нано- и микронаполнители и микрочастицы фторопласта выполняют подобные функции, поэтому одинаково эффективно могут быть использованы при разработке твердосмазочных износостойких композитов на основе СВМПЭ с учетом условий эксплуатации изделий (высокие нагрузки, низкие температуры, агрессивные среды).

В табл. 3.14 сведены итоговые показатели физико-механических свойств твердосмазочных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с микро- и нано-наполнителями, содержание которых следует считать оптимальным при обеспечении высокой износостойкости, максимального сохранения механических свойств и надмолекулярной структуры полимера по данным авторов [3.26, 3.31, 3.41, 3.50].

Рис. 3.74 иллюстрирует сравнительную износостойкость твердо-смазочных микро- и нанокомпозитов на основе высокомолекулярной матрицы СВМПЭ при условии сохранения сферолитной надмолекулярной структуры (рис. 3.75).

Микронаполнители в виде частиц дисульфида молибдена, графита, политетрафторэтилена, стеарата кальция, нитрида бора формируют микрослой переноса на контртеле [3.51]. Помимо самосмазывающего эффекта твердых частиц наполнителя, эффект высокой износостойкости обеспечивается сохранением типа и характерных размеров структурных элементов (сферолитов) СВМПЭ-матрицы (рис. 3.75).

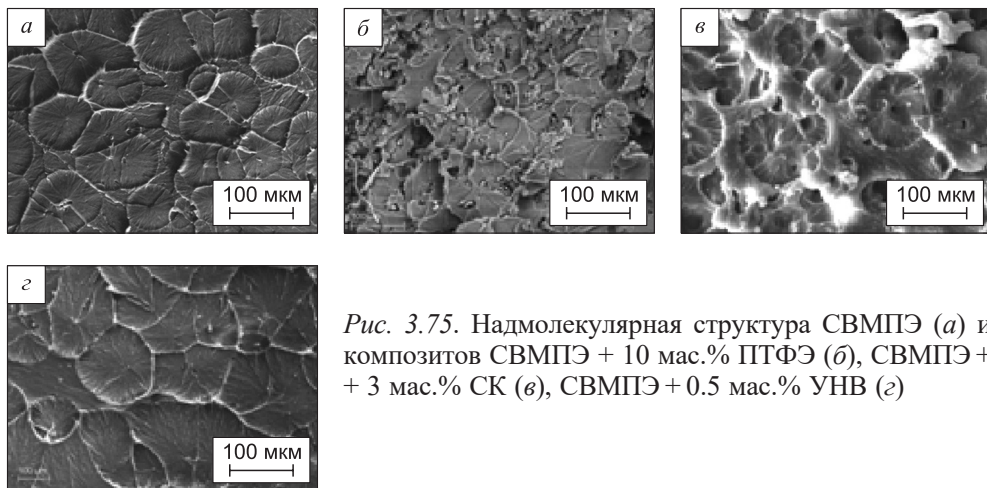


Рис. 3.75. Надмолекулярная структура СВМПЭ (а) и композитов СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (б), СВМПЭ + 3 мас.% СК (в), СВМПЭ + 0.5 мас.% УНВ (г)

Выбор твердосмазочных наполнителей для СВМПЭ определяется условиями эксплуатации изделий из композитов – низкие температуры, агрессивные среды, высокие нагрузки (машиностроение), логическая биосреда (медицина).

3.4. Экструдруемые высокотехнологичные композиты на основе структурно-модифицированных матриц СВМПЭ, получаемых введением привитых сополимеров

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен вследствие высокой длины полимерных цепей имеет крайне низкий показатель текучести расплава (ПТР – 0.04 г/10 мин), что не позволяет перерабатывать порошковый СВМПЭ традиционными для конструкционных пластиков методами литья под давлением, шнековой экструзии и др. Одним из путей решения данной проблемы является добавление процессинговых добавок (пластификаторов) либо полимерных компонентов, имеющих значительно более высокий ПТР. Однако присутствие таких компонентов может существенно изменить структуру и ухудшить свойства исходного СВМПЭ. Поэтому поиск путей повышения технологических свойств композитов на основе СВМПЭ без заметного снижения либо даже с повышением его механических и антифрикционных характеристик является актуальной научно-технической задачей.

Возможным способом создания композитов, имеющих более высокие технологические свойства и повышенное сопротивление изнашиванию при сухом трении скольжения, является введение частиц сшитого полиэтилена (ПЭ-С), полиэтилена, привитого малеиновым ангидридом (ЛПЭНП-6-СМА) или винилтриметаксисиланом (ЛПЭНП-6-ВТМС) либо его сополимера с полипропиленом (ПП-6-ЛПЭНД) или полиамидом (ПА-6-ЛПЭНП). Выбор подобных «процессинговых» наполнителей для введения в неполярную сверхвысокомолекулярную матрицу связан с необходимостью обеспечения адгезии между полимерными компонентами смеси. Для получения полимер-полимерных композитов из промышленно выпускаемых гранул наполнителя путем механического помола изготавливается мелкодисперсный порошок, позволяющий обеспечить однородность структуры и свойств модифицированных матриц СВМПЭ.

В табл. 3.15 приведены физико-механические свойства полимер-полимерных композитов на основе СВМПЭ по данным [3.52]. Механические характеристики (предел прочности, удлинение при разрыве, твердость) изменяются незна-

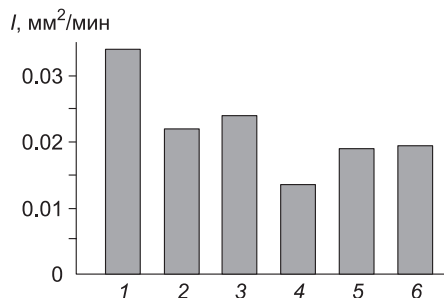
Таблица 3.15

Физико-механические свойства полимер-полимерных композитов на основе СВМПЭ

Содержание сополимера, мас. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение ϵ , %	Кристалличность λ , %	Коэффициент трения f
0	0.936	57.5 ± 0.6	32.3 ± 0.9	485 ± 23.6	56.5	0.12
ПА-6-ЛПЭНП	0.943	55.5 ± 0.5	28.9 ± 1.0	483 ± 23.6	45.1	0.11
ПП-6-ЛПЭНД-5	0.940	55.7 ± 0.6	23.6 ± 1.2	370 ± 25.1	47.4	0.11
ПЭ-С-5	0.935	57.3 ± 0.6	28.5 ± 1.3	367 ± 24.3	49.5	0.09
ЛПЭНП-6-СМА-10	0.932	57.6 ± 0.6	28.2 ± 2.0	486 ± 23.2	56.0	0.10
ЛПЭНП-6-ВТМС-10	0.945	58.0 ± 0.5	27.1 ± 1.0	493 ± 36.1	53.6	0.10

Рис. 3.76. Интенсивность изнашивания (I) модифицированных сополимерами композитов СВМПЭ при сухом трении скольжения:

1 – без наполнителя, 2 – 5 мас. % ПА-6-ЛПЭНП, 3 – 5 мас. % ПП-6-ЛПЭНД, 4 – 5 мас. % ПЭ-С-1, 5 – 10 мас. % ЛПЭНП-6-СМА, 6 – 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС



чительно при добавлении указанного в таблице (оптимального) содержания полимерного совместимого с СВМПЭ наполнителя. Удельное давление экструдирования, пропорциональное показателю текучести расплава, уменьшается с 4.67 до 2.47 МПа. Износостойкость СВМПЭ, модифицированного привитыми сополимерами, повышается в 1.7–2 раза в зависимости от типа наполнителя (рис. 3.76) при одновременном снижении коэффициента трения.

Наиболее эффективным для повышения экструдированности и износостойкости оказались шитый полиэтилен ПЭ-С и полиэтилен низкого давления, привитый малеиновым ангидритом ЛПЭНП-6-СМА. Надмолекулярная структура исследованных полимер-полимерных композитов остается сферолитной при указанном (оптимальном) содержании полимерного наполнителя (рис. 3.77). Формирующаяся надмолекулярная структура (кристалличность, упорядоченность) модифицированных композиций на основе СВМПЭ определяет степень деструкции полимера при трибосопряжении.

Механизм действия блок-сополимера заключается в том, что входящий в его состав полиэтилен низкого давления имеет термодинамическое сродство с наполняемым неполярным полимером (СВМПЭ) и хорошо совмещается с ним, сохраняя высокую кристалличность композиции (табл. 3.15). Подход, основанный на усилении модифицирующих эффектов за счет образования более прочных связей на границе раздела фаз полимер – полимер, является эффективным и перспективным на пути расширения номенклатуры полимерных материалов, которые могут

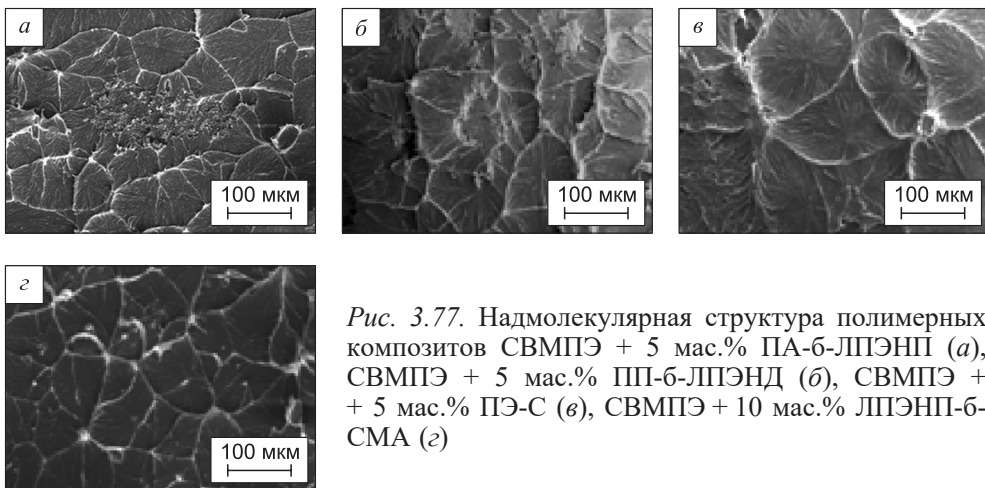


Рис. 3.77. Надмолекулярная структура полимерных композитов СВМПЭ + 5 мас.% ПА-6-ЛПЭНП (а), СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНД (б), СВМПЭ + 5 мас.% ПЭ-С (в), СВМПЭ + 10 мас.% ЛПЭНП-6-СМА (г)

быть использованы как самостоятельно, так и в качестве матрицы для достижения требуемых эксплуатационных свойств экструдированных композитов.

Приведенные выше полимер-полимерные композиты использованы в качестве матриц для разработки экструдированных износостойких композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

3.4.1. Микро- и нанокомпозиты на основе матрицы СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНД

Исследованы нано- и микрокомпозиты, в которых в качестве матриц использованы указанные в табл. 3.15 полимерные смеси оптимального состава с позиций износостойкости и удовлетворительного удельного давления экструдирования.

В табл. 3.16 приведены механические свойства нанокомпозитов на основе СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНД с 0.5 мас.% $AlO(OH)$, Cu , УНВ (нано) и 20 мас.% $AlO(OH)$ и Al_2O_3 (микро).

Из табл. 3.16 следует, что введение нанонаполнителей приводит к снижению предела прочности композитов на основе этой смеси. Удлинение до разрыва изменяется слабо и находится на уровне образцов чистого СВМПЭ. В то же время коэффициент трения заметно снижается при использовании ряда нанонаполнителей.

На рис. 3.78 представлены фотографии разрушенных при испытаниях на растяжение образцов СВМПЭ (*a*), СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП (*b*) и нанокомпозитов на основе этой модифицированной матрицы (*в-е*).

В отличие от смеси с полипропиленом, наблюдается адгезия СВМПЭ и ПП-6-ЛПЭНП: изначально сферические частицы блок-сополимера в результате удлинения вытягиваются совместно с СВМПЭ-матрицей, принимая форму нитей. Нанонаполнители не оказывают существенного влияния на совместимость полимеров.

На рис. 3.79 приведена диаграмма интенсивности изнашивания (I , $mm^2/мин$) СВМПЭ и всех композитов на стадии установившегося износа. Как показано, износостойкость нанокомпозитов возрастает в 3.5–4 раза по сравнению с смесью СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП и в ~5 раз по сравнению с чистым СВМПЭ. Из-

Таблица 3.16

Механические и триботехнические свойства нано- и микрокомпозитов на основе СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНД

Содержание наполнителя, мас.%	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение ϵ , %	Кристалличность, λ , %	Коэффициент трения f
0	0.936	57.5 ± 0.6	32.3 ± 0.9	485 ± 23.6	56.5	0.12
ПП-6-ЛПЭНД -5	0.943	55.7 ± 0.5	23.6 ± 1.0	470 ± 23.6	47.4	0.11
5ПП-6-ЛПЭНД + 0.5 $AlO(OH)$	0.942	55.8 ± 0.6	13.4 ± 1.2	315 ± 25.1	32.2	0.10
5ПП-6-ЛПЭНД + 0.5 Cu	0.940	56.0 ± 0.6	17.7 ± 1.3	365 ± 24.3	35.1	0.06
5ПП-6-ЛПЭНД + 0.5 УНВ	0.939	55.9 ± 0.6	17.7 ± 2.0	352 ± 23.2	53.6	0.07
5ПП-6-ЛПЭНД + 20 $AlO(OH)$	1.07	56.5 ± 0.5	15.3 ± 1.0	354 ± 36.1	18.7	0.15
5ПП-6-ЛПЭНД + 20 Al_2O_3	1.06	59.0 ± 0.6	16.4 ± 1.0	311 ± 36.1	29.4	0.18

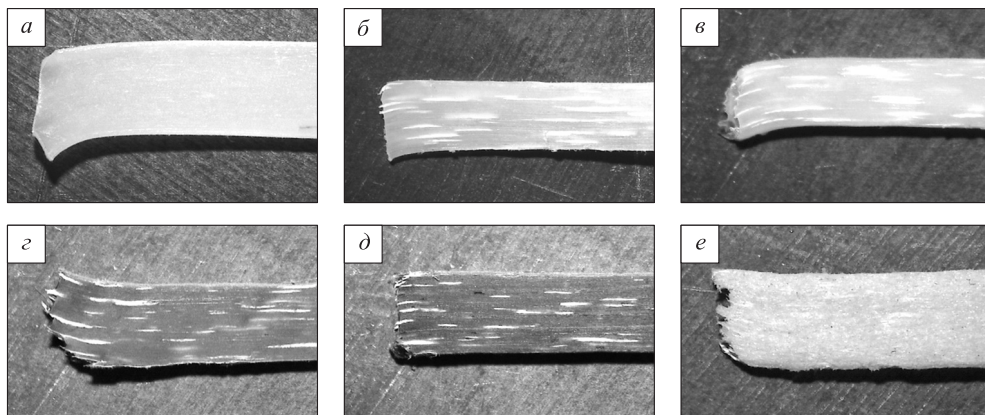


Рис. 3.78. Морфология разрушенных образцов СВМПЭ (а), СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП (б), нанокompозитов на основе СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП с 0.5 мас.% Al_2O_3 (в), 0.5 мас. % Cu (г), 0.5 мас. % УНВ (д) и микрокомпозита СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП + 20 мас.% Al_2O_3 (е)

мерена шероховатость поверхности износа всех исследованных в работе материалов (R_a), которая представлена на рис. 3.80. Величина шероховатости для композитов с различными типами нанонаполнителей полностью коррелирует с данными об интенсивности изнашивания. Наименьшая шероховатость поверхности износа наблюдается в композите СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП + 0.5 мас.% УНВ.

На рис. 3.80 представлены микрофотографии поверхностей износа исследованных ПКМ. Видно, что на поверхности трения чистого СВМПЭ присутствуют

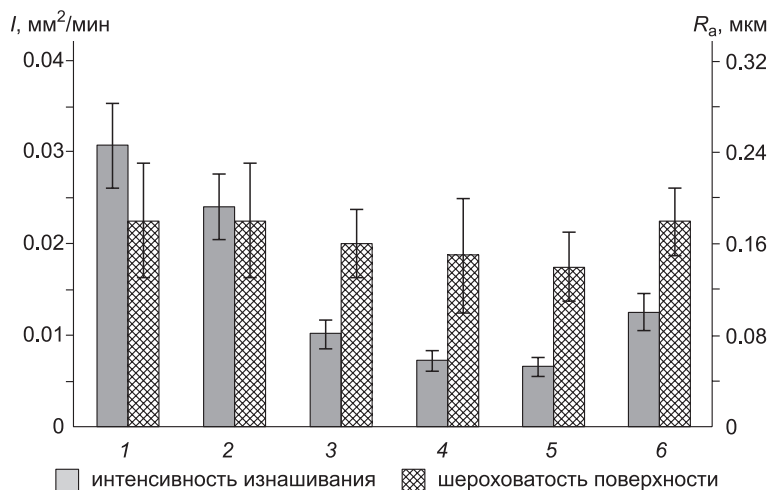


Рис. 3.79. Интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (R_a) образцов СВМПЭ (1), СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП (2), нанокompозитов на основе СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП с 0.5 мас.% $AlO(OH)$ (3), 0.5 мас.% Cu (4), 0.5 мас.% УНВ (5) и микрокомпозита СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП + 20 мас.% Al_2O_3 (6)

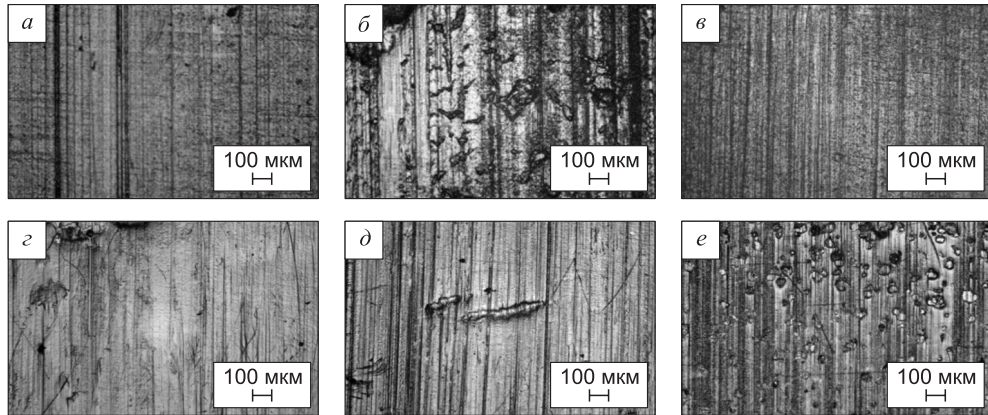


Рис. 3.80. Микрофотографии поверхностей износа образцов СВМПЭ (а), СВМПЭ + 5 мас.% ПП-б-ЛПЭНП (б), нанокompозитов на основе СВМПЭ + 5 мас.% ПП-б-ЛПЭНП с 0.5 мас. % Al_2O_3 (в), 0.5 мас.% Cu (г), 0.5 мас.% УНВ (д) и микрокомпозита СВМПЭ + 5 мас.% ПП-б-ЛПЭНП + 20 мас.% Al_2O_3 (е)

микроборозды, что может свидетельствовать о микроадгезионной компоненте в характере его изнашивания (рис. 3.80, а). Последующее добавление в смесь блок-сополимера приводит к наличию в составе полимер-полимерного композита более мягкой составляющей, что подтверждается снижением на 2 единицы твердости по Шору D (табл. 3.16). В результате на поверхности трения наблюдаются крупные борозды-складки, свидетельствующие о появлении деформационной компоненты в характере изнашивания (рис. 3.80, б). То, что при этом не падает износостойкость, по всей видимости, связано с введением в СВМПЭ блок-сополимера ПП-б-ЛПЭНП, содержащего около 80 % более твердого полипропилена. При этом СВМПЭ-матрица обеспечивает эффективное скольжение контртела. Износостойкость чистого СВМПЭ и его смеси с 5 мас.% ПП-б-ЛПЭНП находятся на сопоставимом уровне. При введении в названную смесь наночастиц на поверхности трения практически не наблюдаются бороздки микроадгезионного изнашивания и практически отсутствуют борозды-складки деформационного износа (рис. 3.80, в, д, е). Кроме того, на поверхности трения реализуется совместное деформирование компонент полимерной смеси. Таким образом, наиболее вероятным объяснением существенного повышения износостойкости является именно действие наночастиц как твердой высокодисперсной смазки. При введении наполнителя микронных размеров изнашивание носит сложный характер, обусловленный взаимодействием твердых микронных частиц Al_2O_3 , запрессованных в СВМПЭ-матрице (рис. 3.80, е), с гладким контртелом из стали ШХ15.

Исследована надмолекулярная структура нанокompозитов на модифицированной матрице, которая представлена на рис. 3.81. Как и в чистом СВМПЭ, в полимер-полимерной смеси СВМПЭ + 5 мас.% ПП-б-ЛПЭНП и нанокompозитах на ее основе формируется сферолитная надмолекулярная структура.

Следует отметить, что сферолитная структура изменяется в нанонаполненных композитах по сравнению с исходным СВМПЭ (примерно на 30–50 %). Кристалличность (χ) молекулярной структуры уменьшается при наполнении СВМПЭ как блок-сополимером, так и нанонаполнителями (см. табл. 3.15, 3.16).

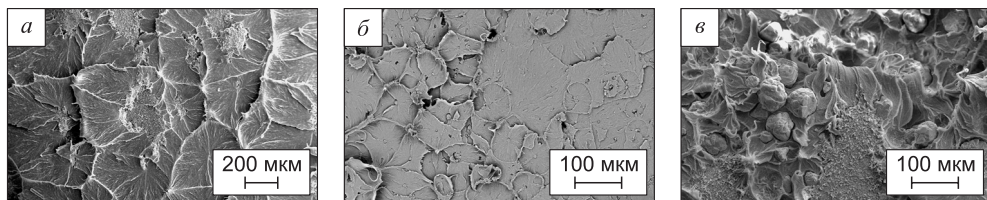


Рис. 3.81. Надмолекулярная структура матрицы СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭЭП (а), нанокompозита СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭЭП + 0.5 мас.% AlO(OH) (б) и микрокомпозита СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭЭП + 20 мас.% Al₂O₃ (в)

Анализ ИК-спектров показал, что в спектрах нанокompозитов на базе СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭЭП возросла интенсивность пиков 1240 см⁻¹ (C-O-C), 1040 см⁻¹ (C-C-O), 1620 см⁻¹ (C=C) и 1700 см⁻¹ (C=O), что может свидетельствовать о формировании связи между СВМПЭ и блок-сополимером (рис. 3.83) [3.34].

Другими словами, путем добавления блок-сополимера, содержащего линейный полиэтилен низкой плотности, удастся механически и химически связать полипропилен с СВМПЭ. В результате повышается текучесть (экструзируемость) при минимальном снижении механических характеристик – предела прочности и удлинения до разрушения.

Для выяснения механизма изнашивания нанокompозитов на основе структурно модифицированной матрицы СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭЭП и роли на-

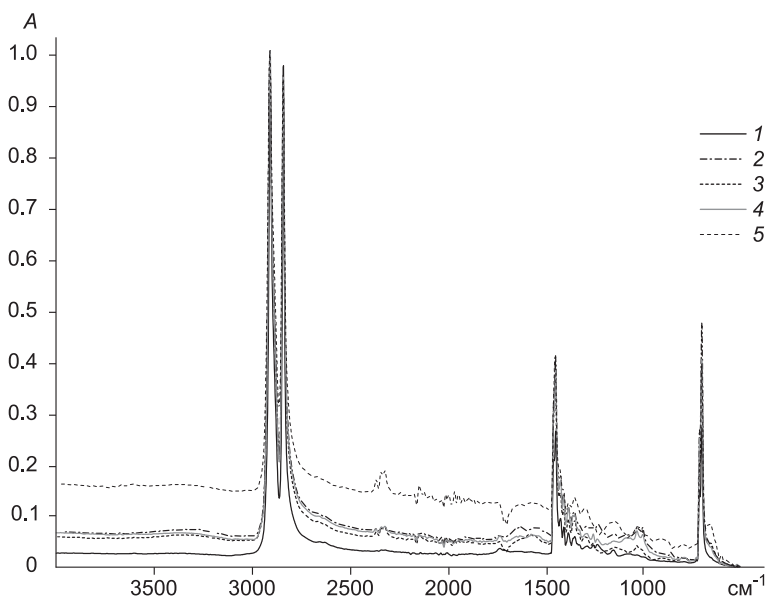


Рис. 3.82. ИК-спектры исходного СВМПЭ (1), СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭЭП (2) и нанокompозитов СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭЭП + 0.5 мас.% AlO(OH) (3), СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭЭП + 0.5 мас. % Cu (4), СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭЭП + 0.5 мас. % УНВ (5)

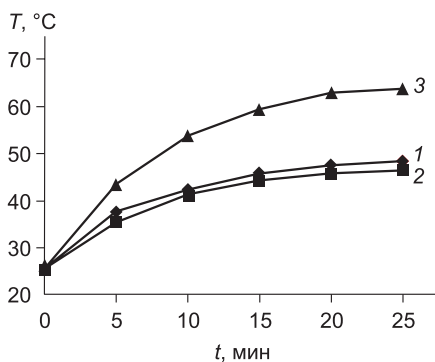
нонаполнителей в формировании их триботехнических свойств исследованы механические и триботехнические характеристики микрокомпозитов на указанной матрице. Характеристики микрокомпозитов (СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП с 20 мас.% $AlO(OH)$ и 20 мас.% Al_2O_3) приведены в табл. 3.16 и на рис. 3.79 и 3.80. Из рисунков следует, что, в отличие от нанокомпозитов, коэффициент трения (f) микрокомпозитов возрастает по сравнению с коэффициентом трения матрицы (табл. 3.16). Хотя износостойкость микрокомпозитов и возрастает по сравнению с матрицей и исходным СВМПЭ, она вдвое ниже, чем в нанокомпозитах (см. рис. 3.79).

Шероховатость поверхностей износа микрокомпозитов близка шероховатости поверхности износа матрицы (см. рис. 3.79, 3.80). Более того, сравнение износостойкости нанокомпозитов на модифицированной матрице СВМПЭ + 5 мас.% ПП-6-ЛПЭНП с износостойкостью нанокомпозитов на основе исходного СВМПЭ с теми же нанонаполнителями показало, что коэффициент трения и интенсивность изнашивания в них практически идентичны [3.52]. Все это свидетельствует в пользу того, что нанонаполнители играют роль твердой ультрадисперсной смазки [3.41].

Нанонаполнители, жестко закрепленные в СВМПЭ-матрице либо выходящие из механического зацепления с ней, облегчают скольжение контртела по поверхности полимерного нанокомпозита, что подтверждается снижением коэффициента трения и обеспечивает повышение износостойкости. Наполнители микронного размера, «запрессованные» в полимерной СВМПЭ-матрице, воспринимают часть нагрузки от вращающегося контртела, тем самым снижая интенсивность изнашивания.

Однако следует помнить, что изначально гладкая поверхность стального контртела при этом царапается [3.26], что, как правило, недопустимо в узлах трения машин и механизмов. Тип сформировавшейся надмолекулярной структуры модифицированной полимерной матрицы определяет характер деструкции поверхностного слоя нано- и микрокомпозита. Аналогичные свойства проявляет и блок-сополимер ПА-6-ЛПЭНП.

Был проведен также сравнительный анализ исследованного полимерного наполнителя ПА-6-ЛПЭНП для увеличения технологичности (экструзируемости) СВМПЭ с аналогичным ПП-6-ЛПЭНП [3.53]. Оба блок-сополимера обеспечивают хорошую адгезионную связь полимер-полимерной смеси и формирование упорядоченной высококристаллической сферолитной надмолекулярной структуры при наполнении СВМПЭ блок-сополимерами до 5 мас.%. При большем содержании блок-сополимеров нарушается сферолитная упорядоченная надмолекулярная структура, что влечет за собой увеличение интенсивности изнашивания полимер-полимерных композиций. Блок-сополимер



сферолитная упорядоченная надмолекулярная структура, что влечет за собой увеличение интенсивности изнашивания полимер-полимерных композиций. Блок-сополимер

Рис. 3.83. Изменение температуры поверхности образцов СВМПЭ (1) и композитов СВМПЭ + 5 мас.% ПА-6-ЛПЭНП (2), СВМПЭ + 20 мас.% ПА-6-ЛПЭНП (3) при сухом трении скольжения

ПП-6-ЛПЭНП более предпочтителен в качестве наполнителя с позиций увеличения экструзируемости (удельное давление экструдирования $P = 3.56$ против 4.02 МПа). С другой стороны, блок-сополимер ПА-6-ЛПЭНП более эффективен с точки зрения сохранения механических свойств матрицы (прочность, удлинение) при одновременном повышении экструзируемости полимерной смеси. Оба сополимера, имея температуру плавления выше температуры плавления чистого СВМПЭ, понижают температуру на поверхности трения полимер-полимерного композита (рис. 3.83).

3.4.2. Микро- и нанокомпозиты на основе матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПЭ-С

В табл. 3.17 приведены механические и триботехнические характеристики нанокомпозитов на основе смеси СВМПЭ + 10 мас. % ПЭ-С. Из таблицы следует, что твердость по Шору D и предел прочности σ_b уменьшаются при наполнении матрицы наночастицами и нановолокнами, а удлинение (ϵ) и коэффициент трения (f) зависят от типа нанонаполнителя (табл. 3.17).

На рис. 3.84 представлена диаграмма интенсивности изнашивания (I , мм²/мин) матрицы и всех композитов на стадии установившегося износа и шероховатость поверхности износа всех исследованных материалов (R_a , мкм). Видно, что износостойкость нанокомпозитов заметно изменяется по сравнению с образцами смеси СВМПЭ + 10 мас. % ПЭ-С в зависимости от типа нанонаполнителя. Величина шероховатости композитов с различными типами нанонаполнителей полностью коррелирует с интенсивностью изнашивания и также зависит от типа нанонаполнителя.

Наименьшая шероховатость поверхности износа, равная шероховатости матрицы, наблюдается в композите СВМПЭ + 10 мас.% ПЭ-С + 0.5 мас.% AlO(OH). Другими словами, нанонаполнители по-разному влияют на формирование триботехнических характеристик в композитах на основе модифицированной сшитым полиэтиленом матрицы СВМПЭ.

Для выяснения роли нанонаполнителей в формировании триботехнических свойств композитов на основе смеси СВМПЭ + 10 мас.% ПЭ-С проведено исследование поверхности трения и надмолекулярной структуры соответствующих ПКМ. На рис. 3.85 представлена структура разрушенных при испытании на рас-

Таблица 3.17

Механические и триботехнические свойства нанокомпозитов на основе СВМПЭ + 10 вес.% ПЭ-С

Содержание наполнителя, мас.%	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение ϵ , %	Кристалличность λ , %	Коэффициент трения f
0	0.94	57.5 ± 0.6	33.5 ± 0.9	380.4 ± 23.6	56.5	0.12
ПЭ-С -10	0.94	58.9 ± 0.5	29.9 ± 1.0	378.1 ± 23.6	47.4	0.11
10ПЭ-С + 0.5 AlO(OH)	0.94	57.5 ± 0.6	28.1 ± 1.2	434.2 ± 25.1	32.2	0.10
10ПЭ-С + 0.5 Cu	0.94	57.8 ± 0.6	22.8 ± 1.3	362.2 ± 24.3	35.1	0.11
10ПЭ-С + 0.5 УНВ	0.94	58.6 ± 0.6	21.1 ± 2.0	328.3 ± 23.2	53.6	0.07
10ПЭ-С + 0.5 SiO ₂	0.94	57.0 ± 0.5	31.2 ± 1.0	442.0 ± 36.1	18.7	0.15

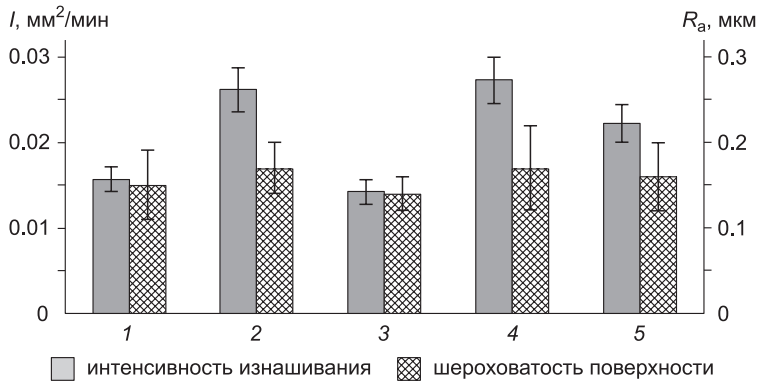


Рис. 3.84. Интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (R_a) нанокompозитов на основе СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С): 1 – СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С), 2 – СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% SiO_2 , 3 – СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% $\text{AlO}(\text{OH})$, 4 – СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% Cu , 5 – СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% УНВ на стадии установившегося износа

тяжение образцов нанокompозитов на основе указанной матрицы. Видно, что при введении нанонаполнителей частицы сшитого полиэтилена ПЭ-С вытягиваются совместно с СВМПЭ-матрицей, принимая форму нитей. Однако следует отметить неравномерность распределения этих нитей, зависящую от типа нанонаполнителя. Это иллюстрируют микрофотографии поверхностей износа нанокompозитов (рис. 3.86).

На поверхности износа СВМПЭ + 10 мас.% ПЭ-С + 0.5 мас.% $\text{AlO}(\text{OH})$ присутствуют микроборозды (подобно образцам смеси без введенных наночастиц), свидетельствующие о микроадгезионной компоненте изнашивания (рис. 3.86, б). В других нанокompозитах наблюдаются широкие борозды-складки деформационного износа (рис. 3.86, а, в, г). Наибольший износ наблюдается при наполнении матрицы наночастицами SiO_2 и Cu (см. рис. 3.84, 3.86).

Анализ надмолекулярной структуры нанокompозитов на основе смеси СВМПЭ + 10 мас.% ПЭ-С показал, что подобно образцам с полимер-полимер-

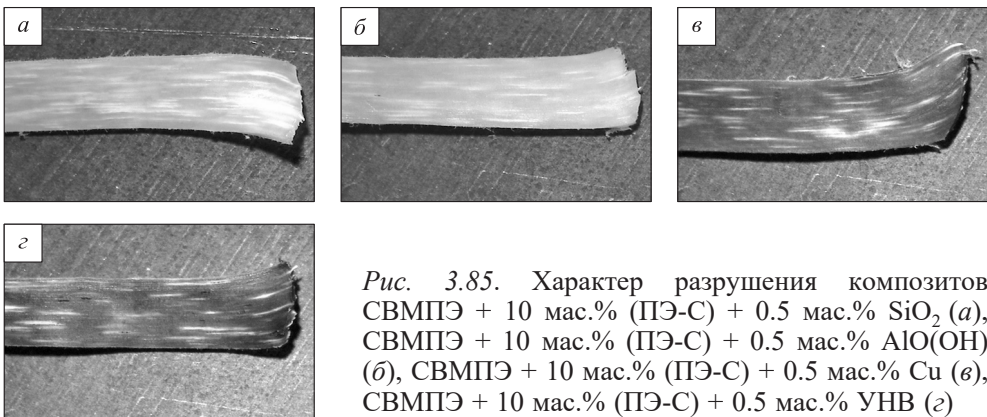


Рис. 3.85. Характер разрушения композитов СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% SiO_2 (а), СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% $\text{AlO}(\text{OH})$ (б), СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% Cu (в), СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% УНВ (г)

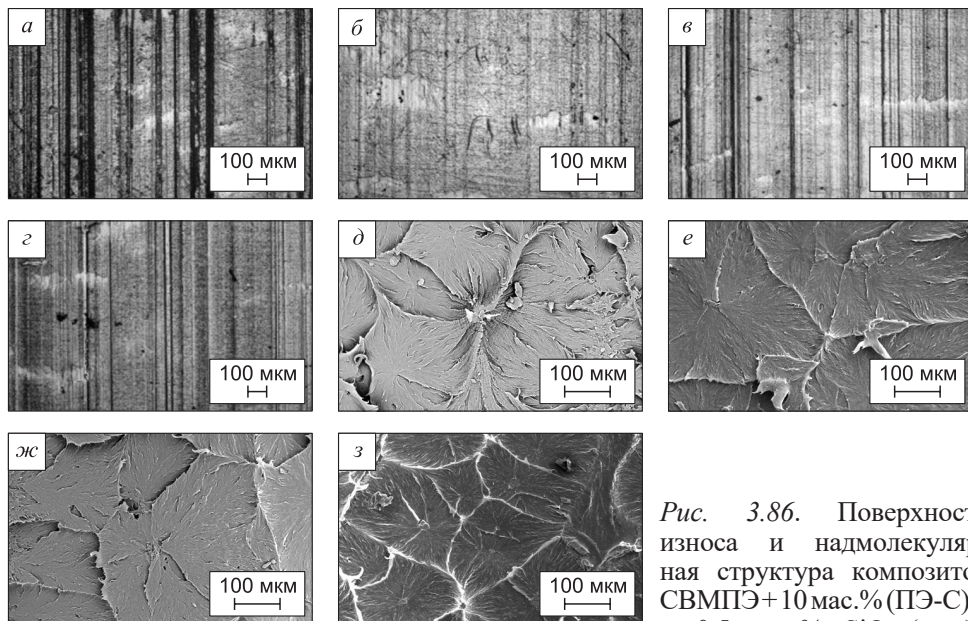


Рис. 3.86. Поверхность износа и надмолекулярная структура композитов СВМПЭ+10 мас.% (ПЭ-С)+ 0.5 мас.% SiO₂ (а, д),

СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% AlO(OH) (б, е), СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% Cu (в, ж), СВМПЭ + 10 мас.% (ПЭ-С) + 0.5 мас.% УНВ (з, з)

ной матрицей надмолекулярная структура всех исследованных нанокомпозитов является сферолитной. Размеры сферолитов в нанокомпозитах и образцах не-наполненной наночастицами матрицы сопоставимы. Степень кристалличности (χ , %) композитов при введении нанонаполнителей в модифицированную матрицу уменьшается (табл. 3.13, 3.14, 3.17), причем в ряде случаев весьма заметно.

Неоднозначная роль нанонаполнителей в процессе изнашивания композитов на основе наполненной сшитым полиэтиленом ПЭ-С матрицы СВМПЭ связана с ее надмолекулярной структурой. Пластифицирующий полимерный компонент (сшитый полиэтилен) содержит молекулярную сетку, сшитую по углероду (С-С, силановая шивка проведена в растворе в присутствии катализаторов). Такая плотная надмолекулярная структура препятствует равномерному распределению нанонаполнителей в матрице, что приводит к агломерации наночастиц и нановолокон в композите. В процессе скольжения стального контртела по образцу нанокомпозита агломерированные нанонаполнители играют роль абразива, а не твердой ультрадисперсной смазки [3.31]. Поэтому наиболее твердые нанонаполнители (SiO₂ и Cu) оказывают микроабразивное воздействие не только на поверхность контртела, но и на полимерную матрицу, увеличивая тем самым износ композита по сравнению с исходной полимер-полимерной матрицей (см. рис. 3.84, 3.86).

Сопrotивление изнашиванию композитов с нанонаполнителями Cu, SiO₂, УНВ, AlO(OH) зависит от их природы (структуры и механических свойств), формы и размера. Более мягкий наполнитель (нановолокна AlO(OH)) не влияет на износ матрицы (рис. 3.84). Таким образом, сформировавшаяся надмолекулярная структура определяет степень деструкции поверхностного слоя образцов как ис-

ходной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПЭ-С, так и нанокompозитов на ее основе. При отсутствии адгезии к матрице агломерированные частицы нанонаполнителей в такой структурно модифицированной матрице играют роль абразива при сухом трении скольжения.

3.4.3. Микро- и нанокompозиты на основе матриц СВМПЭ + 10 мас.% ЛПЭНП-6-ВТМС и СВМПЭ + 10 мас.% ЛПЭНП-6-СМА

Была предпринята попытка изменения адгезионных свойств СВМПЭ к нанонаполнителям путем прививки методом твердофазной графитизации [3.54] мономеров одно- и многополярного компонент (малеиновый ангидрид СМА и винилтриметоксисилан ВТМС) к полиэтилену низкой плотности. Для проведения сравнительного анализа влияния типа компатибилизатора на триботехнические свойства полимерных нанокompозитов выбраны указанные выше наполнители и составы. В табл. 3.18 приведены механические характеристики нанокompозитов на основе модифицированной матрицы СВМПЭ.

Интенсивность изнашивания (I), измеренная на стадии установившегося износа, для блок-сополимеров СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС и СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-СМА с данным содержанием компатибилизатора минимальна. Анализ триботехнических свойств нанокompозитов на основе блок-сополимера СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС показал следующее. Как и для нанокompозитов на основе блок-сополимера с привитым малеиновым ангидридом ПЭ, нановолокна и наночастицы в равной степени повышают износостойкость композиций (рис. 3.87). Близость механических и триботехнических свойств нанокompозитов на основе блок-сополимеров СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС и СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-СМА наглядно иллюстрирует рис. 3.87, на котором приведена интенсивность изнашивания трех типов нанокompозитов на стадии установившегося износа. Из рис. следует, что интенсивность изнашивания нанокompозитов на основе химически модифицированного СВМПЭ близка таковой для нанокompозитов на основе исходного высокомолекулярного полимера. Шероховатость поверхностей трения всех трех типов нанокompозитов на стадии установившегося износа также одинакова.

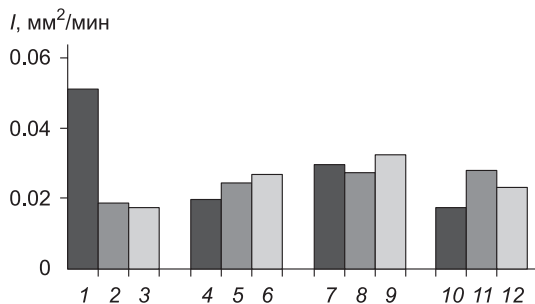
Анализ надмолекулярной структуры нанокompозитов на основе блок-сополимера СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС показал ее подобие надмолекулярной структуре нанокompозитов на основе СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-СМА

Таблица 3.18

Механические характеристики нанокompозитов на основе блок-сополимера СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС, наполненных 0.5 мас.% нанонаполнителя

Наполнитель	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности, σ_b , МПа	Относительное удлинение ϵ , %	Модуль упругости E , МПа	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, МПа
0	0.94	57.5 ± 0.6	34.3 ± 0.9	474.2 ± 23.6	549.4	20.0
SiO ₂	0.94	58.0 ± 0.5	31.3 ± 1.0	442.0 ± 23.6	512.6	20.9
AlO(OH)	0.94	57.5 ± 0.6	29.4 ± 1.2	430.3 ± 25.1	534.1	21.5
Cu	0.94	58.2 ± 0.6	26.4 ± 1.3	451.7 ± 24.3	489.7	20.8
УНВ	0.94	58.6 ± 0.6	22.7 ± 2.0	374.3 ± 23.2	480.4	22.3

Рис. 3.87. Интенсивность изнашивания образцов чистого СВМПЭ (1), блок-сополимера СВМПЭ + 10 мас.% ЛПЭНП-6-ВТМС (2), СВМПЭ+10мас.%ЛПЭНП-6-СМА (3) и нанокомпозитов на их основе, содержащих: 0.5 мас.% Al_2O_3 (4–6), 0.5 мас.% Cu (7–9) и 0.5 мас.% C (10–12)



(сферолитная). ИК-спектры нанокомпозитов на основе данного блок-сополимера идентичны спектрам матрицы СВМПЭ + 10 вес. % ЛПЭНП-6-ВТМС (рис. 3.88).

Другими словами, дополнительных связей свободных радикалов с нанонаполнителями не возникает. Хотя неравномерность распределения сополимера ЛПЭНП-6-ВТМС в СВМПЭ несколько понижает кристалличность композитов, она не столь существенна, чтобы понизить триботехнические свойства ПКМ на основе указанной матрицы (см. рис. 3.87; табл. 3.19).

Как было показано в предыдущем параграфе, нанонаполнители (наночастицы и нановолокна) в высокомолекулярной матрице, «качаясь» в поверхностном деструктурированном слое матрицы, играют роль твердой смазки, обеспечивая высокую износостойкость и низкий коэффициент трения нанокомпозитов. Поэтому тип сформировавшейся надмолекулярной структуры (укладка молекул) имеет определяющее значение в деструкции поверхностных слоев высокомолекулярной матрицы при трении [3.52].

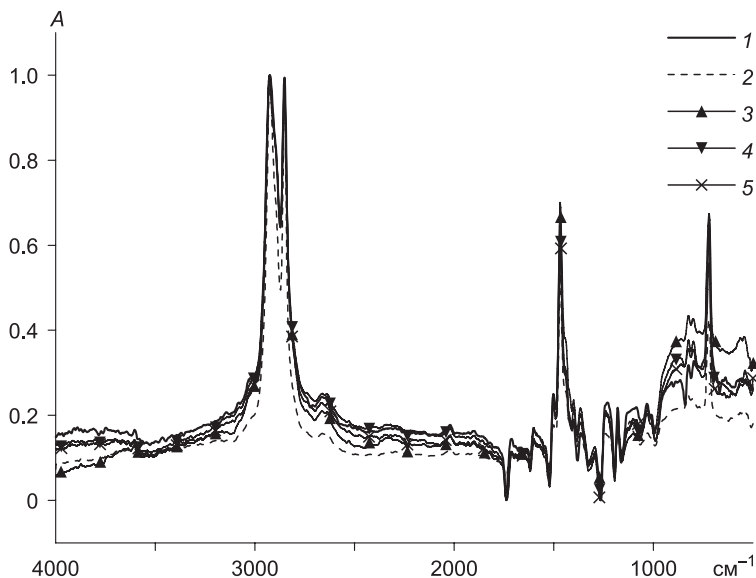


Рис. 3.88. ИК-спектры блок-сополимера СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС (1) и нано-композитов на его основе с 0.5 мас.% SiO_2 (2), 0.5 мас.% $AlO(OH)$ (3), 0.5 мас.% Cu (4) и 0.5 мас.% C (5)

Таблица 3.19

Кристалличность (χ , %) образцов нанокompозитов на основе СВМПЭ

Образец	Исходный	0.5 % SiO ₂	0.5 % Al ₂ O ₃	0.5 % Cu	0.5 % C
СВМПЭ	56.5	53.3	55.8	53.5	50.1
СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС	56.5	42.5	40.0	39.3	38.9
СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-СМА	60.0	50.7	54.5	52.8	49.1

Для иллюстрации определяющей роли надмолекулярной структуры в формировании триботехнических свойств композитов на основе СВМПЭ исследованы триботехнические свойства и надмолекулярная структура композитов на основе блок-сополимеров СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС и СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-СМА с добавлением 40 мас.% микронаполнителей (AlO(OH) размером 2 мкм и Al₂O₃ размером 50 мкм) [3.52]. Показано, что интенсивность изнашивания этих композитов возрастает по сравнению с нанокompозитами, а кристалличность структуры резко снижается до 16.6 и 23.1 % соответственно. Аморфная составляющая в надмолекулярной структуре преобладает. На рис. 3.89, *в*, *г* представлены надмолекулярные структуры исследованных микрокомпозитов на основе химически модифицированной высокомолекулярной матрицы. Видно, что микронаполнитель подавляет формирование упорядоченной надмолекулярной структуры; адгезионная связь наполнитель – матрица также низка [3.52].

Проведенный комплекс исследований триботехнических свойств композитов на основе структурно модифицированного СВМПЭ показывает, что для получения высоких триботехнических характеристик композитов на основе высокомолекулярной матрицы необходимо прежде всего подобрать оптимальные условия кристаллизации с целью формирования упорядоченной надмолекулярной структуры. Условия ее формирования могут быть обеспечены различными способами: высокоэнергетическим воздействием, размером и объемом наполнителя, химической модификацией.

Кристалличность нанокompозитов на основе блок-сополимеров ниже в сравнении с основой и сопоставима с кристалличностью нанокompозитов на основе исходного СВМПЭ (табл. 3.19). ИК-спектры этих композитов идентичны

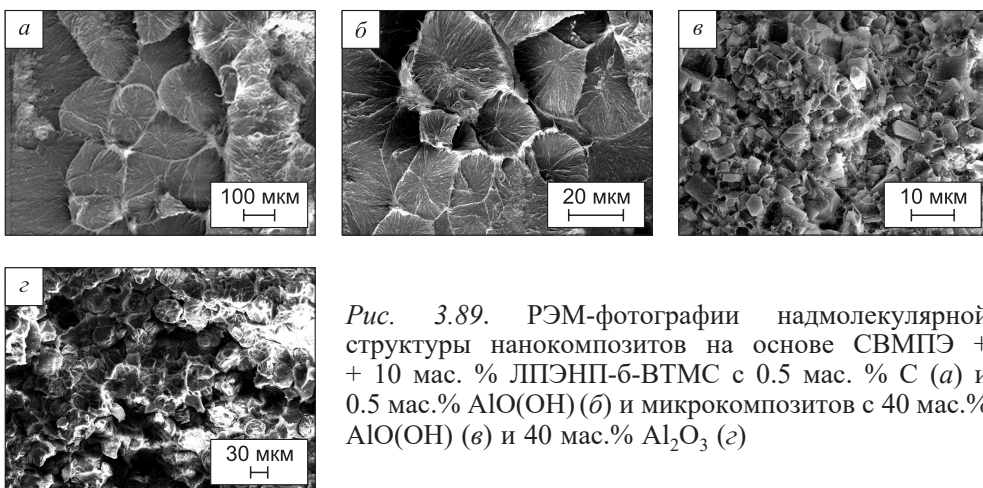


Рис. 3.89. РЭМ-фотографии надмолекулярной структуры нанокompозитов на основе СВМПЭ + 10 мас. % ЛПЭНП-6-ВТМС с 0.5 мас. % C (*а*) и 0.5 мас.% AlO(OH) (*б*) и микрокомпозитов с 40 мас.% AlO(OH) (*в*) и 40 мас.% Al₂O₃ (*г*)

спектрам блок-сополимеров (см. рис. 3.88). Это означает, что химической связи между нанонаполнителями и привитыми полярными группами не возникает. Если в блок-сополимерах наличие привитых полярных групп вызывало повышение кристалличности по сравнению с исходным СВМПЭ (табл. 3.19) и, как следствие, рост износостойкости полимера, то при введении нанонаполнителей кристаллизация в полимере определяется присутствием и равномерностью распределения по объему.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

– адгезионные свойства высокомолекулярной матрицы к нанонаполнителю не меняются при химической модификации СВМПЭ, при введении в его состав ПЭ, привитого различными по структуре мономерами;

– привитые полярные группы различной химической природы (СМА, ВТМС) определяют условия кристаллизации расплава и, как следствие, тип формирующейся надмолекулярной структуры композиции;

– надмолекулярная структура нанокомпозитов на основе химически модифицированного СВМПЭ играет определяющую роль в формировании триботехнических характеристик;

– формирование упорядоченной (высококристалличной) надмолекулярной структуры в СВМПЭ может быть достигнуто различными способами: высокоэнергетической механической активацией, размером и объемом наполнителя, химической модификацией;

– нанокомпозиты на основе структурно модифицированной матрицы СВМПЭ имеют износостойкость, близкую к износостойкости нанокомпозитов на основе чистого СВМПЭ, что свидетельствует в пользу роли нанонаполнителей как твердой ультрадисперсной смазки, обеспечивающей высокую износостойкость и низкий коэффициент трения нанокомпозитов на основе высокомолекулярной матрицы.

Глава 4

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ

4.1. Полимерные материалы медицинского назначения

В медицине, главным образом в хирургии, применяется широкая гамма изделий и расходных материалов, начиная с относительно простых (нити, прокладки, покрытия) и кончая весьма сложными и дорогими устройствами, к которым относятся имплантаты сердца, оксигенаторы крови, катетеры для ангиопластики. Общим и безусловным требованием к таким изделиям является высокие показатели надежности, биосовместимости и долговечности. В ряде случаев важным требованием становится одноразовый характер использования. Функции организма определяются строго координированным в пространстве и времени взаимодействием органов; их оптимальность обусловлена длительной эволюцией и основана на комплексе адаптивно-компенсаторных реакций. Поэтому задача подбора материалов и конструирования протезов для замены биотканей и органов является весьма сложной. Эффективность протезирования фактически определяется адекватностью воспроизводства функций организма имплантатами из искусственных материалов, как правило, небелковой природы.

Очевидно, что решение подобных проблем может быть найдено лишь совместными усилиями специалистов медико-биологического и физико-технического профиля. С одной стороны, необходимо проведение биотестов, доклинических и клинических испытаний, с другой – особое значение приобретают современные технологии переработки материалов, прогнозирующие расчеты, имитационные и ресурсные испытания, разработанные в технических науках и точных научных дисциплинах. Вполне закономерно, что высокие показатели качества медицинских материалов и изделий мирового уровня достигнуты не только в результате использования высоких технологий, но и тщательной проработки методами биомеханического моделирования. Однако их стоимость весьма высока, что не позволяет удовлетворить потребность отечественного здравоохранения в полном объеме.

Но даже в отношении лучших образцов и признанных брендов в этой области еще не получен комплекс характеристик биосовместимости, надежности и ресурса работы имплантатов и протезов, обеспечивающий полное устранение риска послеоперационных осложнений. Это связано с тем, что искусственные органы и их элементы во многом отличаются от естественных прототипов по биомеханическим, биофизическим и биохимическим показателям.

К примеру, для достижения требуемого ресурса эндопротезов по аналогии с техническими приложениями применяются высокопрочные и износостойкие металлы и керамика. В этом случае долговечность эндопротезов достигается за счет

высокой твердости применяемых материалов, на несколько порядков превышающей твердость тканей суставов, что противоречит принципу деформационной совместимости.

Отсюда следует актуальность развития системного подхода к созданию имплантатов и протезов на основе достижений различных отраслей знания, в том числе необходимость более широкого применения наиболее перспективного для медицины класса материалов – полимерных композитов.

Разработка новых материалов на основе полимеров, приближающихся по своим свойствам к биотканям, создает предпосылки для получения технологичных и относительно недорогих имплантатов высокого качества, пригодных для тиражирования и удовлетворения потребности здравоохранения России и Беларуси.

Нами была доказана важность выполнения ряда условий, обеспечивающих успешную разработку и внедрение материалов и изделий медицинского назначения, в частности, для общей и кардиохирургии:

- совместное выполнение проектов специалистами медицинского и технического профиля;
- сочетание биомеханического анализа и технологий переработки полимерных материалов для развития научно-технологической базы производства имплантатов и протезов;
- параллельное выполнение фундаментальных (физиология, физико-химия и механика) и прикладных (практическая медицина, технология производства) исследований;
- сочетание научно-исследовательской деятельности академического и образовательного характера в стыковых областях междисциплинарного характера.

Такое сочетание специализаций и ресурсов позволит в короткие сроки развить и реализовать передовые технологические методы получения биосовместимых функциональных материалов. Опыт разработок авторов показывает, что создание и внедрение в медицинскую практику нового материала или изделия включает системный анализ протезируемых органов и биотканей, включая описание морфологии, определение физико-механических характеристик и степени воздействия применяемых искусственных материалов и протезов на среду организма; разработку методики оценки качества имплантируемых материалов, конструкторской и технологической документации, включая построение твердотельной компьютерной модели имплантата с целью быстрого прототипирования методами аддитивных технологий.

4.2. Биосовместимые композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Как отмечено выше, приоритетное значение полимеров для медицины, в особенности для разработки имплантируемых материалов и изделий, обусловлено их близостью к биотканям по физико-механическим свойствам [4.1–4.4]. Так, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, обладающий низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и химической стойкостью в достаточно агрессивных биологических средах, считается одним из лучших материалов для изготовления широко применяемых в ортопедии эндопротезов – внутренних устройств, замещающих функцию суставов.

Значительные возможности по улучшению трибомеханических характеристик эндопротезов могут быть реализованы путем модификации структуры

сверхвысокомолекулярного полиэтилена биосовместимыми нанонаполнителями. Хотя выбор таких наполнителей крайне ограничен, СВМПЭ-композиты в настоящее время являются недостаточно глубоко изученными объектами медицинского материаловедения [4.5–4.9]. В работе [4.10], являющейся на сегодняшний день наиболее полным руководством по использованию СВМПЭ в ортопедии, основное внимание уделено вопросам улучшения триботехнических свойств данного полимера обработкой ионизирующим излучением и не приведены данные о наполнении полимера частицами биосовместимых материалов. В этом плане значительный интерес представляет имеющий сходную с костью кристаллическую структуру гидроксиапатит ($C_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) (ГА), относящийся к классу биологически активных материалов и обеспечивающий прочное закрепление имплантата.

Характеризуя целесообразность использования микроразмерных частиц гидроксиапатита в качестве наполнителя, отметим, что взаимодействие наполненного полимера с суставной жидкостью приведет к постепенной резорбции микрочастиц ГА и формированию достаточно разреженного «каркаса», что негативно отразится на прочности имплантата. При использовании наноразмерных частиц гидроксиапатита ситуация иная – резорбция на наноуровне не снижает прочность материала и при этом способствует аккумуляции синовиальной жидкости, циркулирующей в контакте полимерной чашки и металлического (CoNiCr) протеза головки шейки бедра, что в разы снижает интенсивность изнашивания полимера [4.1, 4.2].

В целом перспективы получения материалов для имплантатов с высокими механическими и триботехническими характеристиками лежат в области комплексного использования биосовместимых наполнителей и высокоэнергетической пучковой обработки, что актуализирует соответствующие исследования физико-механических и триботехнических характеристик композитов на основе СВМПЭ, наполненного нано- и микрочастицами гидроксиапатита, результаты которых описаны ниже.

4.2.1. Биосовместимые композиты на основе СВМПЭ и гидроксиапатита

Объект исследования – композиционные материалы на основе СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4.0 млн с различным содержанием нано- и микрочастиц гидроксиапатита ($C_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Размер наночастиц ГА, полученных методом механосинтеза, составлял 20–30 нм, а микрочастиц в виде продукта помола костей животных – 7–8 мкм. Облучение пучком ионов азота проводили на установке «Диана-2» с дозами 0.5, 1.0 и $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 60 кВ, амплитудном значении тока ионного пучка 490 мА и частоте импульсов 50 Гц.

В табл. 4.1 приведены физико-механические характеристики композитов СВМПЭ с гидроксиапатитом. Видно, что предел прочности при наполнении полимера наночастицами несколько снижается по сравнению с чистым СВМПЭ, но практически не зависит от содержания нанонаполнителя. Увеличение доли наполнителя в виде микрочастиц приводит к заметному снижению предела прочности. Относительное удлинение образцов при разрушении с ростом содержания наночастиц гидроксиапатита возрастало, в то время как введение микрочастиц ГА свыше 10 мас.% приводило к снижению пластичности. Установлено, что оп-

Таблица 4.1

Физико-механические характеристики нано- и микрокомпозитов на основе СВМПЭ при различном содержании гидроксиапатита

Содержание наполнителя, мас. %		Плотность ρ , г/см ³	Предел прочности σ_b , МПа	Предельное относительное удлинение ε , %
0		0.936	33.5	380.4
Нано- (20–30 нм)	0.1	0.935	29.6	430.6
	0.5	0.937	32.4	481.9
	1	0.939	31.4	492.3
	2	0.944	32.6	461.3
Микро- (7–8 мкм)	5	0.954	26.9	398.5
	10	0.986	31.7	473.8
	20	1.071	25.8	433.7
	40	1.095	14.2	231.1

тимальная концентрация по деформационно-прочностному критерию соответствует 0.5 мас.% наночастиц и 10–20 мас.% микрочастиц ГА.

Иной характер влияния наполнителя наблюдается для триботехнических характеристик. На рис. 4.1 приведены зависимости интенсивности изнашивания (I , мм²/мин) всех исследованных композитов на стадии установившегося изнашивания от содержания наполнителя. Видно, что при введении 0.1–0.5 мас. % наночастиц ГА износостойкость СВМПЭ возрастает в 3.5 раза, что практически совпадает с данной характеристикой при содержании микронаполнителя ГА, равном 20 мас.% (столбцы 2 и 8). С увеличением содержания наночастиц до 1–2 мас.% износостойкость композита уменьшается (столбцы 4, 5). Зависимость шероховатости поверхности трения (R_a , мкм) от содержания нано- и микронаполнителей аналогична соответствующей зависимости для интенсивности изнашивания.

Влияние облучения пучком ионов азота на характеристики материалов композита исследовано на примере нанокомпозита СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА и микрокомпозита СВМПЭ + 20 мас.% ГА. Анализ интенсивности изнашивания облученных композитов показал, что, во-первых, оптимальной дозой является $1 \cdot 10^{17}$ ион/см², как для исходного полимера (рис. 4.2, столбцы 1–4), так и для СВМПЭ-композитов (рис. 4.2, столбцы 5–8 и 9–12). Во-вторых, облучение ионным пучком чистого СВМПЭ в 3 раза повышает износостойкость полимера, тогда как в нано- и микрокомпо-

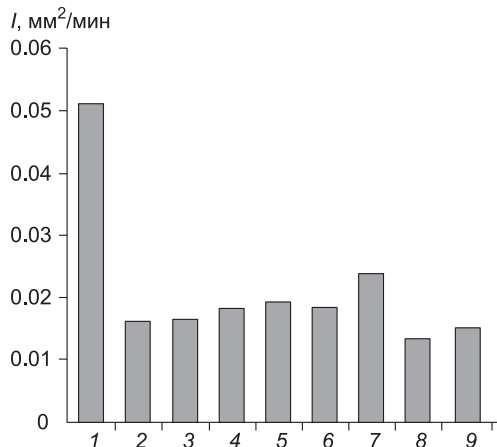


Рис. 4.1. Интенсивность изнашивания (I) СВМПЭ (1), нанокомпозитов СВМПЭ с 0.1 (2), 0.5 (3), 1 (4), 2 (5) мас.% ГА и микрокомпозитов СВМПЭ с 5 (6), 10 (7), 20 (8), 40 (9) мас.% ГА на стадии установившегося износа

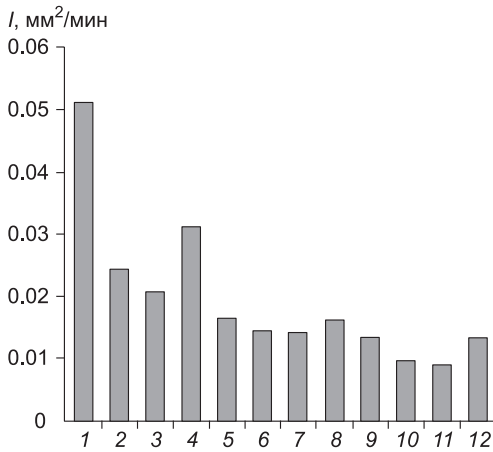


Рис. 4.2. Интенсивность изнашивания (I) исходного СВМПЭ (1) и СВМПЭ, облученного дозами 0.5 (2, 6, 10), 1 (3, 7, 11) и $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² (4, 8, 12); нанокомпозита СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА до (5) и после облучения (6–8); микрокомпозита СВМПЭ + 20 мас.% ГА до (9) и после облучения (10–12) на стадии установившегося износа

нокомпозитов (столбцы 7 и 11). Изменение шероховатости дорожек трения имплантированных образцов СВМПЭ и композитов на его основе при облучении подобно изменению интенсивности изнашивания.

Для выяснения причин повышения износостойкости нано- и микрокомпозитов на основе СВМПЭ, наполненного гидроксиапатитом, проведен сравнительный анализ изменений надмолекулярной структуры в результате наполнения полимера частицами различного размера и высокоэнергетической обработки ионным пучком азота. В табл. 4.2 представлены результаты измерения (методом дифференциальной сканирующей калориметрии) степени кристалличности чистого СВМПЭ и композитов на его основе без облучения и облученных дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Наполнение полимера нано- и микрочастицами гидроксиапатита приводит к снижению степени кристалличности композита, а облучение поверхности СВМПЭ и композитов на его основе ионами азота, напротив, повышает кристалличность поверхностного слоя.

С использованием растровой электронной микроскопии показано, что надмолекулярная структура исходного СВМПЭ является сферолитной (рис. 4.3, а). Если введение наночастиц ГА не изменяет характер надмолекулярной организации (рис. 4.3, б), то микронаполнители подавляют формирование однородной сферолитной структуры (рис. 4.3, д) (сферолиты образуются, но имеют значительно меньший размер по сравнению с чистым СВМПЭ). Ионная обработка поверхности образцов СВМПЭ и композитов на его основе вызывает изменение структуры приповерхностного слоя (рис. 4.3, з). Толщина модифицированного слоя с ламеллярной надмолекулярной структурой в нанокомпозите СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА составляет 500 мкм, что меньше, чем в имплантированном СВМПЭ (800 мкм)

Таблица 4.2

Степень кристалличности (χ , %) композитов на основе СВМПЭ

Условия измерения	СВМПЭ	СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА (нано)	СВМПЭ + 20 мас.% ГА (микро)
До облучения	56.6	41.1	41.4
После облучения	60.2	48.9	46.8

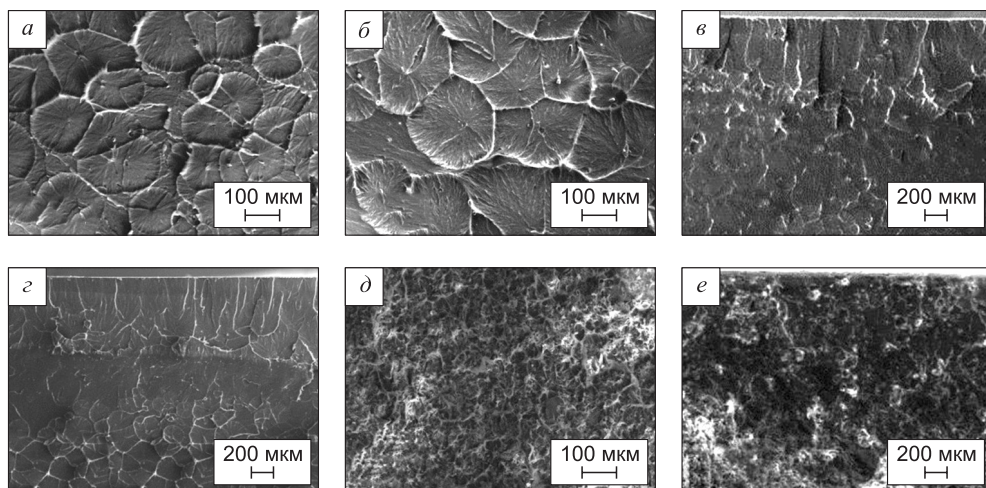


Рис. 4.3. Надмолекулярная структура исходного (а) и ионно-имплантированного СВМПЭ (з), нано- (б) и микрокомпозита (д) на основе СВМПЭ и облученных нано- (е) и микрокомпозита (е). Доза $1 \cdot 10^{17}$; ГА (нано) – 0.5 мас.%, ГА (микро) – 20 мас.%

(рис. 4.3, в, з). По нашему мнению, нанонаполнитель блокирует перегруппировку макромолекул при высокоэнергетическом воздействии. В результате надмолекулярная структура в более глубоких слоях аморфизуется (рис. 4.3, в). В облученных микрокомпозитах СВМПЭ + 20 мас.% ГА структура становится еще менее однородной, а модифицированный приповерхностный слой имеет крайне малую толщину (менее 50 мкм – рис. 4.3, е). Несмотря на это, его кристалличность также незначительно возрастает (табл. 4.2).

Анализ структурных изменений СВМПЭ, нано- и микрокомпозитов на его основе до и после облучения проведен также методом ИК-спектров. На рис. 4.4 приведены для сравнения спектры исходного СВМПЭ и композитов СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА (нано) и СВМПЭ + 20 мас.% ГА (микро). В спектрах композитов наблюдается повышение интенсивности пиков карбонильных групп 1700, 1620, 1240 и 1040 см^{-1} , соответствующих связям C=O, C=C и C–O–C, C–C–O [4.11]. Нанонаполнитель оказывает существенное влияние на характер и интенсивность пиков в спектре (рис. 4.4, кривая 2). В областях 2250, 3200, 3300, 3500 см^{-1} появляются связи типа C=N, N–H, O–H, которые в микрокомпозите отсутствуют (рис. 4.4, кривая 3).

Обработка поверхности образцов нанокомпозитов пучком ионов азота не меняет общей картины спектров. Интенсивность пиков указанных выше связей в поверхностном слое облученных образцов несколько ослабевает. Такая же картина наблюдается и в поверхностном слое облученных микрокомпозитов. При этом степень кристалличности поверхностного слоя имплантированных нано- и микрокомпозитов возрастает в сравнении с исходным состоянием (табл. 4.2), что согласуется с повышением износостойкости СВМПЭ и композитов на его основе в результате облучения пучком ионов азота (рис. 4.2).

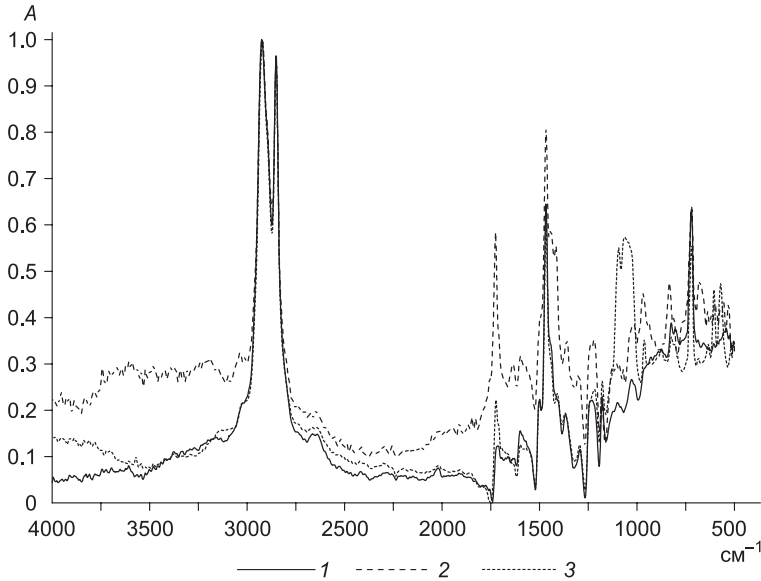
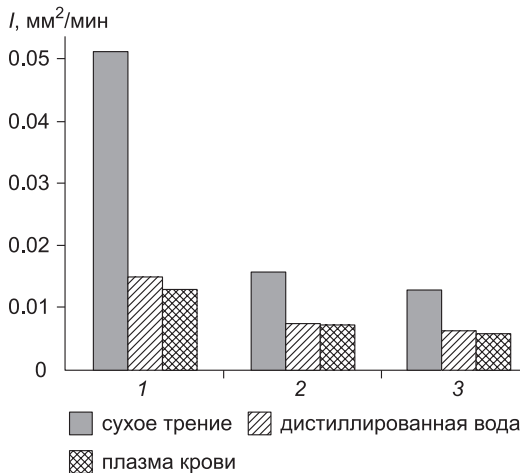


Рис. 4.4. ИК-спектры исходного СВМПЭ (1), нанокompозита СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА (2) и микрокомпозита СВМПЭ + 20 мас.% ГА (3)

Отметим, что обработка ионным пучком исходного СВМПЭ более эффективна, чем облучение СВМПЭ-композитов. Нано- и микрогидроксипатит блокируют (экранируют) структурную перестройку макромолекул в поверхностном слое, инициированную высокоэнергетическим воздействием. Поэтому глубина измененного приповерхностного слоя в результате ионного воздействия максимальна в исходном СВМПЭ, снижена в нанокompозитах и минимальна в микрокомпозитах.

На рис. 4.5 сопоставлены значения интенсивности изнашивания (I , мм²/мин) чистого СВМПЭ, нано- и микрокомпозитов на его основе в различных смазочных средах на стадии установившегося износа. Анализ полученных результатов



позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, износостойкость СВМПЭ и композитов на его основе при наличии смазки увеличивается более чем в два раза. Во-вторых, интенсивность изнашивания нано- и микрокомпозитов в дистиллированной воде практически совпадает с таковой в плазме крови. В-третьих,

Рис. 4.5. Интенсивность изнашивания СВМПЭ (1), нанокompозита СВМПЭ с 0.5 мас.% ГА (2) и микрокомпозита СВМПЭ с 20 мас.% ГА (3) в различных средах

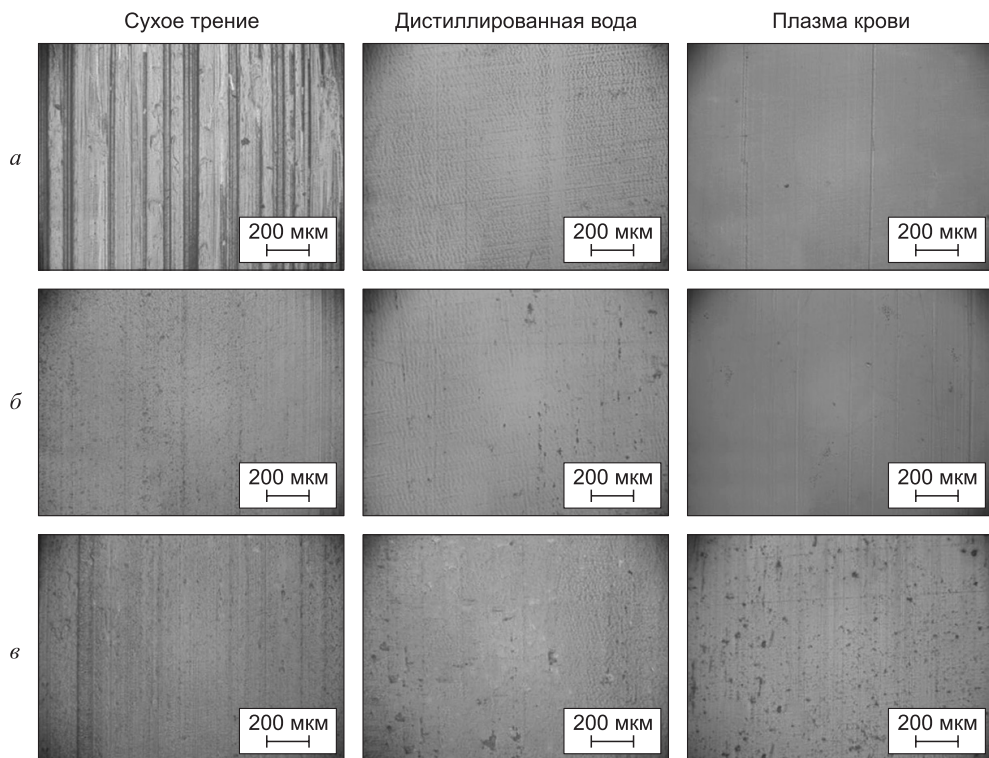


Рис. 4.6. Поверхности износа исходного СВМПЭ (а), композитов СВМПЭ + 0,5 мас.% ГА (нано) (б) и СВМПЭ + 20 мас.% ГА (микро) (в) при сухом трении и граничной смазке

сопротивление изнашиванию чистого СВМПЭ в условиях граничной смазки в вышеуказанных жидкостях близко к соответствующей характеристике нано- и микрокомпозитов при сухом трении скольжения. Следует отметить, что снижение интенсивности изнашивания непропорционально уменьшению коэффициента трения, что обусловлено наличием нескольких различных механизмов изнашивания чистого СВМПЭ, а также микро- и нанокомпозитов на его основе.

На рис. 4.6 приведены фотографии поверхностей износа СВМПЭ, нано- и микрокомпозита на его основе при сухом трении и граничной смазке.

Поверхности износа СВМПЭ и нанокомпозита в среде дистиллированной воды и плазмы крови идентичны. Неоднородность поверхности износа микрокомпозита (СВМПЭ + 20 мас.% ГА), вероятно, обусловлена вымыванием частиц микронаполнителя.

В работе [4.1] показано, что при создании нового поколения эндопротезов суставов главенствующим является вопрос обеспечения смазки. В частности, разработан способ создания микропористой поверхности СВМПЭ путем обработки поверхности сверхкритическим диоксидом углерода [4.12]. Сформированная микропористая структура СВМПЭ способна аккумулировать смазочную жидкость, обеспечивая снижение износа и коэффициента трения трибосопрежения.

Одной из распространенных причин заболеваний опорно-двигательной системы является нарушение естественной смазки сустава, что приводит к аномальному износу хрящей. Вопрос о механизмах смазки суставов до сих пор остается предметом дискуссий биотрибологов. Идентичность поверхностей износа нанокompозитов на основе СВМПЭ в условиях сухого трения и смазки свидетельствует о возможности использования нанонаполнителей как ультрадисперсной смазочной среды в трибосопряжении. Композит с микронаполнителем ГА при содержании 20 мас.% способен обеспечить аналогичную износостойкость. Но, как отмечено выше, резорбция в этом случае приведет к значительной пористости, негативно влияющей на прочность и износостойкость сопряжения.

Таким образом, на основе приведенных выше исследований трибомеханических характеристик биокомпозитов на основе СВМПЭ можно сделать следующие выводы:

- введение наногидроксиапатита в количестве 0.1–0.5 мас.% повышает износостойкость СВМПЭ в 3.5 раза по сравнению с исходным (чистым) полимером. Микрочастицы гидроксиапатита обеспечивают аналогичную износостойкость лишь при содержании 20 мас.% ГА;

- высокоэнергетическое воздействие ионным пучком азота приводит к структурной перестройке (сшивке) макромолекул в поверхностных слоях полимера, что обуславливает повышение износостойкости СВМПЭ. Наполнение гидроксиапатитом «экранирует» структурную перестройку в поверхностных слоях и снижает эффективность облучения;

- износостойкость СВМПЭ и композитов на его основе с гидроксиапатитом в среде жидкой смазки возрастает в 2–3 раза. Интенсивность изнашивания композитов с нанонаполнителем на стадии установившегося износа в жидкой смазке практически совпадает с соответствующей характеристикой микрокомпозита.

При дефиците естественной смазки (синовиальной жидкости) в суставе наноразмерный гидроксиапатит в качестве ультрадисперсной смазочной среды предпочтительнее ГА в виде микрочастиц.

4.2.2. Биосовместимые композиты на основе гибридной матрицы СВМПЭ + ПТФЭ с гидроксиапатитом

В работе [4.6], содержащей на сегодняшний день наиболее полную информацию по использованию СВМПЭ в медицине, основное внимание уделено повышению антифрикционных свойств данного полимера обработкой ионизирующим излучением, обеспечивающим модификацию тонкого поверхностного слоя. Вместе с тем подобное облучение сопровождается снижением прочности протезов вследствие охрупчивания и нарушения биосовместимости из-за возможной инкапсуляции частиц износа в организме человека [4.7, 4.8].

Нанокompозиты на основе СВМПЭ, содержащие микро- и нанодисперсные наполнители, в настоящее время являются активно изучаемыми объектами медицинского материаловедения [4.9–4.14]. Наряду с гидроксиапатитом как армирующим наполнителем, биоинертный полимер политетрафторэтилен, обладающий низким сопротивлением сдвигу, способностью образовывать пленки переноса и имеющий наименьший среди полимерных материалов коэффициент трения, может быть использован в качестве антифрикционного (твердосмазочного) наполнителя СВМПЭ. Кроме того, введение ПТФЭ способствует повышению экс-

трудноремости сверхвысокомолекулярного полиэтилена при изготовлении медицинских изделий [4.14, 4.15].

Как показано выше, преимуществом гидроксиапатита как наполнителя является то, что введение его наночастиц в полимерную матрицу при последующем растворении в процессе функционирования эндопротеза обеспечивает создание пористого нанокаркаса. При сохранении прочности материала в нанопорах аккумулируется синовиальная жидкость, частично выделяемая в зону контакта полимерной чашки и металлического протеза головки шейки бедра, как это происходит при функционировании природного хряща [4.16–4.18], что кратно снижает интенсивность изнашивания полимерного имплантата [4.1, 4.2]. Замена высокоэнергетической лучевой обработки поверхности механической активацией исходных компонентов для повышения межфазной адгезии позволяет получить однородное распределение по объему механических и триботехнических свойств. Однако исследования композитов медицинского назначения на основе СВМПЭ, полученных с привлечением методов механической активации, в литературе освещены недостаточно.

В настоящем параграфе представлены результаты исследований композитов на основе гибридной матрицы СВМПЭ + ПТФЭ с нано- и микрочастицами гидроксиапатита, включая сопоставление их износостойкости с нано- и микрокомпозитами на основе СВМПЭ как базового полимера.

На основе данных по износостойкости, полученных авторами в [4.11, 4.14], было выбрано оптимальное содержание политетрафторэтилена и гидроксиапатита в СВМПЭ – 10 мас.% Ф-4; 0.5 мас.% ГА (нано) и 20 мас.% ГА (микро).

Сухое трение скольжения. В табл. 4.3 приведены трибомеханические характеристики чистого СВМПЭ, гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ

Таблица 4.3

Механические свойства и коэффициент трения композитов на основе СВМПЭ и СВМПЭ+10 мас.% ПТФЭ с гидроксиапатитом

Содержание наполнителя, мас. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности σ_v , МПа	Удлинение до разрушения ϵ , %	Кристалличность χ_c , %	Коэффициент трения f	
						сухое трение	дистиллированная вода
СВМПЭ	0.93	59.5±0.6	32.3±0.9	485±23.6	56.5	0.120	0.072
СВМПЭ + 0.5 % ГА (нано)	0.93	59.2±0.5	32.4±0.9	481.9±22.6	40.2	0.096	0.055
СВМПЭ + 20 % ГА (микро)	1.07	58.9±0.5	25.8±0.9	433±23.1	32.0	0.098	0.068
СВМПЭ + 10 % ПТФЭ	1.00	59.6±0.6	27.0±1.2	428±25.1	41.8	0.098	0.080
СВМПЭ + 10 % ПТФЭ + 0.5 % ГА (нано)	0.99	58.8±0.5	26.5±0.8	423±23.0	38.1	0.093	0.067
СВМПЭ + 10 % ПТФЭ + 20 % ГА (микро)	1.44	59.5±0.4	24.6±0.8	400±22.0	37.2	0.096	0.068
СВМПЭ + 10 % ПТФЭ (активированный)	0.92	58.5±0.6	33.5±1.2	435±22.1	42.1	0.085	0.067
СВМПЭ + 10 % ПТФЭ + 0.5 % ГА (нано) активированный	0.99	57.1±0.6	26.2±0.9	305±21.3	37.2	0.083	0.068
СВМПЭ + 10 % ПТФЭ + 20 % ГА (микро) активированный	1.15	58.9±0.7	21.5±0.7	265.0±18.6	33.7	0.085	0.076

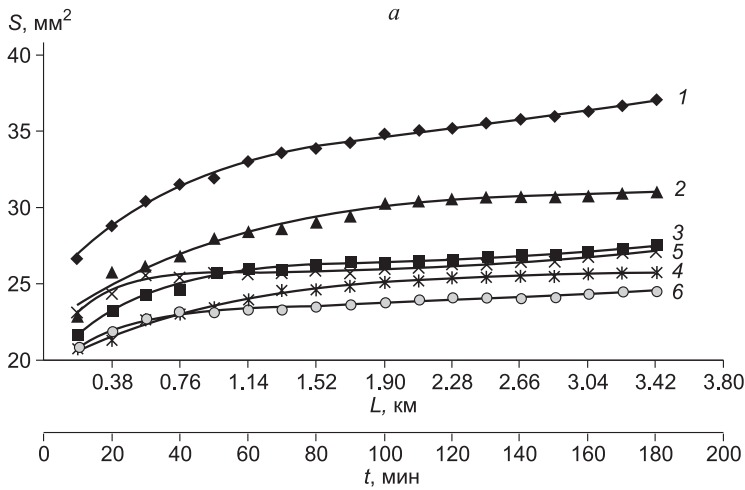


Рис. 4.7. Кинетические кривые СВМПЭ (1), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (2) и композитов СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА(3), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% ГА (4) и СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА (механоактивация, 5), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% ГА (механоактивация, 6)

и нано- и микрокомпозитов с гидроксиапатитом на указанных матрицах. Из таблицы следует, что твердость по Шору D композиций на основе СВМПЭ и СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ слабо изменяется по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. Предел прочности и относительное удлинение при разрыве стабильны при наполнении базовой матрицы СВМПЭ наночастицами и уменьшаются при введении микрочастиц гидроксиапатита.

При наполнении гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ характер влияния на прочностные характеристики композита частиц ГА не изменяется. Кристалличность как полиэтиленовой, так и гибридной матрицы уменьшается при наполнении микрочастицами в большей степени, чем при введении наночастиц. Антифрикционные свойства (интенсивность изнашивания, коэффициент трения) композитов существенно зависят от состава матрицы (базовой или гибридной) и условий испытания (сухое трение или граничная смазка).

Анализ результатов трибоиспытаний показал, что интенсивность изнашивания СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ значительно меньше, чем у чистого СВМПЭ (рис. 4.7, кривые 1 и 2).

На рис. 4.8, а приведена диаграмма интенсивностей установившегося изнашивания (I , мм²/мин) исследуемых матричных материалов (столбцы 1, 4) с наполнителем ГА различной дисперсности (столбцы 2, 3, 5, 6), из которой можно сделать следующие выводы.

Во-первых, интенсивность изнашивания матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ в 3 раза меньше, чем для исходного СВМПЭ. Во-вторых, значения интенсивности изнашивания нанокомпозита с 0.5 мас.% ГА и микрокомпозита с 20 мас.% ГА на обеих матрицах близки между собой. В-третьих, механическая активация композитов повышает износостойкость как нано-, так и микрокомпозитов практически вдвое (столбцы 7 и 8). Шероховатость поверхностей

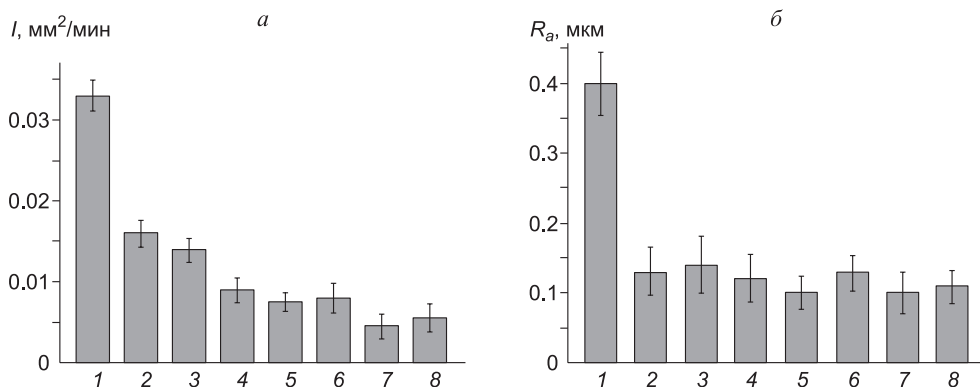


Рис. 4.8. Интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности трения (R_a) чистого СВМПЭ (1) и композитов на его основе: СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА (2), СВМПЭ + 20 мас.% ГА (3); гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (4) и композитов на ее основе: СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА (5), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% ГА (6), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА (механоактивация, 7), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% ГА (механоактивация, 8)

износа в микрокомпозитах выше, чем для нанокомпозитов (рис. 4.8, б, столбцы 3 и 6). Минимальную интенсивность изнашивания и шероховатость поверхности трения имеет нанокомпозит, полученный в условиях механоактивации СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА (столбец 7).

Таким образом, механоактивация компонентов смеси является эффективным способом повышения износостойкости композитов на гибридной матрице при сухом трении скольжения. Наполнение базовой СВМПЭ и гибридной матриц СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ нано- и микрочастицами гидроксиапатита приводит к снижению коэффициента трения (табл. 4.3), причем механоактивированные нанокомпозиты имеют наименьший коэффициент трения (0.083). ИК-спектры исходных и активированных композиций указывают на то, что новые химические связи между компонентами смесей в процессе механоактивации не образуются (рис. 4.9).

Для выяснения взаимосвязи между характером изнашивания при сухом трении скольжения и сформировавшейся на стадии установившегося износа структурой исследованы поверхности трения образцов, а также надмолекулярная структура композитов на основе базовой и гибридной матриц с нано- и микронаполнителем (рис. 4.10). Шероховатость поверхностей износа в композитах на основе гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ ниже, чем у композитов на базовой матрице и хорошо коррелирует с износостойкостью (см. рис. 4.8, б). Надмолекулярная структура остается сферолитной и подобной исходной структуре при наполнении СВМПЭ политетрафторэтиленом не более 10 мас.% (см. рис. 4.10). В микрокомпозитах сферолиты практически не образуются.

Механическая активация компонентов приводит к более равномерному распределению частиц политетрафторэтилена и наногидроксиапатита в матрице и, как следствие, более однородной мелкодисперсной сферолитной надмолекулярной структуре. В результате на контртеле формируется равномерная пленка пере-

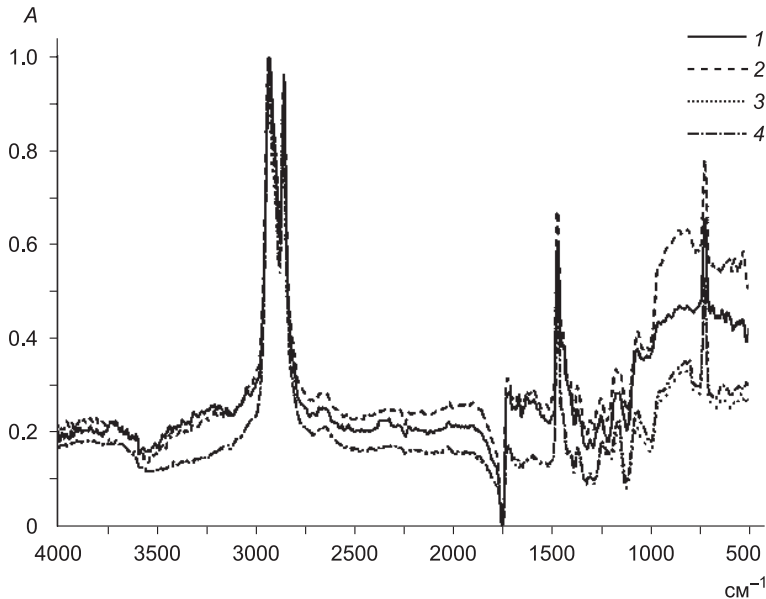


Рис. 4.9. ИК-спектры СВМПЭ (1), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (2), композитов СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА (3) и СВМПЭ + 10 мас. % ПТФЭ + + 0.5 мас.% ГА, активированного в течение 1 мин (4)

носа из ПТФЭ, обеспечивающая высокую износостойкость и низкий коэффициент трения. Факт переноса ПТФЭ на контртело подтвержден данными микроанализа поверхности контртела в условиях сухого трения скольжения в [4.17].

Трение в условиях граничной смазки. Результаты трибоиспытаний в смазочной среде (дистиллированная вода) указывают на то, что политетрафторэтилен и в этих условиях сохраняет свои смазочные свойства. На рис. 4.11 приведены кинетические кривые (рис. 4.11, а) и интенсивности изнашивания (рис. 4.11, б)

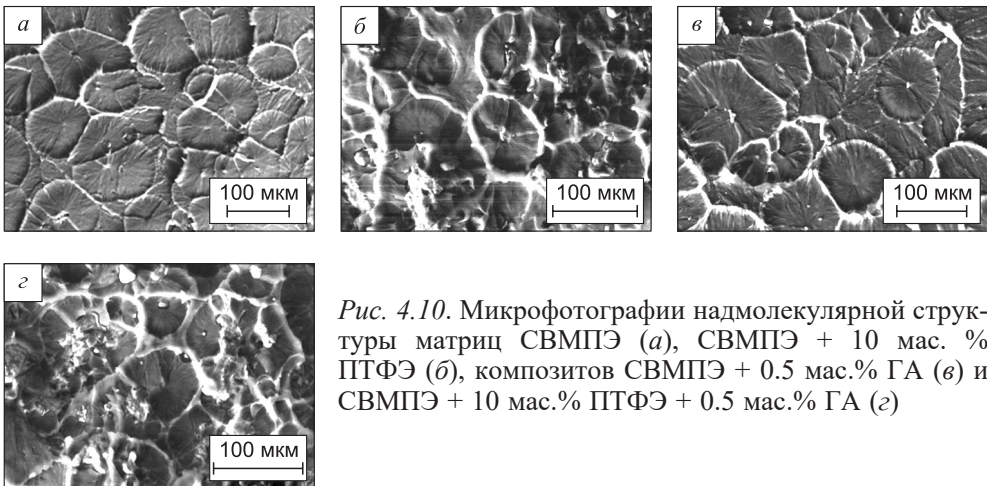


Рис. 4.10. Микрофотографии надмолекулярной структуры матриц СВМПЭ (а), СВМПЭ + 10 мас. % ПТФЭ (б), композитов СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА (в) и СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА (г)

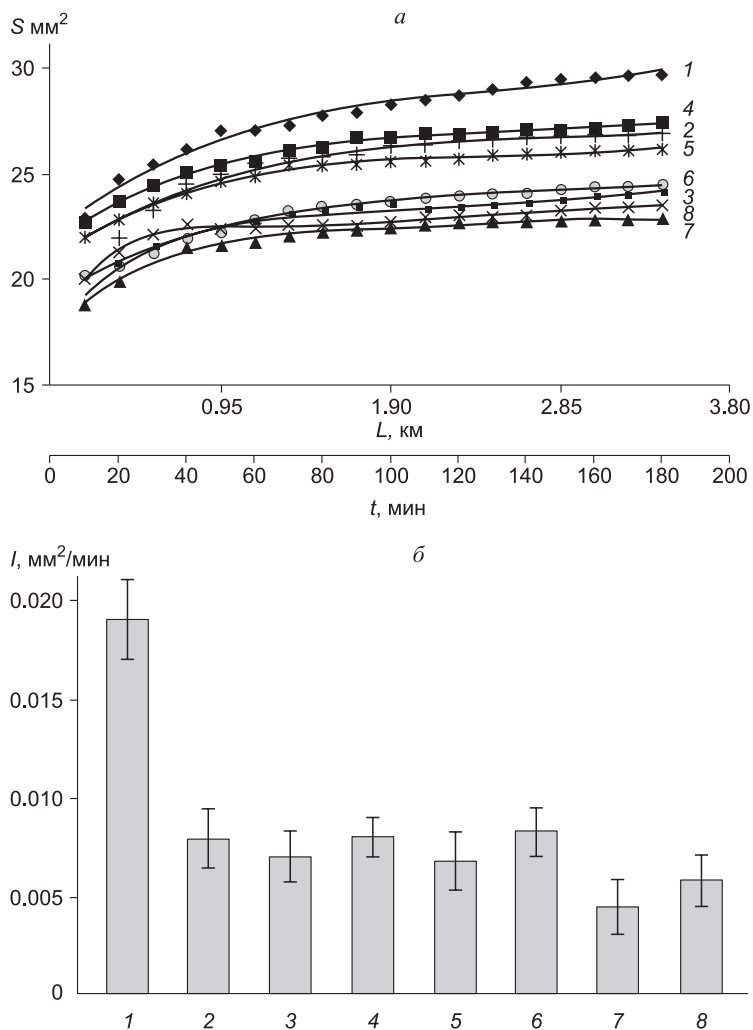


Рис. 4.11. Кинетические кривые (а) и интенсивность износа (б) СВМПЭ (1), СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА (2), СВМПЭ + 20 мас.% ГА (3), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (4), СВМПЭ + 10 мас. % ПТФЭ + 0.5 мас. % ГА (5), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% ГА (6) и СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА (механоактивация, 7), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% ГА (механоактивация, 8) при смазке дистиллированной водой

СВМПЭ и композитов на основе базовой и гибридной матриц в условиях смазочной среды. Можно отметить, что при граничной смазке интенсивность изнашивания уменьшается как для чистого СВМПЭ, так и для композитов на его основе. Однако интенсивность изнашивания во всех случаях примерно одинакова в условиях смазочной среды (столбцы 2–6) и практически вдвое меньше для механоактивированного нанокompозита на гибридной матрице (столбец 7).

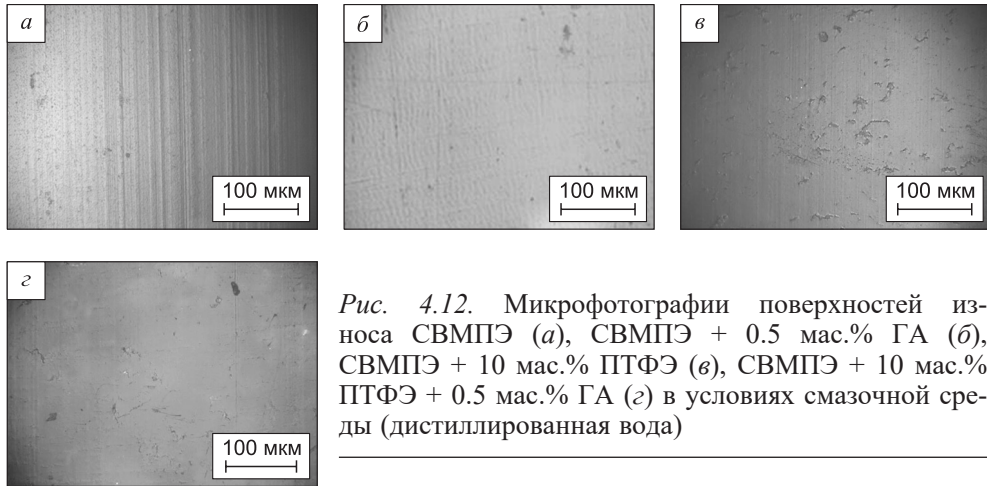


Рис. 4.12. Микрофотографии поверхностей износа СВМПЭ (а), СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА (б), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (в), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА (г) в условиях смазочной среды (дистиллированная вода)

На рис. 4.12, а–г приведены фотографии поверхности износа в условиях смазочной среды матриц СВМПЭ и СВМПЭ–ПТФЭ и нанокомпозитов на их основе. На поверхности износа чистого СВМПЭ наблюдаются тонкие микробороздки изнашивания, тогда как в гибридной матрице и нанокомпозитах они отсутствуют. Данное наблюдение свидетельствует в пользу того, что политетрафторэтилен выполняет роль эффективной твердой смазки в процессе изнашивания гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ как в условиях сухого трения скольжения, так и в смазочной среде, формируя на контртеле пленку переноса, эквивалентную по действию ультрадисперсной смазочной среде нанонаполнителей.

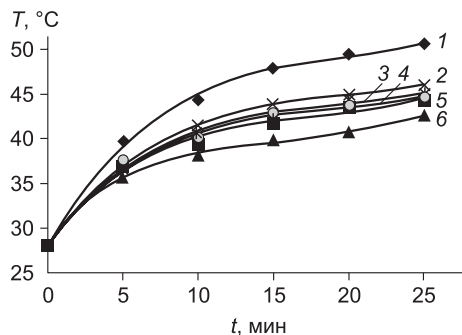
По нашему мнению, высокоэнергетическая механическая активация компонентов обеспечивает равномерное распределение ПТФЭ и нанонаполнителей в матрице, что стимулирует быстрое формирование тонкой равномерной пленки переноса на контртеле и в условиях смазочной среды (вода) (рис. 4.11, б, столбец 7). Коэффициент трения также понижается (табл. 4.3).

Анализ триботехнических характеристик нано- и микрокомпозитов на основе СВМПЭ и гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ с гидроксипатитом показал, что при сухом трении скольжения политетрафторэтилен образует однородную пленку переноса на контртеле (полимер-полимерное трибосопряжение), обеспечивая высокую износостойкость как нано-, так и микрокомпозитов [4.17]. Формирующаяся надмолекулярная структура нанокомпозитов на гибридной матрице остается сферолитной и не вносит существенного вклада в износостойкость композиций с ПТФЭ.

Температура на поверхности трибосопряжений нано- и микрокомпозитов меняется незначительно по сравнению с исходной матрицей (рис. 4.13) и поэтому не играет существенной роли в изнашивании композиций, что также подтверждает роль частиц ПТФЭ как твердосмазочных включений в СВМПЭ-матрице.

Основной вклад в износостойкость данных композитов на гибридной матрице вносит формирующийся адгезионный слой фторопласта на контртеле. Подтверждением этому служит возрастающая роль нанонаполнителей в качестве твердой смазки в композитах на основе исходной матрицы СВМПЭ. Сравнительный анализ триботехнических характеристик нано- и микрокомпозитов на основе СВМПЭ и гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ с гидроксипатитом

Рис. 4.13. Температура поверхности трения образцов СВМПЭ (1), СВМПЭ + 0.5 мас.% ГА (2), СВМПЭ + 20 мас.% ГА (3), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ (4), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 0.5 мас.% ГА (5), СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ + 20 мас.% ГА (6)



показал, что влияние наноразмерного ГА как твердой смазочной среды эквивалентно влиянию адгезионной пленки фторопласта в условиях сухого трения скольжения [4.14, 4.17]. Введение нано- и микронаполнителей в гибридную матрицу СВМПЭ + 10 мас. % ПТФЭ незначительно повышает износостойкость композита (см. рис. 4.8), поэтому наночастицы гидроксиапатита и ПТФЭ могут быть взаимозаменяемы при разработке твердосмазочных износостойких композитов на основе СВМПЭ в условиях сухого трения скольжения и смазочной среды. Политетрафторэтилен (в количестве, не превышающем 10 мас. %) оказывается более эффективным по сравнению с гидроксиапатитом с позиций износостойкости и коэффициента трения (см. рис. 4.8 и табл. 4.3).

Исходя из анализа полученных экспериментальных данных о свойствах биосовместимого композита на гибридной полимерной матрице, можно сделать следующие общие выводы:

- политетрафторэтилен выполняет роль эффективной твердой смазки в условиях сухого трения скольжения композитов на гибридной матрице СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ как при наличии, так и в отсутствии смазочной среды;
- наночастицы гидроксиапатита целесообразно использовать для разработки биосовместимых твердосмазочных экструдированных и износостойких композитов на основе СВМПЭ и гибридной матрицы СВМПЭ + 10 мас.% ПТФЭ. Подобные композиты имеют широкую сферу медицинского применения, в частности при изготовлении эндопротезов для ортопедии;
- высокоэнергетическая обработка (механическая активация) компонентов обеспечивает дополнительное повышение износостойкости композитов в два раза.

4.3. Биосовместимые композиты в виде одномерных имплантатов

В медицине широко используются методы и средства для выполнения инъекций, диагностики, фиксации и протезирования внутренних органов, основанные на введении в организм тонких и гибких сплошных или полых элементов (катетеров, игл, зондов, микрокабелей, шовного материала в виде проволоки или монофиламентных нитей и т.д.). С учетом малого отношения радиуса поперечного сечения к длине такие элементы можно рассматривать как одномерные имплантаты, обозначая в дальнейшем этим термином достаточно большую группу медицинских материалов (изделий). Исходя из этого критерия, к одномерным имплантатам следует отнести и более сложные по структуре (композитные) монофила-

ментные нити с нанесенным функциональным (антифрикционным, барьерным и т.д.) покрытием, полифиламентные хирургические нити.

Помимо обеспечения ряда деформационно-прочностных показателей одномерных имплантатов, включая прочность, эластичность и формостабильность, во многих случаях необходимо минимизировать вызываемую их использованием травму и сроки заживления раны в целях быстрой и полной послеоперационной реабилитации пациентов. Так как практически все способы имплантации связаны с интенсивным контактным взаимодействием с биотканями, в частности, их перфорацию, актуален также учет трения, оказывающего существенное влияние на манипуляционные показатели и травматичность рассматриваемых медицинских изделий.

К наиболее массовым медицинским материалам относятся катетеры и шовные материалы в виде хирургических нитей. Так, для ушивания грудины после операций на открытом сердце используют проволоку из различных материалов. Однако проволока из нержавеющей стали, обладающая высокой прочностью, стойкая к воздействию биологической среды и не вызывающая заметных воспалительных реакций, к сожалению, может вызвать прорезание частей грудины, являясь слишком твердой и прочной по сравнению с пористой костной тканью. Вероятность этого нежелательного осложнения повышается в пожилом возрасте, при неправильном рассечении грудины, остеопорозе и сахарном диабете. Ограничивающими факторами являются повышенная чувствительность и аллергическая реакция организма на нержавеющую сталь или ее компоненты (хром и никель), а также то, что при проведении ЯМР-томографии пациентов с шовным материалом из нержавеющей стали имеет место искажение изображения.

Альтернативой использования стальной проволоки при ушивании грудины являются достаточно эластичные моно- или полифиламентные синтетические нити из полиамида, полиэтилентерефталата и т.д. Такие нити позволяют надежно и мягко сопоставлять части грудины, однако иногда они рвутся из-за прорезывания о края грудины или через место прокола. Кроме того, использование полимерных нитей приводит к снижению жесткости грудной клетки и нестабильности грудины в раннем и отдаленном послеоперационном периодах.

Таким образом, разработчикам приходится удовлетворять зачастую противоречивым требованиям к свойствам имплантируемых материалов. Как и в ситуациях, описанных в предыдущих разделах, приемлемая деформационная и биологическая совместимость указанных медицинских изделий достигается применением полимерных композитов, позволяющих оптимизировать механические характеристики одномерных имплантатов регулированием объема армирующего наполнителя.

Можно заметить, что рассматриваемые здесь варианты имплантации (введение зонда или формирование хирургического шва) представляют собой однократный либо повторяющийся акт перфорации биоткани и протягивания имплантата через образовавшееся отверстие. Теоретический анализ данного взаимодействия позволяет, исходя из фрикционно-механических и геометрических параметров одномерного имплантата, прогнозировать его манипуляционные свойства и травматичность. Характеристики материала имплантата, являющиеся исходными параметрами для трибомеханического анализа, – результат использования изложенных выше (гл. 1 и 2) методик описания деформационных свойств композитов.

В настоящем параграфе для иллюстрации особенностей структуры и функционирования одномерных полимерных имплантатов рассматривается монофиламентная хирургическая нить в условиях протягивания через фрагмент биоткани и полифиламентная искусственная мышца в режиме актуации.

В ходе обзора литературных источников [4.19–4.27] авторами не обнаружены публикации, содержащие подробное теоретическое описание процесса протягивания одномерного имплантата через перфорированную биоткань. Вместе с тем в механике композитов известны работы, в которых анализируется сходный процесс вытягивания волокна из объема материала матрицы, в частности, при экспериментальном определении сдвиговой прочности адгезионной связи «волокно – матрица» посредством «pull-out» теста [4.28, 4.29]. Однако имеются существенные различия контактного взаимодействия одномерного имплантата с биотканями и армирующего волокна с матричным материалом в композитах:

1) из-за отсутствия сильной адгезии имплантата к биоткани предельное сдвиговое напряжение определяется законом Кулона, т.е. произведением контактного давления и коэффициента трения;

2) практикуемое изготовление одномерных имплантатов из низко модульных и практически несжимаемых полимеров и эластомеров делает необходимым учет изменения поперечного сечения имплантата в зоне контакта при натяжении;

3) толщина фрагмента биоткани, через который осуществляется протягивание, мала в сравнении с другими размерами фрагмента. В этом случае сила сопротивления при протягивании в основном определяется не упругими свойствами биоткани, а ее предварительным натяжением, как это имеет место в мембранах конечной толщины.

Отмеченные особенности не позволяют использовать известные методики, разработанные для оценки адгезионной прочности соединения жесткого волокна с эластичной матрицей в армированных композитах.

Схемы, представленные на рис. 4.14, иллюстрируют взаимодействие имплантата I и биоткани II. Принимается, что исходный радиус отверстия r_0 меньше радиуса нити R_n . Элемент биоткани, через который осуществляется протягивание имплантата, представляет собой мембрану толщиной h . Размеры мембраны в плоскости, перпендикулярной нити, существенно больше толщины h и радиуса R_n .

Для описания напряженно-деформированного состояния мембраны введем цилиндрические координаты r, φ, z . Ось z перпендикулярна плоскости мембраны и проходит через центр отверстия. Координату z будем отсчитывать от свободного поперечного сечения нити. Элемент ткани находится в плоском напряженном состоянии $\sigma_{zz} = \sigma_{rz} = \sigma_{z\varphi} = 0$. Начальное натяжение биоткани будем характеризовать заданной компонентой тензора напряжений $\sigma_{rr} = \sigma_0$. При протягивании имплантата радиус отверстия становится равным r_1 .

С целью упрощения дальнейших выкладок введем допущение о независимости конечного радиуса отверстия r_1 от координаты z . Изменение радиуса отверстия по толщине мембраны обусловлено неоднородностью распределения осевого напряжения σ_{zz} на участке имплантата, контактирующего с биотканью. Допущение о постоянстве радиуса r_1 не является принципиальным, но позволяет существенно упростить преобразования и получить аналитическое решение задачи. Увеличение размеров отверстия при протягивании вызывает дополнительные напряжения и деформации, для определения которых следует решить задачу теории упругости в осесимметричной постановке для плоского напряженного состояния.

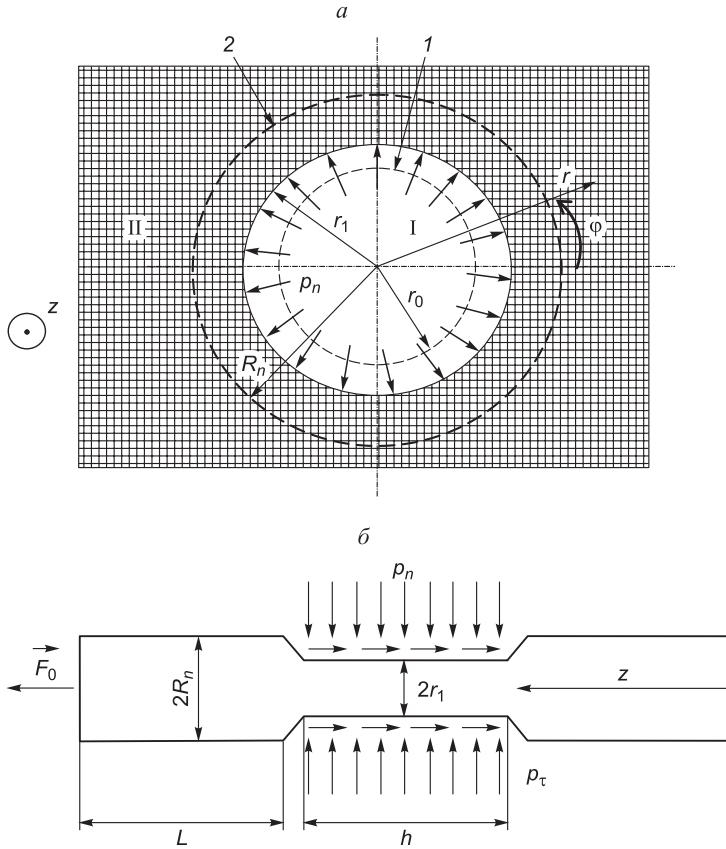


Рис. 4.14. Расчетные схемы взаимодействия фрагмента имплантата (I) и биоткани (мембраны) (II) в поперечном (а) и продольном сечении (б).

Штриховой линией 1 показано исходное отверстие в биоткани; штриховой линией 2 – сечение имплантата в недеформированном состоянии; p_n , p_τ – нормальное и касательное контактные напряжения; h – толщина мембраны; L – длина имплантата между точкой приложения силы и мембраной

Также следует обеспечить отсутствие дополнительных напряжений на большом удалении от отверстия (при $r \rightarrow \infty$). Решение поставленной задачи в перемещениях имеет вид [4.30]

$$u_r = \frac{(r_1 - r_0)r_0}{r}, \quad u_z = u_\phi = 0.$$

На имплантат со стороны биоткани будет действовать нормальное давление p_n , значение которого определяется по формуле

$$p_n = \frac{E_t(r_1 - r_0)}{r_0(1 + \nu_t)} - \sigma_0. \quad (4.1)$$

Представим имплантат в виде круглого стержня из упругого материала с модулем Юнга E_n и коэффициентом Пуассона ν_n . Для расчетной оценки конечного радиуса r_1 необходимо учесть уменьшение радиуса относительно исходного значения R_n . Пренебрежение зависимостью радиуса r_1 от координаты z позволяет рассматривать поперечное сжатие независимо от процесса протягивания, т.е. в предположении равенства нулю осевого напряжения σ_{zz} . Соответствующее решение имеет вид [4.31]

$$u_r = -\frac{R_n - r_1}{R_n} r, \quad u_z = \frac{2\nu_n(R_n - r_1)}{R_n(1 - \nu_n)} z, \quad u_\varphi = 0.$$

Приравняв на границе контакта радиальные напряжения в стержне и биоткани, для определения радиуса r_1 получим уравнение, решение которого имеет вид

$$r_1 = \frac{1}{1 + Z} \left[ZR_n + r_0 \left(1 + \frac{\sigma_0(1 + \nu_t)}{E_t} \right) \right]. \quad (4.2)$$

Здесь для краткости записи введено обозначение

$$Z = \frac{E_n r_0 (1 + \nu_t)}{E_t R_n (1 - \nu_n)}.$$

Тангенциальное контактное напряжение p_τ при наличии сцепления имплантата и мембраны прямо пропорционально упругому смещению u_z точек поверхности

$$p_\tau = k u_z. \quad (4.3)$$

Для определения коэффициента пропорциональности k рассмотрим прогиб мембраны элементарной толщины dz с отверстием радиуса r_1 . В мембране действует радиальное напряжение σ_0 . Периметр отверстия смещается на величину u_z . Так как радиус мембраны много больше смещения u_z , можно пренебречь изменением радиального напряжения при прогибе. Тогда сила сопротивления, действующая со стороны мембраны, будет определяться по формуле

$$T_z = 2\pi\sigma_0 u_z dz.$$

Представляя эту силу как результирующую равномерно распределенного по внутренней поверхности отверстия тангенциального напряжения, получим выражение для коэффициента пропорциональности в (4.3)

$$k = \frac{\sigma_0}{r_1}. \quad (4.4)$$

Далее рассмотрим равновесие участка имплантата в области контакта с биотканью. Этот участок представляет собой цилиндр длиной h и радиусом r_1 . На одной из торцевых поверхностей цилиндра действует продольная сила F_0 . Противоположная торцевая поверхность свободна от нагрузок. Уравнение равновесия элементарного участка цилиндра длины dz можно записать в виде

$$\frac{dF_z}{dz} = 2\pi r_1 p_\tau. \quad (4.5)$$

Здесь F_z – продольная сила, для которой выполняются граничные условия $F_z(0) = 0$, $F_z(h) = F_0$. Сила F_z связана с продольной деформацией стержня следующим образом:

$$F_z = Z_n \pi r_1^2 \varepsilon_{zz} = Z_n \pi r_1^2 \frac{du_z}{dz}, \quad (4.6)$$

где $Z_n = \frac{E_n(1-\nu_n)}{(1+\nu_n)(1-2\nu_n)}$.

Подставив выражения для продольной силы и напряжения p_τ в выражение (4.5), получим

$$\frac{d^2 u_z}{dz^2} = \frac{2k}{Z_n r_1} u_z = D^2 u_z. \quad (4.7)$$

Здесь для краткости дальнейших выкладок введен коэффициент $D = \sqrt{\frac{2k}{Z_n r_1}} = \frac{1}{r_1} \sqrt{\frac{2\sigma_0}{Z_n}}$. Равенство (4.7) представляет собой дифференциальное уравнение для функции $u_z(z)$. Общее решение этого уравнения имеет вид

$$u_z = C_1 e^{Dz} + C_2 e^{-Dz}.$$

Значения констант C_1 и C_2 определяются из граничных условий для продольной силы с учетом равенства (4.6). После преобразований получим

$$u_z = \frac{F_0 (e^{Dz} + e^{-Dz})}{D Z_n \pi r_1^2 (e^{Dh} - e^{-Dh})}. \quad (4.8)$$

Функция (4.8) при увеличении координаты z возрастает. Следовательно, тангенциальное напряжение при $z = h$ достигает максимума, значение которого вычисляется по формуле

$$p_\tau^{\max} = k u_z(h) = \frac{F_0}{\pi r_1^2} \sqrt{\frac{\sigma_0}{2Z_n}} \frac{(e^{Dh} + e^{-Dh})}{(e^{Dh} - e^{-Dh})}. \quad (4.9)$$

Сцепление с биотканью сохраняется до тех пор, пока напряжение p_τ не достигнет предельного значения, определяемого по закону Кулона $p_\tau^{kr} = f_{cu} p_n$. Здесь f_{cu} – коэффициент трения покоя материалов сопряжения «имплантат – биоткань». Используя соотношение (4.9), можно определить значение продольной силы F_0^{kr} , при которой начнется проскальзывание нити:

$$F_0^{kr} = f_{cu} p_n \pi r_1^2 \sqrt{\frac{2Z_n}{\sigma_0}} \frac{(e^{Dh} - e^{-Dh})}{(e^{Dh} + e^{-Dh})}. \quad (4.10)$$

Если продольная сила превышает значение F_0 , область контакта нити с биотканью разделяется на два участка длиной l_1 и l_2 соответственно ($l_1 + l_2 = h$). На участке от $z = 0$ до $z = h$ выполняется условие сцепления (4.3) и для смещения выполняется уравнение (4.7). Граничное условие на свободной поверхности имеет

вид $F_z(0) = 0$. На границе раздела участков (при $z = l_1$) напряжение p_τ принимает значение p_τ^{kr} . Следовательно, $u_z^{(1)}(l_1) = \frac{f_{cu}P_n}{k}$. С учетом данных граничных условий решение уравнения (4.7) примет вид

$$u_z^{(1)} = \frac{f_{cu}P_n(e^{Dz} + e^{-Dz})}{k(e^{Dl_1} + e^{-Dl_1})}. \quad (4.11)$$

На втором участке длиной l_2 выполняется равенство $P_\tau = f_{ck}P_n$ и реализуется проскальзывание. Здесь f_{ck} – коэффициент трения. Для упругого смещения справедливо уравнение

$$\frac{d^2 u_z^{(2)}}{dz^2} = \frac{2\pi r_1}{Z_n \pi r_1^2} f_{ck} P_n = H. \quad (4.12)$$

Здесь введен коэффициент $H = \frac{2f_{ck}P_n}{Z_n r_1}$. На решение уравнения (4.12) накладывается граничное условие $F_z(h) = F_0$ при $z = h$. Также следует обеспечить неразрывность смещений $u_z^{(1)}(l_1) = u_z^{(2)}(l_2)$ при $z = l_1$. С учетом указанных граничных условий решение уравнения (4.12) имеет вид

$$u_z^{(2)} = \frac{f_{cu}P_n}{k} + \left(\frac{F_0}{Z_n \pi r_1^2} - Hh \right) (z - l_1) + \frac{H}{2} (z^2 - l_1^2). \quad (4.13)$$

Условие неразрывности первой производной от упругого смещения при переходе от одного участка к другому приводит к уравнению

$$\frac{Df_{cu}P_n(e^{Dl_1} - e^{-Dl_1})}{k(e^{Dl_1} + e^{-Dl_1})} = \frac{F_0}{Z_n \pi r_1^2} - H(h - l_1). \quad (4.14)$$

В результате решения данного нелинейного уравнения при заданной силе F_0 определяется длина участка сцепления l_1 . В момент начала проскальзывания $l_1 = h$ значение силы F_0 совпадает с F_0^{kr} . При распространении проскальзывания на всю толщину мембраны длина участка сцепления $l_1 = 0$. Значение приложенной силы F_0^{ck} , при которой $l_1 = 0$, определяется из уравнения (4.14) следующим образом:

$$F_0^{ck} = Z_n \pi r_1^2 H h = 2\pi r_1 h f_{ck} P_n. \quad (4.15)$$

Таким образом, при действии продольной силы $F_0 < F_0^{kr}$ удлинение имплантата, согласно соотношению (4.8), определяется по формуле

$$u = \frac{F_0 L}{E_n \pi R_n^2} + \frac{F_0 (e^{Dh} + e^{-Dh})}{Z_n \pi r_1^2 D (e^{Dh} - e^{-Dh})}. \quad (4.16)$$

Здесь L – длина имплантата между точкой приложения силы и мембраной. Для значений силы в диапазоне $[F_0^{kr}, F_0^{ck}]$ удлинение имплантата вычисляется по формуле

$$u = \frac{F_0 L}{E_n \pi R_n^2} + \frac{F_0 (h - l_1)}{Z_n \pi r_1^2} + \frac{f_{cu} p_n}{k} - \frac{H}{2} (h - l_1)^2. \quad (4.17)$$

Длина l_1 в выражении (4.17) определяется из решения уравнения (4.14).

Соотношения (4.16) и (4.17) позволяют установить расчетную зависимость удлинения имплантата от продольной силы F_0 . Кроме того, разработанная методика может быть использована для оценки максимального значения интенсивности тензора напряжений σ_u^{\max} , которое характеризует предельное состояние и вычисляется по известным зависимостям [4.31]

а) для биоткани

$$\sigma_{ut}^{\max} = \sqrt{p_n^2 + 3(p_\tau^{\max})^2}, \quad (4.18)$$

б) для имплантата

$$\sigma_{in}^{\max} = \sqrt{\sigma_{zz}^2 + p_n^2 + p_n \sigma_{zz} + 3(p_\tau^{\max})^2}. \quad (4.19)$$

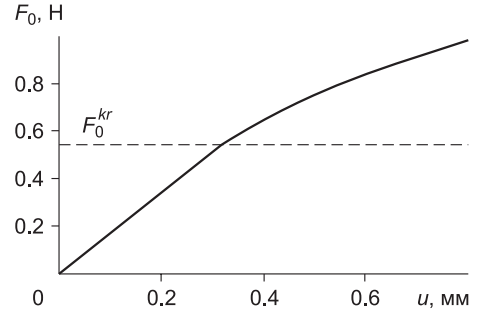
В этих выражениях давление p_n определяется согласно уравнению (4.1) с учетом равенства (4.2). В диапазоне значений продольной силы $F_0 < F_0^{kr}$ величина p_τ^{\max} вычисляется по формуле (4.9) и $\sigma_{zz} = \frac{F_0}{\pi r_1^2}$. Интенсивность тензора напряжений принимает максимальное значение в области контакта ($r = r_1$) вблизи поверхности биоткани $z = h$. Если значение продольной силы лежит в диапазоне от F_0^{kr} до F_0^{ck} , в формулах (4.18) и (4.19) следует принять

$$p_\tau^{\max} = f_{cu} p_n, \quad \sigma_{zz} = \frac{F_0}{\pi r_1^2} - Z_n H (h - l_1). \quad (4.20)$$

Максимальная интенсивность напряжений достигается на границе раздела участков сцепления и проскальзывания.

Разработанная механико-математическая модель протягивания одномерного имплантата позволяет установить зависимость его удлинения от приложенной продольной силы и получить расчетную оценку максимальной интенсивности напряжений в имплантате и биоткани. Исходными параметрами являются упругие характеристики биоткани (E_b, ν_b) и имплантата (E_n, ν_n), исходные значения радиусов отверстия (r_0) и имплантата (R_n), толщина (h) и начальное натяжение (σ_0) биоткани, коэффициенты трения покоя (f_{cu}) и скольжения (f_{ck}) для пары «имплантат – биоткань». Предварительно по формуле (4.2) определяется радиус отверстия после деформации r_1 . Затем по формуле (4.1) вычисляется давление биоткани на имплантат p_n . Согласно равенствам (4.4), (4.7) и (4.12) вычисляются введенные коэффициенты k , D и H соответственно. После этого с использованием соотношений (4.10) и (4.15) определяются значения силы F_0^{kr} и F_0^{ck} . В результате решения уравнение (4.14) для заданного значения силы F_0 вычисляется длина участка сцепления l_1 . Подставляя полученные значения в формулы (4.16)–(4.19), при заданной продольной силе определяются удлинение имплантата u и максимальные значения тензора напряжений в имплантате σ_{in}^{\max} и биоткани σ_{ut}^{\max} .

Рис. 4.15. Зависимость силы от удлинения полимерной нити



В качестве примера использования разработанной методики определим параметры протягивания полимерной хирургической нити с параметрами $E_n = 25$ МПа; $\nu_n = 0.4$; $R_n = 0.2$ мм через отверстие в мембране, свойства которой соответствуют упругим характеристикам кожи человека в эпигастральной области живота $E_t = 1.1$ МПа; $\nu_t = 0.48$, найденным в работе [4.24]. Значения остальных исходных параметров были приняты следующими: $r_0 = 0.13$ мм; $h = 6$ мм; $\sigma_0 = 0.1$ МПа; $f_{\text{ци}} = 0.6$; $f_{\text{ск}} = 0.5$; $L = 0$.

Согласно полученным расчетным данным (рис. 4.15), до начала проскальзывания ($F_0 < F_0^{kr}$) зависимость удлинения нити от приложенной силы практически линейна. Для сил $F_0 > F_0^{kr}$ условная жесткость нити, равная производной от силы по удлинению, по мере удлинения плавно уменьшается.

Из зависимостей, приведенных на рис. 4.16, следует, что для использованных исходных данных интенсивность напряжений в нити существенно (на порядок) превышает интенсивность напряжений в коже. До начала проскальзывания интенсивность напряжений в имплантате растет практически линейно с увеличением приложенной силы. На этой стадии максимальная интенсивность напряжений в биоткани при увеличении силы F_0 возрастает нелинейно. После начала проскальзывания максимальная интенсивность напряжений в нити плавно снижается, а в коже остается неизменной.

Таким образом, в результате использования разработанной механико-математической модели установлено, что при превышении определенного порогового значения усилия протягивания наблюдается снижение жесткости исследуемой системы с ростом удлинения имплантата. Характер зависимости максимальных значений интенсивности напряжений от приложенной силы различен для имплантата и биоткани. Разработанная методика и установленные закономерности могут быть использованы для прогнозирования манипуляционных характеристик и травматичности одномерных имплантатов и последующей оптимизации состава композиционного материала имплантата путем расчетного определения эффективных механических характеристик композита исходя из деформационных параметров и объемного содержания компонент.

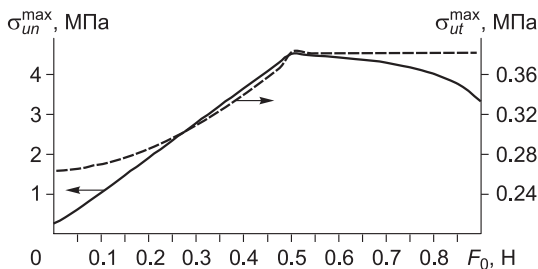


Рис. 4.16. Зависимость максимальной интенсивности тензора напряжений в нити (сплошная кривая) и коже (штриховая кривая) от приложенной силы

4.4. Биосовместимые композиты в виде полимерных мышц

К одномерным композитам по критерию малости отношения поперечного размера к длине можно отнести искусственные мышцы, или актуаторы мышечного типа (АМТ), разработка которых в целях восстановления утраченных функций конечностей стала важным направлением ортопедии. Вместе с тем в сравнении с одномерными композитами, рассмотренными в предыдущем параграфе, структура АМТ существенно сложнее, а принципиальной особенностью их функционирования является способность к активному деформационному поведению.

С точки зрения удобства управления в большинстве конструкций активных протезов конечностей применяется электропривод. Но его традиционное исполнение предполагает комбинацию электродвигателя и передаточного устройства (редуктора, мультипликатора и т.д.), осуществляющего кинематическое и силовое преобразование. При необходимости получения на выходе поступательного движения, характерного для локомоции человека, такое конструктивное исполнение электропривода является довольно громоздким и нерациональным. В данном случае более высокую эффективность демонстрируют приводы в виде актуаторов мышечного типа, создающих поступательное перемещение или тянущее усилие заданной амплитуды на основе определенных механических эффектов. К числу наиболее известных эффектов такого рода относится электростимулированное сокращение актуаторных элементов из пьезоэлектрической керамики, электрогелей, а также некоторых металлических сплавов и полимеров, обладающих памятью формы.

Сравнительно недавно были созданы упорядоченные квазимышечные структуры в виде пучка углеродных нанотрубок [4.33, 4.34], управляемые электрическими сигналами аналогично актуации «живой» мышечной ткани. В данном случае используется эффект суперпозиции сил локального взаимодействия между собой большого числа углеродных нанотрубок при прохождении электрического тока. На рис 4.17, *a* показана спиралевидная нить диаметром 10 мкм и длиной несколько сантиметров, состоящая из тысяч углеродных нанотрубок диаметром около 10 нм. Она используется в качестве электрода и помещается в электролит, содержащий второй электрод. Под действием электрического тока нить начинает вращаться, скручиваясь в одном направлении до достижения пре-

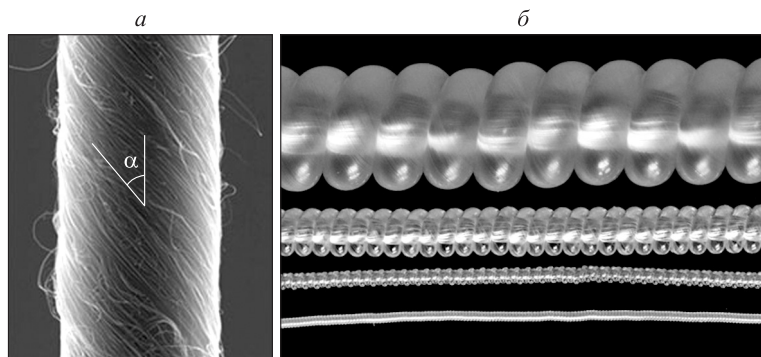


Рис. 4.17. Конструкции АМТ на основе скрученных полимерных нитей (*a*) [4.33] и пучка углеродных нанотрубок (*б*) [4.34]

дельной величины скрутки (более 40 полных оборотов с частотой вращения около 600 с^{-1}), а при изменении разности потенциалов происходит раскручивание в противоположном направлении.

Предварительные оценки показывают, что энергетические и силовые характеристики описанного управляемого привода достаточно высоки. К примеру, усилие АМТ в виде скрутки полиамидной лески на центральной несущей нити (рис. 4.17, б), возникающее при нагреве электрическим током, на два порядка выше усилия, генерируемого биологическими мышцами, а удельная мощность привода на основе подобного АМТ достигает 5 кВт/кг [4.34].

Новые технические решения в этой области будут представлять собой комбинацию биосовместимой эластичной матрицы и активных волокон, т.е. не только функциональный, но и структурный аналог биологической мышцы. В настоящее время методы расчета кинематических и силовых характеристик таких, пока еще перспективных, актуаторов базируются на использовании феноменологических моделей процесса активного деформационного поведения. Эти модели состоят из упругих, вязких, инерционных и сократительных компонентов [4.35–4.37], характеристики которых идентифицируются по результатам испытаний АМТ в изометрическом (при фиксированном перемещении) и изотоническом (при фиксированном усилии) режимах. Использование феноменологической модели позволяет найти расчетные зависимости усилия (изометрический режим) или перемещения (изотонический режим) от времени. Однако феноменологические модели имеют ряд ограничений: предположение об одномерности АМТ, отсутствие анализа объемного напряженного состояния АМТ и невозможность установления зависимостей между параметрами структуры и механическими характеристиками актуаторного материала.

Недостатки феноменологической модели в особенности проявляются при моделировании актуаторов для управляемого электропривода, представляющих собой многоуровневую систему в виде композитных стержней конечных размеров, формируемых из достаточно большого числа актуаторных волокон. Подробный мезомеханический анализ полимерных актуаторных материалов в виде жгутов показывает, что каждое волокно в свою очередь есть группа моноволокон, состоящих из последовательно соединенных микроэлементов (рис. 4.17). Исходя из характерного размера макромолекул полимеров длина микроэлемента полимерного АМТ в недеформированном состоянии составляет несколько микрометров. Под действием электрического тока в микроэлементах возникают поперечные тянущие мостики, обеспечивающие генерацию усилия или перемещения.

Функционирование АМТ на микроуровне может быть описано на основе гипотезы «скользящих нитей», предложенной ранее при биомеханическом анализе мышечного сокращения [4.38, 4.39]. В соответствии с данной гипотезой числа тянущих n и тормозящих m поперечных мостиков подчиняются дифференциальным уравнениям

$$\dot{n} = k_1(\alpha - n - m) - \frac{v}{\delta}n; \quad \dot{m} = \frac{v}{\delta}n - k_2m. \quad (4.21)$$

Здесь v – скорость относительного скольжения нитей; α – общее число мостиков на половине длины микроэлемента; δ – расстояние между положениями равновесия тянущего и тормозящего мостика; k_1 , k_2 – временные константы образования и разрыва мостика соответственно.

В уравнениях (4.21) точкой над символом обозначена производная по времени от соответствующей величины. Соотношения гипотезы «скользящих нитей» описывают сокращение единичного микроэлемента. Для того чтобы использовать данную гипотезу при описании деформирования АМТ, на первом этапе требуется перейти от одного микроэлемента к их комбинации в виде актуаторного моноволокна. Ниже описана методика расчета механических параметров (деформаций и напряжений) актуаторного моноволокна в соответствии с гипотезой «скользящих нитей», позволяющая в дальнейшем спроектировать одномерный композитный актуатор (искусственную мышцу) исходя из конкретных требований.

Сложность внутренней структуры АМТ существенно затрудняет описание механического поведения исследуемого объекта в терминах механики деформируемого твердого тела. В связи с этим при определении напряженно-деформированного состояния актуаторного волокна вводится ряд допущений и упрощений.

1. Актуаторное моноволокно рассматривается как цилиндрический стержень длины L и площадью поперечного сечения S , имеющий оболочку из вязкоупругого материала с поперечным сечением S_f .

2. Принимается, что в пределах одного микроэлемента напряжения σ и деформации ε оболочки моноволокна постоянны; тогда скорость относительного скольжения нитей микроэлемента можно выразить через скорость изменения деформации $\dot{\nu} = -\dot{\varepsilon} \frac{l}{2}$ и записать уравнение (4.21) в виде

$$\dot{n} = k_1(\alpha - n - m) + \frac{l}{2\delta} \dot{\varepsilon} n; \quad \dot{m} = -\frac{l}{2\delta} \dot{\varepsilon} n - k_2 m. \quad (4.22)$$

Общее число α поперечных мостиков, попадающих в «рабочую» область перекрытия нитей, зависит от текущей длины микроэлемента и, следовательно, от деформации ε . При деформировании моноволокна длина микроэлемента увеличивается (или уменьшается) на величину Δl . В работе [4.35] предложена следующая зависимость числа α от удлинения микроэлемента Δl :

$$\alpha(\Delta l) = \begin{cases} \alpha_{\max} - C\Delta l & \Delta l > 0; \\ \alpha_{\max} & \Delta l \leq 0. \end{cases}$$

Здесь α_{\max} – общее число поперечных мостиков в недеформированном состоянии микроэлемента; C – коэффициент, определяемый по результатам актуации в изометрическом режиме АМТ.

Однако, как было показано в работах [4.40, 4.41], зависимость числа мостиков α от длины микроэлемента носит сложный, нелинейный характер. В области малых удлинений ($\Delta l < 0.3l$) зависимость $\alpha(\Delta l)$ симметрична относительно $\Delta l = 0$, что позволяет представить ее в виде $\alpha(\Delta l) = \alpha_{\max} (1 - C\Delta l^2)$. В соответствии с предположением однородности деформации ε в пределах микроэлемента для удлинения Δl можно записать: $\Delta l = \varepsilon l$. Тогда общее число мостиков будет определяться деформацией ε :

$$\alpha(\varepsilon) = \alpha_{\max} (1 - C_\alpha \varepsilon^2), \quad (4.23)$$

где C_α – параметр взаимодействия.

3. Так как длина моноволокна значительно (на два порядка и более) превосходит его диаметр, можно пренебречь неоднородностью распределения осевого напряжения и продольной деформации по площади поперечного сечения волокна. Растягивающая сила P , действующая в поперечном сечении моноволокна, представляет собой произведение $P = S_f \sigma$.

В пассивном состоянии актуатор ведет себя как обычный высокомолекулярный материал. Следовательно, связь величин σ и ε можно выразить дифференциальным уравнением, используемым для описания деформирования полимеров [4.42]:

$$\dot{\sigma} + \frac{1}{\tau} \sigma = E \dot{\varepsilon} + \frac{H}{\tau} \varepsilon, \quad (4.24)$$

где E , H – мгновенный и длительный модули упругости материала соответственно; τ – время релаксации.

В активном состоянии волокна осевое напряжение следует заменить разностью $\sigma \rightarrow \sigma - \frac{f}{S_f}(n-m)$. Здесь f – сила, генерируемая одним тянущим поперечным мостиком. Тогда уравнение (4.24) примет вид

$$\dot{\sigma} + \frac{1}{\tau} \sigma - \frac{f}{S_f} \left[\dot{n} - \dot{m} + \frac{1}{\tau} (n-m) \right] = E \dot{\varepsilon} + \frac{H}{\tau} \varepsilon. \quad (4.25)$$

Динамическое уравнение для бесконечно малого отрезка моноволокна можно записать в виде

$$\frac{d\sigma}{dx} = \sigma' = \rho \ddot{u}. \quad (4.26)$$

Здесь x – координата, отсчитываемая вдоль волокна; ρ – масса единицы объема волокна (условная плотность); u – осевое смещение точек волокна. Соотношения (4.2), (4.25), (4.26) составляют систему четырех дифференциальных уравнений для четырех функций координаты x и времени t , а именно, чисел поперечных мостиков n и m , напряжения σ и смещения u . Данную систему удобно переписать в виде

$$\begin{aligned} \dot{n} &= k_1(\alpha - n - m) + n \frac{d}{2\delta} \dot{u}', \quad \dot{m} = -k_2 m - n \frac{d}{2\delta} \dot{u}', \quad \ddot{u} = \frac{\sigma'}{\rho}, \\ \dot{\sigma} &= -\frac{1}{\tau} \sigma + E \dot{u}' + \frac{H}{\tau} u' + \frac{f}{S_f} \left[k_1(\alpha(u') - n - m) + k_2 m + n \frac{d}{\delta} \dot{u}' + \frac{1}{\tau} (n - m) \right]. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Численное решение системы (4.27) было реализовано в программном пакете MathCad 7.0. Шаг дискретизации по пространственной координате выбирался равным $0.01L$, по времени – $0.0005t$, где t – промежуток времени, на котором исследуется деформирование моноволокна.

Для апробации разработанной методики можно воспользоваться известными экспериментальными данными, приведенными в литературных источниках. В соответствии с уравнениями (4.27) моноволокно характеризуется 12 независимыми параметрами: длиной L ; площадью поперечного сечения S_f ; плотностью

ρ ; мгновенным E и длительным H модулями упругости; временем релаксации τ ; шестью параметрами актомиозинового взаимодействия $k_1, k_2, f, \delta, \alpha_{\max}, C_\alpha$. В качестве примера использования разработанной математической модели (4.27) рассмотрим деформационное поведение моноволокна со следующими параметрами: $L = 0.07$ м; $k_1 = 160$ с⁻¹; $k_2 = 88.9$ с⁻¹; $f = 3 \cdot 10^{-12}$ Н; $\delta = 8 \cdot 10^{-9}$ м [4.37].

Используя для идентификации параметра C_α ту же методику, что и в работе [4.37], с учетом функции (4.23) получим $C_\alpha = 2.75$. Параметр $\alpha_{\max}^m = 2 \cdot 10^6$, определенный в работе [4.37], при переходе к отдельному моноволокну следует умножить на удвоенное число микроэлементов N и поделить на количество моноволокон N_m . Исходя из поперечника актуатора 0.5 см² и характерного поперечного сечения моноволокна $S_f = 5000$ мкм² [4.43], можно принять, что $N_m = 10^4$. Следовательно, для рассматриваемого моноволокна $\alpha_{\max} = 1.4 \cdot 10^7$. Модуль Юнга материала оболочки моноволокна можно определить по углу наклона начального линейного участка диаграммы растяжения микроэлемента в пассивном состоянии. В соответствии с приведенной в работе [4.44] зависимостью силы, действующей на микроэлемент при растяжении, от длины последнего примем $E = 80$ кПа. На основании экспериментальных данных, полученных в работах [4.44, 4.45], время релаксации можно выбрать равным $\tau = 100$ мс. Для высокомолекулярных материалов с ярко выраженными реономными свойствами [4.42] положим $H = 0.1E$. Условная плотность актуаторного материала составляет $\rho = 1008$ кг/м³ [4.46].

Рассмотрим два характерных режима функционирования моделируемого моноволокна: изотоническое сокращение и изометрическое возбуждение. Примем «нулевые» начальные условия для обоих режимов: $\dot{u}(x, 0) = n(x, 0) = m(x, 0) = 0$. В начальный момент времени происходит активация сократительной функции моноволокна.

При изотоническом сокращении один конец волокна закреплен, а на второй действует растягивающая сила P_1 . Следовательно, граничные условия для данного режима имеют вид

$$u(0, t) = \dot{u}(0, t) = 0, \sigma(L, t) = \sigma_1 = \frac{P_1}{S_f}.$$

С учетом соотношения (4.26) и начальных условий для числа тянущих и тормозящих поперечных мостиков (n, m) начальное смещение определяется зависимостью $u(x, 0) = \frac{\sigma_1}{E}x$. При изометрическом возбуждении закрепляются оба конца моноволокна. Если волокно было предварительно растянуто на величину u_1 , граничные условия записываются следующим образом:

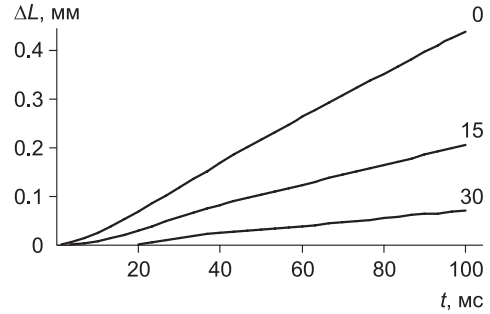
$$u(0, t) = \dot{u}(0, t) = \dot{u}(L, t) = 0, u(L, t) = u_1.$$

Начальное условие для смещения имеет вид

$$u(x, 0) = u_1 \frac{x}{L}.$$

На рис. 4.18 представлены зависимости изменения длины моноволокна от времени при различных значениях силы P_1 . Сокращение длины ΔL определяется смещением конца волокна, к которому приложена сила $\Delta L(t) = -u(L, t)$.

Рис. 4.18. Зависимость от времени изменения длины актуаторного моноволокна при изотоническом сокращении. Цифры у кривых соответствуют значению силы P_1 (мкН)



Можно отметить, что между моментом активации сократительной функции ($t = 0$) и началом изотонического сокращения проходит некоторое время. Это отставание по времени увеличивается с ростом силы P_1 . Данная особенность деформирования актуаторного материала наблюдается, например, при исследованиях мышц в условиях изотонической электростимуляции [4.36–4.38]. После начала сокращения наблюдается движение конца моноволокна ($x = L$), близкое к равномерному, причем скорость сокращения на этом этапе уменьшается с ростом силы P_1 .

Если пренебречь жесткостью моноволокна на сжатие ($E = H = 0$) и не учитывать зависимость числа поперечных мостиков α от деформации ($\alpha = \alpha_{\max}$), из системы (4.27) можно получить выражение для скорости установившегося сокращения

$$v = -\dot{\epsilon}L = \delta N \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \frac{f \alpha_{\max} - P_1}{P_1 + f \alpha_{\max} \frac{k_1}{k_1 + k_2}}.$$

Данное выражение по форме совпадает с эмпирическим уравнением Хилла [4.35]

$$v = b \frac{P_0 - P_1}{P_1 + a}.$$

Здесь P_0 , a , b – параметры эмпирического уравнения. Промежуток времени, в течение которого моноволокно переходит из состояния покоя к сокращению с установившейся скоростью v , весьма мал и определяется плотностью материала моноволокна (рис. 4.19). Так как моноволокно обладает конечной жесткостью на сжатие, а число поперечных мостиков с ростом ϵ уменьшается, при значительных сжимающих деформациях происходит снижение скорости сокращения (см. рис. 4.18, 4.19). В связи с тем, что большинство моноволокон непрямолинейны,

жесткость АМТ на сжатие может быть принята равной нулю. Таким образом,

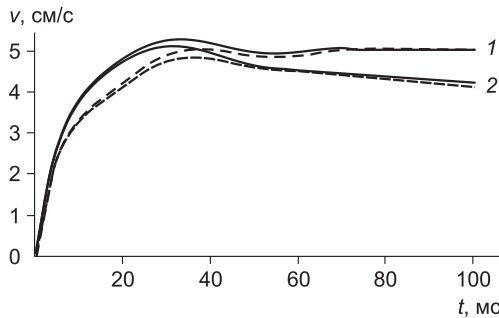


Рис. 4.19. Зависимость от времени скорости сокращения моноволокна ($P_1 = 0$).

Кривые 1 – в соответствии с системой (4.27); кривые 2 – без учета жесткости на сжатие и изменения числа α . Сплошные кривые соответствуют плотности $\rho = 1008 \text{ кг/м}^3$; штриховые – $\rho = 2000 \text{ кг/м}^3$

при изотоническом стимулировании АМТ этап стационарного (с постоянной скоростью) сокращения более продолжителен, чем при сокращении прямолинейного моноволокна.

Использование математической модели (4.27) позволяет не только описать изменение длины актуаторного моноволокна со временем, но и определить зависимость напряжения σ и деформации ε от координаты x . Было установлено, что характер распределения осевого напряжения σ по длине волокна зависит от рассматриваемого момента времени (рис. 4.20). На начальном этапе изометрического сокращения наблюдается значительный градиент напряжения вблизи подвижного конца моноволокна, причем напряжение в волокне существенно превосходит напряжение в точке приложения внешней нагрузки. Дальнейшее увеличение скорости сокращения приводит к уменьшению напряжения в точке крепления моноволокна и более равномерному распределению величины σ' по длине волокна.

При достижении максимальной скорости v величина напряжения в точке закрепления ($x = 0$) совпадает с напряжением в точке приложения нагрузки ($x = L$). Однако по длине волокна наблюдаются отклонения напряжения от граничных значений (для рассматриваемого случая эти отклонения не превышают 0.2 кПа). Последующее уменьшение скорости v сопровождается незначительным положительным градиентом напряжения. Таким образом, даже при отсутствии внешней нагрузки при изотоническом сокращении (рис. 4.20) в моноволокне возникают значительные осевые напряжения.

При изометрическом возбуждении ($u(L, t) = u_1$) моноволокно генерирует усилие $P(t) = S_f \sigma(L, t)$. Сила P возрастает от начального значения $P(0) = S_f H \frac{u_1}{L}$ до максимального P_{\max} (рис. 4.21).

Проведенные расчеты показали, что при изометрическом возбуждении осевое напряжение и продольная деформация распределены по длине моноволокна равномерно в любой момент времени t . Следовательно, для рассматриваемого режима в системе (4.27) можно принять, что $\sigma' = \ddot{u} = \dot{u} = 0$. Тогда зависимость силы P от времени выражается функцией

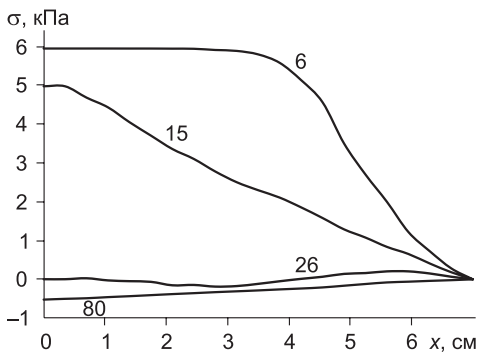


Рис. 4.20. Распределение осевого напряжения σ по длине моноволокна при изотоническом сокращении ($P_1 = 0$). Числа у кривых соответствуют моменту времени (мс)

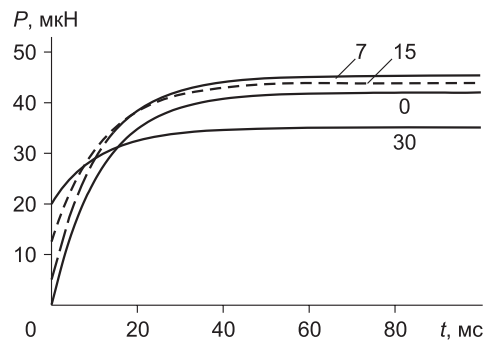


Рис. 4.21. Зависимость от времени силы P в моноволокне при изометрическом возбуждении. Числа у кривых соответствуют предварительному удлинению (мм)

$$P(t) = S_f H \frac{u_1}{L} + f \alpha \left(\frac{u_1}{L} \right) [1 - e^{-k_f t}]. \quad (4.28)$$

Экспоненциальный характер $(1 - e^{-k_f t})$ зависимости силы изометрического возбуждения от времени обнаруживается и при использовании феноменологической модели АМТ [4.37]. Используя функцию (4.28), можно определить максимальную силу в моноволокне:

$$P_{\max} = P(t \rightarrow \infty) = S_f E_f \frac{u_1}{L} + f \alpha \left(\frac{u_1}{L} \right). \quad (4.29)$$

Первое слагаемое в правой части равенства (4.29) обусловлено жесткостью моноволокна и линейно возрастает с удлинением u_1 . Второе слагаемое в правой части (4.29) уменьшается с ростом u_1 согласно функции (4.23). Таким образом, зависимость максимальной силы P_{\max} от удлинения u_1 характеризуется минимумом при $u_1^{\min} = L \frac{S_f H}{2 f C_\alpha}$, что подтверждается приведенной в работах [4.41, 4.47] экспериментальной зависимостью усилия АМТ от его текущей длины L_u . Исследованию роли упругих модулей в процессе актуации искусственной мышцы посвящена работа [4.48].

4.5. Протез для стапедопластики

Значительное улучшение характеристик имплантатов достигается введением в приповерхностные слои полимерной основы биологически активных веществ в виде дисперсных частиц, а также нанесением на полимерную основу тонких, том числе мозаичных, функциональных покрытий.

Целесообразность указанных видов модификации объясняется тем, что процессы взаимодействия имплантата с биологической средой во многом определяются структурой, рельефом и физико-химическими свойствами поверхности. Таким образом, чрезвычайно малые количества модификаторов в виде импрегнированных в поверхностный слой наночастиц и нанопокрывтия из бионейтральных или биоактивных материалов радикально меняют характер взаимодействия имплантата со средой организма, влияя на процессы молекулярной адсорбции, прикрепления и роста клеток, предотвращая коагуляцию крови, и т.д.

В качестве примера в данном разделе описана разработка и аттестация композитных имплантатов для хирургического лечения отосклероза и других заболеваний среднего уха путем замены косточек барабанной полости и восстановления проведения звука от барабанной перепонки к улитке (стапедопластики).

К известным техническим решениям для стапедопластики относятся протезы стремени среднего уха, изготовленные из нержавеющей стали, тантала, титана, золота, платины, а также керамических и полимерных материалов [4.49–4.53].

Металлические и керамические протезы обладают значительной прочностью и благодаря значительному (свыше 100 ГПа) модулю упругости хорошим звукопроводением, включая область наиболее информативного спектра высоких звуковых частот. К сожалению, это является причиной чрезмерной жесткости и деформационной несовместимостью искусственного стремени с окружающими существенно менее жесткими органами среднего уха. Избыточная бактерицид-

ность металлов может привести к увеличению послеоперационного периода и осложнениям в отдаленный период. Недостатком металлических и керамических протезов является также повышенная стоимость исходных материалов и изготовления по технологиям микролитья, спекания или механической обработки для получения необходимой формы и качества поверхности.

Среди полимерных материалов для протезирования стремени среднего уха доминируют полиэтилен и особенно политетрафторэтилен марок тефлон (США) и фторопласт-4 (Россия). Их биоинертность, эластичность и высокая технологичность делают возможным массовое изготовление недорогих протезов органов среднего уха. Использование полимерных протезов предусматривает «поршневую» методику стапедопластики по Shea, преимуществом которой являются значительно меньший объем манипуляций в области окна преддверия, снижение травматичности и вероятности попадания крови в преддверие лабиринта [4.49, 4.53].

Недостатками указанных аналогов является возможность воспалительной реакции в области контакта с биотканями, что обусловлено инертностью полиэтилена и политетрафторэтилена не только к тканям среднего уха, но и к инфицирующим микроорганизмам. Так, наблюдение пациентов с тимпанальной и смешанной формами отосклероза после имплантации тефлоновых протезов в ряде случаев показали осложнения в виде нейросенсорной тугоухости и глухоты, а также образования послеоперационных гранулем барабанной полости [4.54, 4.55], что явилось причиной повторных операций.

Кроме того, полимерные материалы являются вязкоупругими и вязкопластическими, что приводит к ухудшению звукопроводения в результате необратимого изменения формы (изгиба) протеза стремени при длительном функционировании.

Отмеченные недостатки частично преодолены в протезе [4.56] на основе биологически активного материала с нерастворимым биоинертным мозаичным покрытием. Биологическая активность подложки, регулируемая указанным покрытием, способствует совместимости протеза с тканями среднего уха. В качестве биоактивной основы, в частности, могут быть использованы металлы, обладающие бактерицидными свойствами. Однако этому препятствуют отмеченные выше недостатки металлических протезов. Недостатком протеза на органической биологически активной подложке являются выраженные вязкоупругие и вязкопластические свойства последней, что препятствует формостабильности изделия, как и в случае названных выше полимерных материалов. Кроме того, биологическая активность органической подложки выступает причиной деградации механических свойств протеза в среде организма, а также низкой звукопроводимости протеза и ее прогрессирующего уменьшения при длительном функционировании.

Таким образом, материаловедческими задачами в этой области являются:

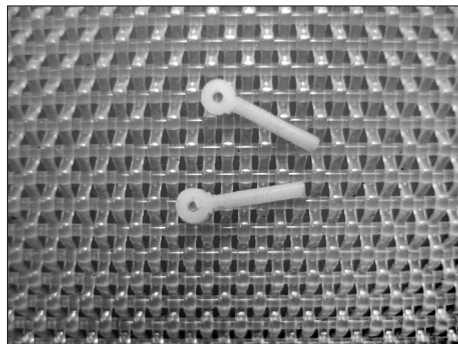
- обеспечение биосовместимости протеза для подавления воспалительной реакции в послеоперационный период и реализации быстрого сращения с прилегающими биологическими тканями тимпанальной мембраны и длинной ножки наковальни;

- повышение звукопроводимости протеза в области высоких частот;

- обеспечение стабильности формы и звукопроводимости протеза в течение длительного срока функционирования.

Для решения этих задач в [4.57] предложено изготовление протеза из биологически инертного полимерного материала в виде радиационно-сшитого по-

Рис. 4.22. Внешний вид полимерного протеза стремени



литетрафторэтилена с нанесением на его поверхность бактерицидного агента в виде наночастиц серебра и биосовместимого алмазоподобного покрытия наноразмерной толщины (5–6 нм).

В качестве основного материала (подложки) протеза использовали радиационно-модифицированный фторопласт марки Ф-4РМ20 в виде листа толщиной 0.8 мм (Россия, ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова») [4.59], из которого вырезались полосы прямоугольного сечения, близкие по размеру к протезу, показанному на рис. 4.22. По данным [4.57, 4.59], в табл. 4.4 дано сравнение по механическим характеристикам материала Ф-4РМ20 и используемого в аналогах базового фторопласта Ф-4. В результате уменьшения деформации ползучести материала после радиационного модифицирования на два порядка при сохранении параметров прочности и эластичности обеспечивается формостабильность протеза стремени в течение длительного срока функционирования.

Модифицирующее алмазоподобное покрытие наносили в условиях импульсного катодного-дугового разряда в вакууме с эродирующим графитовым катодом путем формирования направленного к подложке потока плазмы и ее конденсации на подложке. С этой целью применяли вакуумную установку УВНИПА-1-001 с газовым ионным источником ИИ-4-0,15. Как показано на рис. 4.23, в состав установки входит медный анод 1 с графитовой кольцевой вставкой, поджигающий электрод 2, второй анод 3, фокусирующий соленоид 4 и катод 5. Частота следования разрядных импульсов задавалась в диапазоне 1–30 Гц. В результате формируется весьма тонкое сплошное покрытие наноразмерной толщины. Варьирование толщины покрытия обеспечивается изменением числа разрядных импульсов.

Для оценки адгезионной прочности полученного покрытия производили ультразвуковую обработку образцов в водной среде на установке, схема которой показана на рис. 4.24. Установка состоит из ванны 1, заполненной водной средой 2; магнитострикционного преобразователя 3 и бака с охлаждающей жидкостью 4. В качестве водной среды использовали воду и физиологический раствор.

После ультразвуковой обработки производилось сканирование поверхности образцов с увеличением 600 dpi. С помощью программы Adobe Photoshop выде-

Таблица 4.4

Характеристика	Ф-4	Ф-4РМ20
Прочность при растяжении (пластина 2 мм), МПа	20–25	15–20
Относительное удлинение при разрыве, %	350–450	300–400
Модуль упругости при растяжении (пластина 2 мм), МПа	280	350
Предел вынужденной эластичности (пластина 2 мм), МПа	14	22
Ползучесть при комнатной температуре при статической нагрузке, составляющей 70 % от разрывной прочности, за 100 ч, %	150	1–2

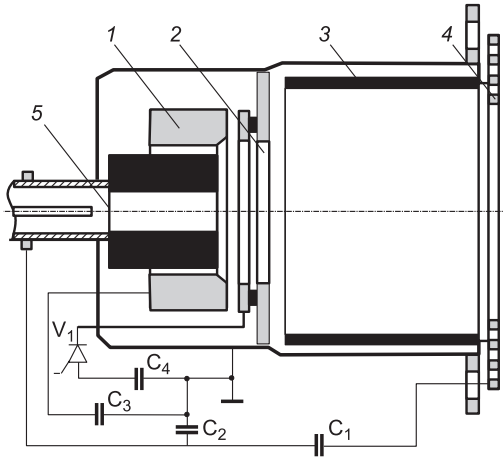


Рис. 4.23. Схема установки для нанесения биосовместимого покрытия

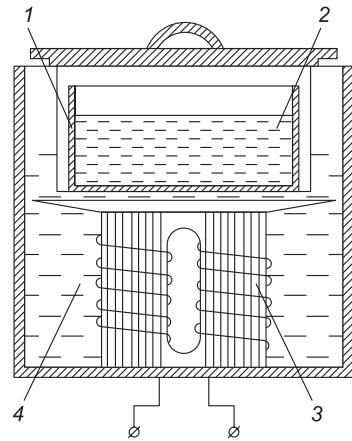


Рис. 4.24. Схема установки для ультразвуковой обработки в водной среде

лялись участки отслаивания покрытия (светлые области) и темные области изображения, показанные на рис. 4.25. Из соотношения площадей светлых и темных участков оценивалась адгезия. В табл. 4.5 приведены результаты оценки адгезионной прочности покрытий толщиной 5.33, 8 и 16 нм. Адгезионная прочность покрытия толщиной 5.33 нм максимальна. Это объясняется ростом внутренних напряжений при увеличении толщины покрытия, что приводит к его более быстрому разрушению. Таким образом, покрытие толщиной 5–6 нм является наиболее пригодным.

Механические испытания образцов имплантируемого материала Ф-4РМ20 до и после нанесения покрытия, а также после ультразвуковой обработки производили на машине Instron 5567 на воздухе и в среде физиологического раствора. Образцы, испытания которых проводились в физиологическом растворе, имеют меньшую прочность, чем их аналоги, испытанные на воздухе. Это объясняется эффектом Ребиндера, т.е. расклинивающим действием молекул жидкости, которые попадают в образующиеся при растяжении микротрещины, способствуя их

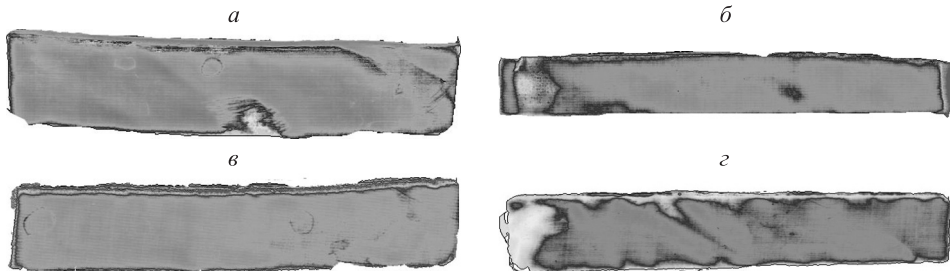


Рис. 4.25. Поверхность образцов с покрытием толщиной $d = 16$ нм после ультразвуковой обработки в водной среде в течение 5 мин (а), 10 мин (б) и физиологическом растворе в течение 5 мин (в), 10 мин (г)

Таблица 4.5

Результаты анализа адгезионной прочности функционального покрытия

Толщина покрытия d , нм	Длительность УЗ-обработки, мин	Общая площадь изображения, пикс	Площадь участков отслаивания, пикс	Доля участков отслаивания, %
<i>В водной среде</i>				
5.33	5	80 200	7 178	8.95
	10	76 625	13 882	18.10
	15	85 249	20 116	23.60
8.00	5	77 487	13 458	17.40
	10	58 108	12 361	21.20
	15	74 203	23 269	31.40
16.00	5	79 620	14 616	18.30
	10	57 776	12 857	22.30
	15	102 505	59 656	58.20
<i>В физиологическом растворе</i>				
5.33	5	84 202	4 150	4.90
	10	88 546	8 731	9.90
	15	68 180	9 173	13.50
8.00	5	68 767	8 119	11.80
	10	82 140	10 851	13.20
	15	74 089	11 777	15.90
16.00	5	65 164	9 294	14.30
	10	81 912	24 502	29.90
	15	70 584	23 783	33.70

развитию и разрушению образца. Нанесенное покрытие вследствие очень малой (наноразмерной) толщины не оказывает заметного влияния на предельное удлинение при растяжении.

Нужно заметить, что указанное покрытие способствует повышению звукопроводения в области высоких частот вследствие высокого модуля упругости алмазоподобного углерода, а также приобретения протезом свойств волновода в результате формирования на призматической полимерной подложке твердых «стенок».

Для определения деформационно-прочностных свойств образцов с нанесенным биосовместимым покрытием использовалась испытательная машина Instron 5567 с применением схемы испытаний, показанной на рис. 4.26.

Испытания на растяжение серии образцов производились при скорости деформирования 15 мм/мин. Часть образцов обрабатывалась в физиологическом растворе. Результаты испыта-

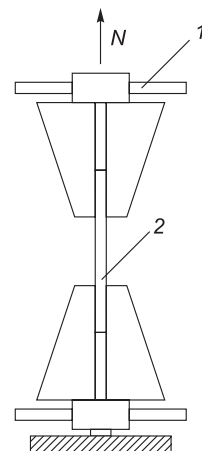


Рис. 4.26. Схема испытаний: 1 – зажимное устройство; 2 – образец

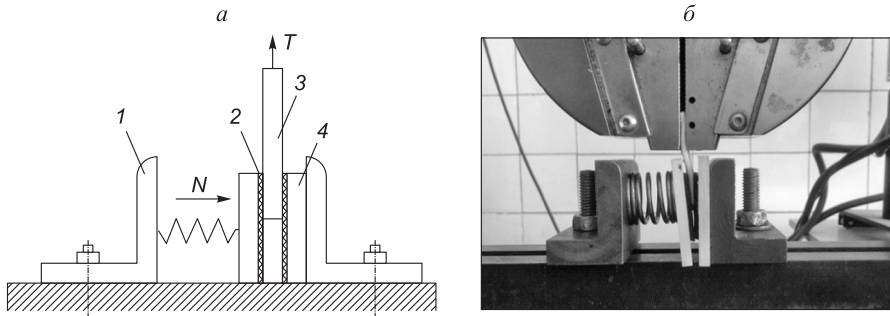


Рис. 4.27. Схема (а) и внешний вид (б) устройства для трибоиспытаний имплантата:

1 – зажимное устройство; 2 – образец (имплантат); 3 – контртело (хрящ); 4 – прижимные пластины

ний регистрировались и анализировались с использованием специального программного обеспечения MERLIN, установленного на управляющем компьютере Instron 5567.

Машина Instron 5567 также использовалась для проведения трибоиспытаний по определению фрикционных свойств полученных покрытий с применением специально разработанного приспособления (рис. 4.27).

В данном случае было реализовано трение алмазоподобного покрытия по хрящевой ткани по схеме, соответствующей условиям имплантации.

Формирование композиционного (металлополимерного) варианта биосовместимого покрытия производилось путем совместного использования цилиндрического катода из высококачистого (99.999 %) графита марок МПГ-6, МПГ-7 с измеренной плотностью $1,8 \text{ г/см}^3$ и металлического катода из химически чистого (99.99 %) серебра.

Размер и расположение наночастиц серебра контролировали методами растровой электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе VEGA II LSH с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 250 ADD. В соответствии с рис. 4.28 на поверхности полимерного протеза сформировано сплошное алмазоподобное покрытие с распределенными наноразмерными частицами серебра.

Для оценки биосовместимости образцы модифицированных протезирующих материалов, включая исходный фторопласт P20, фторопласт P20 с алмазоподобным покрытием и фторопласт P20

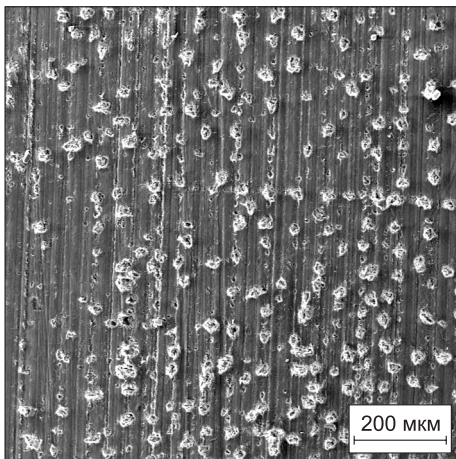


Рис. 4.28. Микротопография поверхности покрытия толщиной 16 нм (увеличение $\times 200$)

с алмазоподобным покрытием, содержащим наночастицы серебра, имплантировали подопытным животным (крысам) подкожно. Морфологический анализ показал, что при введении в алмазоподобное покрытие наноразмерных частиц серебра протез приобретает бактерицидные свойства, что улучшает его биосовместимость. Отсутствует необходимость специального приготовления наночастиц серебра, так как их формирование происходит одновременно с нанесением алмазоподобного покрытия. Использование весьма малых количеств серебра не приводит к увеличению стоимости протеза.

Таким образом, предлагаемый протез для стапедопластики имеет повышенные характеристики биосовместимости, формостабильности и звукопроводения.

4.6. Протез клапана сердца с антифрикционным элементом на основе ПТФЭ

Для хирургического лечения клапанной патологии сердца путем протезирования применяют искусственные клапаны сердца (ИКС), среди которых наиболее распространенными являются механические клапаны. В настоящее время известны механические клапаны дисковой конструкции с моно- и двухстворчатými запирающими элементами (створками). Они изготавливаются из высокопрочных и твердых материалов (металла, керамики, углеситалла), обладают низким профилем, относительно большим углом открытия, значительным ресурсом по износостойкости и высокой надежностью срабатывания.

Однако известные конструкции дисковых клапанов имеют недостатки. К ним относится низкая ротабельность, т.е. значительное сопротивление вращению корпуса и (или) запирающих элементов относительно оси потока. В результате затрудняется позиционирование запирающих элементов относительно окружающих клапан биотканей после пришивания манжеты, что усложняет работу хирурга по имплантации ИКС с учетом индивидуальных особенностей пациента. При работе протеза искажается естественная (оптимальная) форма течения в систолический период, для которой характерно закручивание потока [4.60–4.63]. Далее, отрицательным следствием низкой ротабельности является дополнительное гемодинамическое сопротивление, которое складывается из потерь непосредственно на клапане и потерь при фронтальном (без закручивания) движении крови в магистральных сосудах (главным образом аорте).

Кроме того, при функционировании механических клапанов дисковой конструкции имеет место тромбообразование и гемолиз вследствие изменений системы гемостаза после протезирования клапанов. В свою очередь причинами этих изменений являются высокие сдвиговые напряжения, кавитация и турбулентное движение крови из-за неравномерного разделения створками гидравлического канала, в особенности при неполном открытии. Этому способствует использование в известных технических решениях материалов с высокой твердостью (металла, керамики, углеситалла) и относительно низкой бионейтральностью металлического корпуса ИКС. Тромбообразование может привести к полной потере ротабельности ИКС относительно оси потока и прогрессирующему уменьшению просвета клапана в открытом состоянии, значительной регургитации (обратному кровотоку из-за неполного закрытия) вплоть до тромбоза протеза, что крайне негативно сказывается на гемодинамике и жизненных параметрах оперированных пациентов.

Отмеченные недостатки частично преодолены в конструкциях ИКС, обеспечивающих создание вращательного движения крови, например, при помощи стоек, выполненных в виде сегментов с плоской гранью, обращенной под углом 20–60° к оси симметрии протеза [4.64]; спиралевидных направляющих [4.65], радиальных канавок [4.66] либо специальных углублений [4.67] на рабочей поверхности запирающего элемента. Недостатками указанных аналогов является наличие преграды потоку в виде жестких стоек или канавок на поверхности створок, что приводит к увеличению гемодинамического сопротивления, турбулизации потока крови и увеличению гемолиза. Кроме того, характер течения после принудительного закручивания потока отличается от естественного кровотока, сформированного в отделах сердца.

Более эффективными являются конструкции ИКС, обеспечивающие сохранение естественного кровотока. Так, согласно имеющимся данным [4.62], в стадии изгнания крови из желудочка происходит небольшая ротация сердца вправо, характерная для работы обоих (левого и правого) желудочков. Это объясняется строением стенок указанных отделов сердца и расположением места фиксации мышц, а именно, синхронным сокращением наружной косо́й мышцы (фиксируемой на правом атривентрикулярном фиброзном кольце) и внутренней прямой мышцы, которая является продолжением наружной косо́й мышцы.

Отмеченная ротация сердца (желудочков) вызывает закручивание потока крови относительно продольной оси. Вращательное движение потока крови, приобретенное в диастолу, сохраняется при ее прохождении между створками клапанов и перемещении в пути притока по межтрабекулярным бороздам. В работе [4.62] также отмечается значение сохранения вращательного движения потока в фазе внутривентрикулярного перемещения крови длительностью 53 ± 2 мс.

Сохранение спирального движения важно для уменьшения гидравлического сопротивления в устьях сосудов (по сравнению с фронтальным движением). Кроме того, значительно уменьшается сила гидравлического удара при столкновении порции крови, изгоняемой из желудочков, с кровью, находящейся в магистральных сосудах, что способствует резкому уменьшению гемолиза.

Так как фаза изгнания начинается с открытия клапанов аорты и легочной артерии, срабатывание ИКС должно быть синхронно началу весьма быстрого прироста внутривентрикулярного давления, т.е. возникновению градиента давления в устье магистральных сосудов. Этому моменту (0.02–0.04 с от начала стадии изгнания) соответствует приобретение ударным объемом крови основной доли кинетической энергии. Следовательно, исходя из функционирования клапанов сердца в физиологической норме, срабатывание ИКС должно быть практически мгновенным. Таким образом, нужно стремиться к уменьшению инерционности ИКС за счет уменьшения массы запирающих элементов и сил трения.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является протез клапана сердца «Карбоникс» [4.68], содержащий кольцевой корпус, дисковый запирающий элемент, выполненный в виде, по крайней мере, одной створки и связанный с корпусом с помощью средства его поворота из положения закрытия в положение открытия, и манжеты с посадочной поверхностью. Особенностью прототипа является выполнение соединений створок с корпусом в виде скользящих шарниров, допускающих поворот створок не только вокруг собственных осей из положения открытия в положение закрытия, но и вокруг центральной оси корпуса. Это способствует сохранению вращения потока крови при прохождении через клапан. Однако прототип не лишен недостатков:

1) в известной конструкции совмещаются два вида движения, а именно, одновременное вращение контактных выступов створок и скольжение этих выступов в кольцевом пазе корпуса. Это снижает надежность автоматического позиционирования створок при большом угле открытия вследствие эффекта стопорения, увеличивает интенсивность гемолиза, износа и шума в зоне трения;

2) использование шарнирного сопряжения деталей из весьма твердых материалов, охватывающего весь кольцевой паз корпуса, приводит к формированию протяженной зоны высокоэнергетического воздействия на кровь, и, следовательно, к повышенному гемолизу.

В патентах [4.69, 4.70] предложено техническое решение, направленное на исключение стопорения скольжения створок в пазе корпуса при больших углах открытия, повышение надежности автоматического позиционирования створок и сохранение естественного движения крови в течение всего периода систолы, демпфирование сопряжений клапана, уменьшение гемолиза и шума при функционировании ИКС.

В отличие от ИКС известной конструкции, в предлагаемой конструкции протеза кольцевой корпус 1 сопрягается с опорным кольцом манжеты 3 через антифрикционный элемент в виде втулки из бионейтрального полимерного композита 2 (рис. 4.29, а). Тем самым формируется опора скольжения, обеспечивающая возможность свободного вращения корпуса относительно манжеты.

Использование варианта устройства, включающего дополнительное антифрикционное полимерное покрытие 4 на кольце манжеты (рис. 4.29, б), позволяет повысить биосовместимость клапана путем снижения тромбогенности металлических деталей за счет использования высокой бионейтральности полимерного покрытия и усиления гидрофобного эффекта, способствующего отталкиванию крови от внутренней поверхности кольца манжеты и поверхности корпуса.

Предлагаемый искусственный клапан сердца, который может выполняться в виде аортального либо митрального клапана, работает следующим образом. В диастолу открывается митральный (рис. 4.30, а), а в систолу – аортальный клапан (рис. 4.30, б). Кровь, поступившая в диастолическую фазу из предсердия 1 через митральный клапан 2 в левый желудочек 3, во время систолического выброса приобретает поступательно-вращательное движение и проходит через просвет аортального клапана 4 в аорту 5. Поток крови оказывает давление на створки и создает движущий момент в направлении закручивания потока, что вызывает периодическое (с частотой сердечных сокращений) вращение корпуса относительно манжеты.

Низкое трение в сопряжении корпуса с кольцом не препятствует повороту клапана в данном направлении. Поворот клапана осуществляется при любом исходном положении корпуса относительно манжеты.

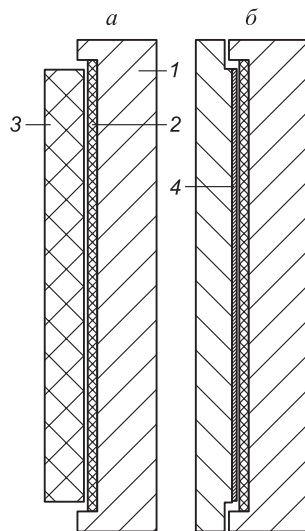


Рис. 4.29. Сопряжение кольца с корпусом: с антифрикционной втулкой (а); с дополнительным антифрикционным покрытием на кольце манжеты (б).

Пояснения см. в тексте

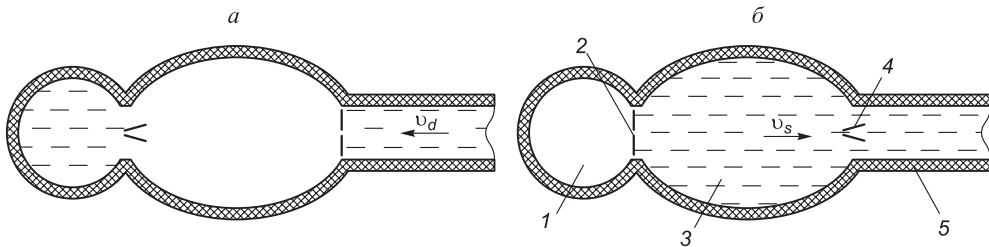


Рис. 4.30. Схема работы аортального и митрального клапанов сердца в стадии диастолы (а) и систолы (б).

Пояснения см. в тексте

В предлагаемой конструкции возрастание давления крови в систолической стадии не вызывает заметного увеличения момента сопротивления вращению, в отличие от известных конструкций, в которых наблюдается торможение вращения вследствие заклинивания створок.

Таким образом, в предлагаемом ИКС обеспечивается динамическая самоустановка подвижных деталей клапана (корпуса и запирающих элементов) в энергетически выгодном положении. В результате клапан оказывает минимальное сопротивление вращению потока крови и не искажает естественное движение систолического выброса. Периодическое вращение корпуса препятствует также образованию тромбов.

Равновероятное положение клапана при работе в указанном режиме приводит к достижению максимально возможного ресурса по износостойкости благодаря равномерному износу сопряжения и снижению интенсивности износа в шарнирных соединениях запирающих элементов с корпусом.

Сопряжение корпуса с опорным кольцом манжеты характеризуется низкой интенсивностью изнашивания, что обусловлено биоинертностью полимерной втулки, низкими значениями контактного давления и коэффициента трения пары «полимер – металл». Так как в процессе сердечного сокращения угловое перемещение корпуса не превышает одного оборота и путь трения за период эксплуатации невелик, линейный износ антифрикционной втулки не приводит к появлению заметного радиального зазора.

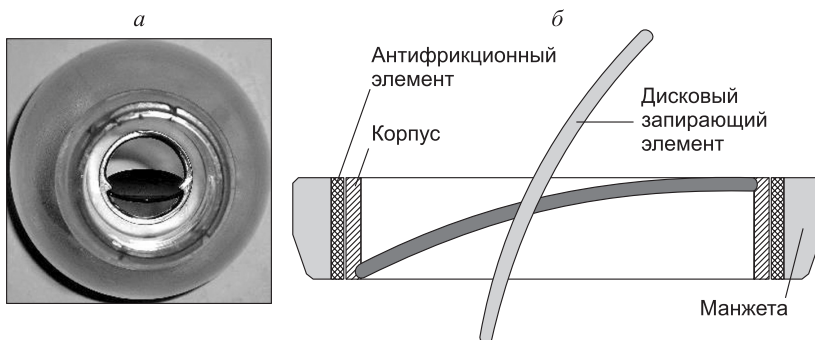


Рис. 4.31. Вид (а) и схема (б) модифицированного протеза клапана сердца

Для повышения плотности соединения антифрикционной втулки с корпусом предлагается выполнение втулки из биосовместимого полимерного материала, обладающего «памятью формы». В этом случае производится свободная посадка втулки на корпус с последующим нагреванием до температуры термусадки. Таким образом, упрощается сборка клапана и благодаря плотному соединению исключается возможность попадания крови между втулкой и корпусом. Кроме того, вязкоупругость полимерного материала приводит к некоторому увеличению размеров втулки во времени, что способствует компенсации радиального и осевого зазоров, образующихся при изнашивании.

Предложенное техническое решение было реализовано с использованием конструктивных элементов одностворчатого аортального клапана сердца «Планикс» отечественного производства (ТУ 3.905.007) модели АДМ-21 (рис. 4.31). Антифрикционная втулка и покрытие на корпусе были изготовлены на основе биосовместимых полимерных материалов. В частности, применяемый для изготовления втулки фторполимерный композит характеризуется способностью формировать чрезвычайно тонкую и высокоориентированную пленку переноса при трении по гладкой металлической поверхности, что минимизирует попадание в кровь частиц износа.

Для проверки работоспособности устройства была изготовлена физическая модель фрагмента сердца «левый желудочек – аорта». Материалами модели служили прозрачные материалы полиэтилентерефталат и силиконовая резина. Искусственный клапан сердца закреплялся в модели при помощи силиконового герметика. При помощи аппарата искусственного кровообращения (АИК) типа Perfusion Equipment (CPE) System производилась циркуляция воды с добавлением полиэтиленоксида в концентрации 0.05 % по объему, что имитировало кровь по вязкости) согласно способу [4.71]. Характеристики срабатывания и поворот клапана регистрировали визуально, а также при помощи цифрового фотоаппарата Olympus Camedia C-450 Zoom в режиме видеосъемки и ультразвукового сканера Simens Sonoline G 60S (рис. 4.32). Для оценки влияния ротательности ИКС на его гидродинамические характеристики регистрация параметров производилась как при свободном вращении корпуса, так и при его фиксации стопором в виде иглы, пропускаемой через стенку модели.

Установлено, что вследствие осевого вращения корпуса и створок клапана (рис. 4.33) происходит уменьшение турбулентности и снижение шума. Этому способствует также демпфирование колебаний вязкоупругим полимерным материалом втулки.

Кроме того, оценивался также уровень гемолиза при взаимодействии крови с используемыми искусственными материалами со скоростью потока крови 1.0–

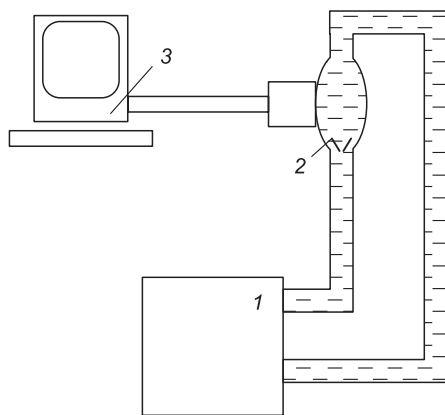


Рис. 4.32. Схема испытания ИКС на физической модели:

1 – аппарат искусственного кровообращения; 2 – физическая модель фрагмента сердца «левый желудочек – аорта»; 3 – ультразвуковой сканер

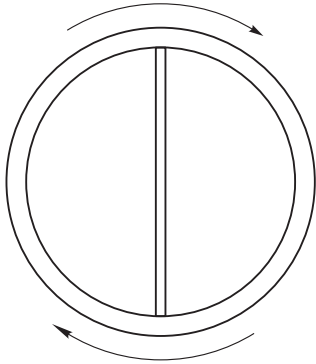


Рис. 4.33. Схема поворота запирающих элементов клапана относительно оси потока

1.5 м/с, характерной для кровотока в области клапана сердца. Установлено, что при динамическом взаимодействии потока крови с поверхностью деталей ИКС из металла или углесталла не происходит заметного гемолиза крови, но значительно ускоряются процессы тромбообразования. Использование бионейтрального и гидрофобного полимерного покрытия значительно снижает гемолиз и тромбообразование.

Микроскопия образцов показала, что поверхность покрытия является весьма гладкой, что способствует низкому трению и бионейтральности по отношению к форменным элементам крови. Кроме того, гемолиз снижается вследствие значительного (на два порядка) уменьшения жесткости поверхностного слоя при его формировании из полимера по сравнению с металлами.

Разработанный с применением полимерных композитов протез клапана сердца обеспечивает снижение гемодинамического сопротивления, гемолиза, тромбообразования и шума при функционировании протеза.

4.7. Протез клапана сердца с эластичными замыкательными элементами из полимерных композитов

Искусственный клапан сердца с композитными запирающими элементами (створками) в основном моделируют морфологию и деформационные свойства природного прототипа (миокарда) [4.72–4.76]. В частности, на рис. 4.34, *a* представлен вариант конструкции ИКС с тремя запирающими элементами, а на рис. 4.34, *б* показана фаза его открытия за счет прогиба створок. Использование эластичных биосовместимых полимерных материалов в принципе позволяет создать клапанный протез, эквивалентный естественному клапану сердца, но, в отличие от биологического протеза, не подверженный кальцификации.

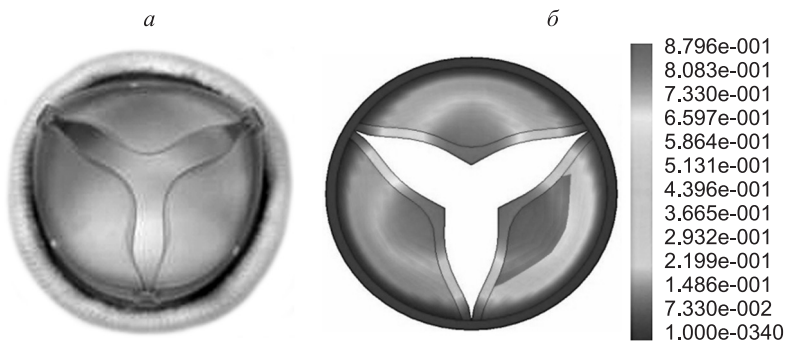


Рис. 4.34. Искусственный клапан сердца с эластичными створками (*a*) и распределение изгибных перемещений в стадии открытия (*б*)

Проблема заключается в обеспечении необходимого уровня прочностных характеристик эластичных ИКС, что резко сужает ограниченный (по критерию биосовместимости) перечень пригодных для изготовления кардиоимплантатов базовых полимерных материалов.

Ниже рассматриваются композиты на основе полиуретана и политетрафторэтилена с армирующим наполнителем в виде волокон полиэфира и полиамида, бионейтральность которых обеспечивалась капсуляцией в матричной фазе.

4.7.1. Определение деформационно-прочностных характеристик матричных материалов

Механические характеристики ПУ и ПТФЭ определялись на машине Instron 5567 по ГОСТ 11262-80 (растяжение). Установлено, что данные материалы характеризуются значительными предельными деформациями, что важно для реализации больших изгибных перемещений створок ИКС. Для получения высокой прочности при малой изгибной жесткости, а также для имитации структуры миокарда, содержащего относительно жесткие волокна (хорды), авторами рассматривалось направленное армирование указанных полимеров прочными высокомодульными волокнами. Направленная укладка волокон в одной плоскости описывается моделью ортотропного материала с набором упругих констант $E_x, E_y, E_z, \nu_{xy}, \nu_{yz}, \nu_{xz}, G_{xy}, G_{yz}, G_{xz}$. Представляют интерес и более сложные, пространственные схемы армирования.

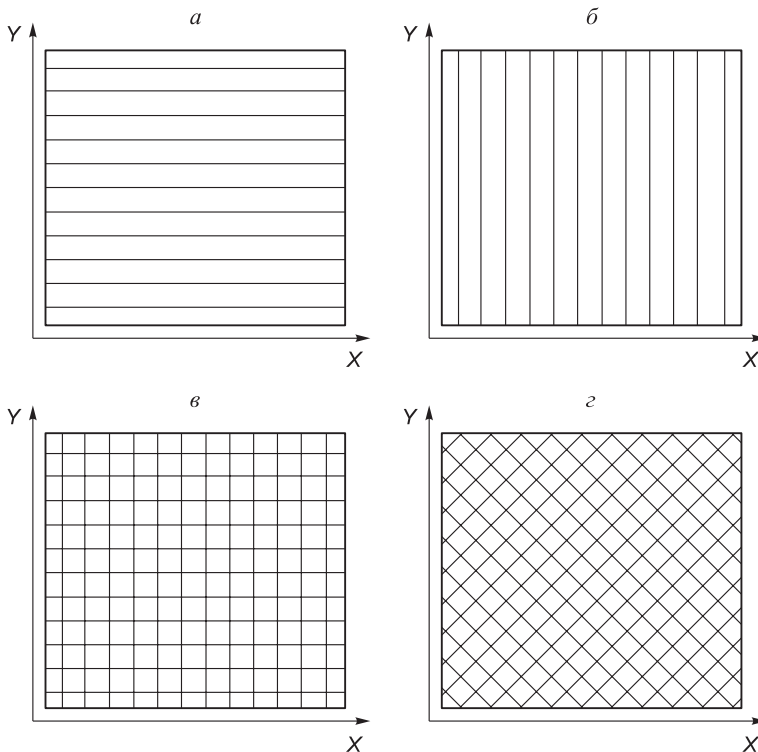


Рис. 4.35. Варианты армирования материала

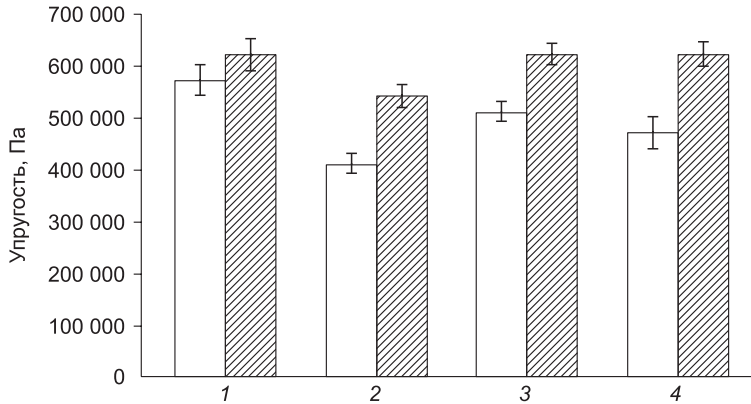


Рис. 4.36. Оценка статического модуля упругости миокарда в области передних (1, 2) и задних (3, 4) стенок правого (2, 4) и левого (1, 3) желудочков сердца

Исходя из описанных выше испытаний на растяжение, задавались модули упругости матриц (ПУ и ПТФЭ) $E_{ПУ} = 10$ МПа и $E_{ПТФЭ} = 0.4$ ГПа соответственно; коэффициенты Пуассона указанных материалов принимались равными $\nu_{ПУ} = 0.43$ и $\nu_{ПТФЭ} = 0.45$. Наполнителем служили волокна полиэфира и полиамида с модулем упругости и коэффициентом Пуассона соответственно: $E_{П} = 1$ ГПа, $\nu_{П} = 0.46$; $E_{ПА} = 2.4$ ГПа, $\nu_{ПА} = 0.4$. Были рассмотрены варианты структуры материала (рис. 4.35), различающиеся по объемной доле волокон в продольном и поперечном направлении, а также углу армирования.

Установлено, что даже при использовании эластичной ПУ-матрицы исследуемые материалы характеризуются существенно более высоким модулем упругости в сравнении с миокардом (на рис. 4.36 приведены данные, полученные в [4.77] на подопытных животных (крысах) *in vivo* методом контактного индентирования).

4.7.2. Анализ деформационно-прочностных характеристик композитного искусственного клапана сердца

Биомеханическое моделирование ИКС, подробности которого описаны в работе [4.75], выполнялось в среде SolidWorks (Cosmos/Works) на геометрически идентичной 3D модели. Задаваемые граничные условия соответствовали свободному краю запирающего элемента и соединению части его контура с относительно жестким опорным кольцом (рис. 4.34, а). На поверхности элемента задавалось равномерно распределенное давление, равное систолическому $p(x) = p_0 = 13.33$ кПа (100 мм рт. ст.) в момент начала открытия клапана (рис. 4.37, а). Результаты расчета запирающего элемента постоянной толщины $h = 1$ мм приведены на рис. 4.37, б, в.

Установлено, что напряжения максимальны при значении угла армирования $\alpha = 45^\circ$ (рис. 4.38). Оптимальным по прочности и эластичности запирающего элемента, по-видимому, является армирование, близкое к однонаправленному (угол ориентации волокон $\alpha = 80-90^\circ$). Запирающие элементы на основе ПТФЭ при толщине $h = 1$ мм являются слишком жесткими, что, очевидно, вызовет увеличенное гемодинамическое сопротивление при открытии ИКС. Приемлемая

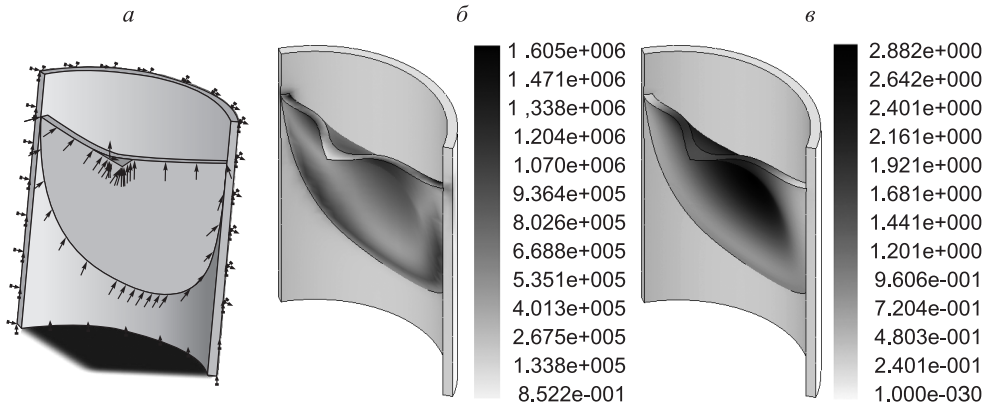


Рис. 4.37. Расчетная схема запирающего элемента (а), эквивалентные напряжения (б) и перемещения изгиба (в) при максимальном открытии ИКС

эластичность при заданной толщине достигается при использовании композитов на основе ПУ, армированного полиэфирами волокнами. Однако даже в этом случае материал имплантата имеет существенно более высокий модуль упругости в сравнении с биопрототипом (рис. 4.38).

Критическим показателем работоспособности ИКС с эластичными элементами является прочность при длительной циклической нагрузке (не менее 10 лет функционирования протеза или 400 млн циклов срабатывания). Для прогнозирования долговечности проводили расчет на усталость при изгибе с использованием программы КЭ анализа SolidWorks/Cosmos. В расчете были использованы экспериментальные данные по изгибной усталости полиуретанов (рис. 4.39), полученные в [4.74].

На рис. 4.40 показана зона возникновения повреждений и расчетная оценка ресурса (число циклов до разрушения) запирающего элемента ИКС в соответствии с гипотезой линейного суммирования усталостных повреждений. Видно, что усталостная долговечность ИКС из полиуретана может быть весьма высокой, приближаясь к требуемой (400 млн циклов). Тем не менее существенная неоднородность распре-

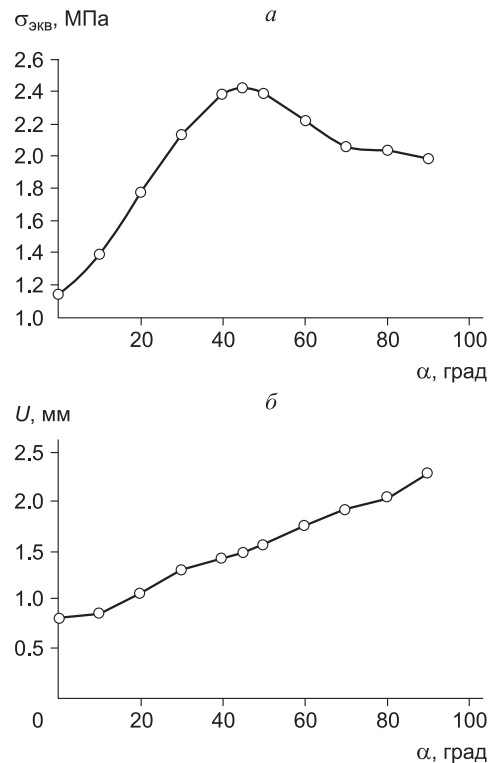


Рис. 4.38. Зависимость эквивалентных напряжений (а) и перемещений изгиба (б) от угла армирования

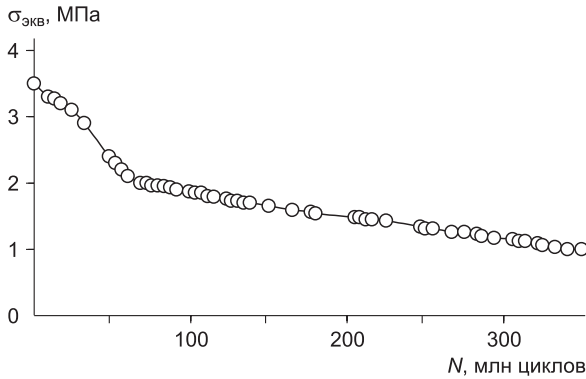


Рис. 4.39. Усталостная кривая для ПУ по данным [4.74]

деления повреждений, необходимость реализации значительных изгибных перемещений и обеспечения равнопрочности конструкции, а также учета процесса гидролиза эластомера в биологически активной среде показывают необходимость

дальнейшей оптимизации геометрии и структуры материала перспективных полимерных протезов клапана сердца.

Направленно-армированные материалы на основе синтетических полимеров и эластомеров наиболее перспективны для создания кардиопротезов, эквивалентных природным по геометрическим и деформационным характеристикам. Моделирование деформационных характеристик и анализ усталостной прочности выявил потенциальную работоспособность эластичных запирающих элементов искусственного клапана сердца на основе направленно-армированного полиуретана при условии дальнейшей геометрической и структурной оптимизации с учетом гидролиза в биологически активной среде.

Еще более перспективными для медицинского применения являются имплантаты из умных (SMARt) материалов, структура и свойства которых целесообразно и автоматически корректируются вторичными физико-химическими процессами, инициируемыми механизмами обратной связи [78]. Это позволяет реализовать в них эффекты адаптации, самозалечивания, рециклинга и т.д. [79], еще недавно казавшиеся невозможными. Принципиальная возможность и даже появление в последние годы образцов подобных полимерных композитов, во многом напоминающих живые прототипы, свидетельствует о новом, революционном этапе материаловедения.

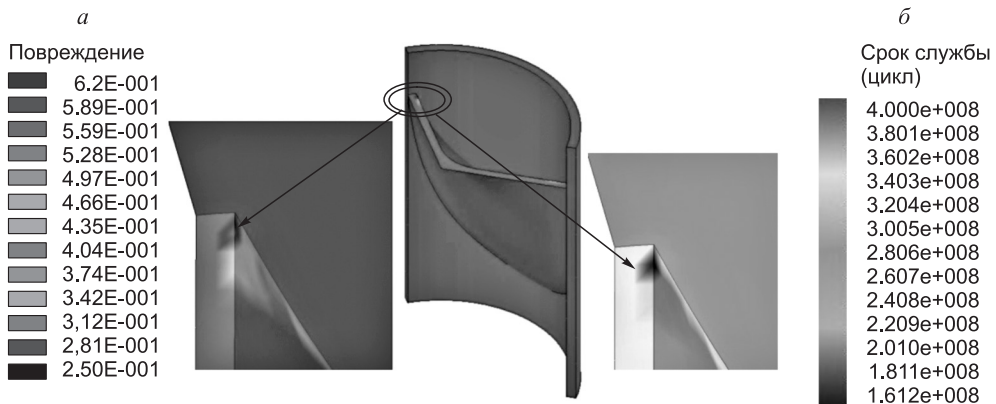


Рис. 4.40. Характеристики усталостной прочности эластичного ИКС: локализация повреждений в запирающем элементе (а), прогнозируемый срок службы ИКС, циклов (б)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, представленные в монографии, являются обширной иллюстрацией к известной идее о тесной связи структуры материала с его физико-механическими свойствами.

Примеры компьютерного конструирования материалов со многими заданными параметрами, характеризующие их физико-механические свойства, свидетельствуют об известной общности предложенного подхода к решению этой задачи. Используемые при этом методы очевидным образом можно распространить на другие многофазные материалы. При этом в качестве опорных точек для построения поверхностей отклика эффективных характеристик в пространстве состояний, полученных выше с помощью вычислительных экспериментов, можно использовать аналогичные данные из физических экспериментов, а далее алгоритм реализации задачи не меняется.

Перспективы дальнейших исследований связаны со многими направлениями. Так, очевидна тенденция к переходу к постановке и решению задач в трехмерном приближении, в том числе с использованием известных пакетов программ для задач вычислительной механики. Требуют уточнения сами модели, особенно в части, касающейся экспериментального определения материальных констант. Наконец, описание и прогнозирование поведения материалов со сложной структурой потребует уточнения существующих и ведения новых масштабов исследования с учетом соответствующих структурных элементов.

Оценка результатов и дальнейшее развитие соответствующих исследований связано с более полным учетом нелинейностей – физической и геометрической, а также с распространением полученных результатов на случай использования армирующих включений с более сложной геометрией. Дальнейшие исследования позволят найти новые сферы применения наполненных полимерных композиций в условиях, когда изделия из этих материалов подвержены термосиловым нагрузкам, в том числе при низких температурах.

В целом материалы, изложенные в монографии, представляют собой систематизированные теоретические и экспериментальные результаты исследований, полученные авторами работы. Естественно, что они отражают их научные интересы и не охватывают полностью круг вопросов, которые определяет название монографии. Это касается набора материалов, методов их исследования, областей использования. В то же время, по нашему убеждению, есть известная общность в подходах к проведению исследований, которая может быть полезна всем, кто так или иначе связан с разработкой новых композиций для различных технических и/или медицинских приложений. Методическая часть работы может быть использована специалистами, занимающимися физикой прочности и материаловедением как полимерных композитов, так и других классов материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Глава 1

- 1.1. Компьютерное моделирование и конструирование наполненных композиций / Б.А. Люкшин и др. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. – 264 с.
- 1.2. *Зенкевич О.* Метод конечных элементов в технике. – М.: Мир, 1975. – 544 с.
- 1.3. *Panin S., Kornienko L., Wannasri S., Piriyaon S., Poowadin T., Ivanova L., Shil'ko S., Sergeev V.* Influence of mechanical activation, ion implantation, and filler type on the formation of a transfer film in tribounits of UHMWPE-based composites // *Mechanics of Composite Materials*. – 2011. – Vol. 47. – P. 513–520.
- 1.4. *Panin S.V., Korniyenko L.A., Sondzhaytam N., Ivanov L.R., Shilko S.V.* Abrasive wear micro and nanocomposites on the basis of extremely-macromolecular polyethylene (SVMPE). Part 1. Composites on the basis of SVMPE filled with microparticles of the oxidized aluminum // *Friction and Wear*. – 2012. – Т. 33, N 5. – P. 265–271.
- 1.5. *Данилов В.Д.* Механические и трибологические свойства композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // *Вестн. науч.-техн. развития*. – 2008. – № 12 (16). – С. 14–19.
- 1.6. *Okhlopkova A.A., Gogoleva O.V., Shits E.Yu.* Polymeric composite materials for triboengineering applications based on superhigh molecular polyethylene and ultradispersed compounds // *Friction and Wear*. – 2004. – Vol. 25, N 2. – P. 202–206.
- 1.7. *Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В.* Физика и механика полимеров. – М.: Высш. шк., 1983. – 391 с.
- 1.8. *Люкшин Б.А., Люкшин П.А.* Влияние свойств межфазного слоя на напряженно-деформированное состояние полимерной композиции в окрестности включения // *Механика композиционных материалов и конструкций*. – 1998. – Т. 4, № 2. – С. 56–68.
- 1.9. *Анисимов И.И., Десятых В.И., Люкшин Б.А., Люкшин П.А.* Формирование прочностных характеристик наполненных полимерных систем на мезоуровне // *Механика композиционных материалов и конструкций*. – 1998. – Т. 4, № 4. – С. 74–92.
- 1.10. *Люкшин Б.А., Люкшин П.А.* Прочностной анализ дисперсно-наполненных полимерных систем на мезоуровне // *Физическая мезомеханика*. – 1999. – Т. 2, № 1/2. – С. 57–67.
- 1.11. *Алексеев Л.А., Гузеев В.В., Липовка М.В., Люкшин Б.А., Люкшин П.А., Матолыгина Н.Ю.* Опыт прочностного конструирования наполненной полимерной композиции // *Физическая мезомеханика*. – 2000. – Т. 3, № 1. – С. 59–66.
- 1.12. *Люкшин Б.А., Люкшин П.А., Матолыгина Н.Ю.* Двухэтапный процесс компьютерного конструирования наполненной полимерной композиции // *Физическая мезомеханика*. – 2000. – Т. 3, № 4. – С. 71–77.
- 1.13. *Дашук И.В., Люкшин Б.А., Люкшин П.А., Матолыгина Н.Ю.* Влияние деформационно-прочностных свойств структурных элементов на характеристики дис-

- персно-наполненных композиций // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2004. – Т. 10, № 3. – С. 366–384.
- 1.14. *Анисимов И.И., Бочкарева С.А., Десятых В.И., Люкшин Б.А., Люкшин П.А., Матолыгина Н.Ю., Смолянинова Н.В.* Эффективные деформационно-прочностные характеристики полимерной композиции с дисперсными включениями разных размеров // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 2. – С. 11–15.
- 1.15. *Килина О.В., Килин П.С., Кульков С.Н.* Моделирование деформационного поведения пористой керамики // Физическая мезомеханика. – 2002. – Т. 5, № 4. – С. 47–54.
- 1.16. *Сидоренко Ю.Н., Шевченко Н.А.* Прогнозирование механических свойств биометаллического материала на основе многоуровневой математической модели // Физическая мезомеханика. – 1999. – Т. 2, № 1/2. – С. 37–42.
- 1.17. *Макаров П.В.* Подход физической мезомеханики к моделированию процессов деформации и разрушения // Физическая мезомеханика. – 1998. – Т. 1, № 1. – С. 61–81.
- 1.18. *Макаров П.В., Бекетов К.А., Атаманов О.А., Кульков С.Н.* Вязкая конструкционная керамика: моделирование эволюции мезоструктуры под нагрузкой // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 2. – С. 153–171.
- 1.19. *Psakhie S.G., Korostelev S.Yu., Negreskul S.I., Zolnikov K.P., Wang Z., Li S.* Vortex mechanism of plastic deformation of grain boundaries. Computer simulation // Phys. Stat. Sol. (B). – 1993. – Vol. 176. – P. K41-K44.
- 1.20. *Плят Ш.Н.* Расчеты температурных полей бетонных сооружений. – М.: Энергия, 1974. – 392 с.
- 1.21. *Сегерлинд Л.* Применение метода конечных элементов: пер. с англ. – М.: Мир, 1979. – 392 с.
- 1.22. *Зенкевич О., Морган К.* Конечные элементы и аппроксимация: пер. с англ. – М.: Мир, 1986.
- 1.23. *Норри Д., де Фриз Ж.* Введение в метод конечных элементов: пер. с англ. / под ред. Г.И. Марчука. – М.: Мир, 1981. – 304 с.
- 1.24. *Кухлинг Х.* Справочник по физике: пер. с нем. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
- 1.25. *Тимошенко С.П., Гудьер Дж.* Теория упругости: пер. с англ. 2-е изд. / под ред. Г.С. Шапиро. – М.: Наука, 1979. – 560 с.
- 1.26. *Тетерс Г.А., Рикардс Р.Б., Нарусберг В.Л.* Оптимизация оболочек из слоистых композитов. – Рига: Зинатне, 1978. – 240 с.
- 1.27. *Лехницкий С.Г.* Теория упругости анизотропного тела. 2-е изд. – М.: Наука, 1977.
- 1.28. *Формалев В.Ф., Тюкин О.А.* Исследование температурных полей на основе аналитического решения двумерной задачи анизотропной теплопроводности // Теплофизика высоких температур. – 1994. – Т. 32, № 4. – С. 518–523.
- 1.29. *Дульнев Г.Н., Парфенов В.Г., Сигалов А.В.* Методы расчета теплового режима приборов. – М: Радио и связь, 1990. – 312 с.
- 1.30. Теоретические основы электротехники: в 3 ч. 4-е изд. / Г.И. Атабеков и др. – М.: Энергия, 1979. – Ч. 2: Нелинейные электрические цепи. Ч. 3: Электромагнитное поле. – 432 с.
- 1.31. *Анисимов И.И., Чащихин Е.А., Десятых В.И., Огородников С.П., Люкшин Б.А., Бочкарева С.А., Гришаева Н.Ю.* Разработка расчетно-экспериментальных методов оптимизации механических характеристик высокоэнергетических наполненных полимерных систем // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2011. – Т. 17, № 3. – С. 293–305.

- 1.32. Зедгендзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. – М.: Наука, 1976. – 390 с.
- 1.33. Хикс Ч.Р. Основные принципы планирования эксперимента. – М.: Мир, 1967. – 406 с.
- 1.34. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.
- 1.35. Арзамасцева С.В. Эффективность использования методов математического моделирования в решении задач оптимизации композиционных материалов // Пластические массы. – 2011. – № 6. – С. 36–40.
- 1.36. Вебер В.В., Гайдадин А.Н., Дербишер В.Е. Автоматизированное проектирование рецептур эластомеров с использованием информационных подходов и регрессионных моделей // Перспективы разработки науки и техники: материалы науч.-практ. конф. – Белгород, 2004. – Т. 25. – С. 3–6.
- 1.37. Bahadur R. Characterization, modeling, and optimization of polymer composite pin fins: Thesis Univ. of Maryland, 2005. – URL: <http://drum.lib.umd.edu/handle/1903/2821>.
- 1.38. Гайдадин А.Н., Ефремова С.А., Нистратов А.В. Методы оптимизации в технологической практике. – Волгоград, 2008. – 16 с.
- 1.39. Люкшин П.А., Люкшин Б.А., Матолыгина Н.Ю., Панин С.В. Определение эффективных теплофизических характеристик композиционного материала // Физическая мезомеханика. – 2008. – Т. 11, № 5. – С. 103–110.
- 1.40. Панин С.В., Бочкарева С.А., Гришаева Н.Ю., Люкшин Б.А., Люкшин П.А., Сенатова О.А. Влияние анизотропии полимерной матрицы на свойства композиции // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 7/3. – С. 200–202.
- 1.41. Анохина Н.Ю., Бочкарева С.А. Обратная задача компьютерного конструирования дисперсно-наполненных композиционных материалов с учетом характера межфазного взаимодействия // Физика и химия высокоэнергетических систем: сб. материалов V Всерос. конф. молодых ученых. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2009. – С. 9–12.
- 1.42. Анохина Н.Ю., Матолыгина Н.Ю., Люкшин Б.А., Люкшин П.А. Компьютерное конструирование наполненной полимерной композиции с требуемыми деформационно-прочностными свойствами // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2009. – Т. 15, № 4. – С. 600–609.
- 1.43. Bockkareva S.A., Ljukchin B.A., Reutov Y.A., Reutov A.I. Prediction of the effective characteristics of freeze-resisting polymeric compositions and reliability estimation of products on their basis // Int. Conf. on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS), 1–4 Dec. 2015. DOI: 10.1109/MEACS.2015.7414912.
- 1.44. Канур К., Ламберсон Л. Надежность и проектирование систем: пер. с англ. / под ред. И.А. Ушакова. – М.: Мир, 1980. – 604 с.
- 1.45. Реутов А.И. Прогнозирование надежности строительных изделий из полимерных материалов. – М.: ООО РИФ «Стройматериаль», 2007. – 184 с.
- 1.46. Люкшин Б.А., Панин С.В., Бочкарева С.А., Гришаева Н.Ю., Корниенко Л.А., Люкшин П.А., Матолыгина Н.Ю., Реутов А.И. Наполненные полимерные композиции. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2014. – 297 с.
- 1.47. Мишнев М.В., Пазуцан В.А., Севастьянов С.А. Исследование физико-механических свойств стеклопластиков на основе эпоксидных смол. – URL: <http://torstroy.ru/staty/issledovanie> (дата обращения: 16.05.2015).
- 1.48. Reutov Yu. The Calculation of Multilayer Polymer Pipes Using Finite Elements and their Application to Gas and Oil Pipelines // The 7th Int. Forum on Strategic Technology (IFOST 2012): Proc. Tomsk, Sept. 18–21, 2012. – Tomsk, 2012. – Vol. 2. – P. 290–292.

- 1.49. *Реутов Ю.А.* Прочность и деформативность комбинированных полимерных труб для газонефтепроводов // XII конференция молодых специалистов, работающих в организациях, осуществляющих деятельность, связанную с использованием участков недр на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры: сб. материалов конф. Ханты-Мансийск, 15–18 мая 2012 г. – Новосибирск, 2012. – С. 92–94.
- 1.50. *Бочкарева С.А., Люкшин Б.А., Реутов А.И., Реутов Ю.А.* Определение вероятности безотказной работы многослойной полимерной трубы с учетом температурных воздействий // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 7/3. – С. 140–142.
- 1.51. *Бочкарева С.А., Реутов Ю.А.* Исследование напряженно-деформированного состояния многослойных полимерных труб методом конечных элементов // Изв. Том. политехн. ун-та. – 2013. – Т. 322, № 2. – С. 81–84.
- 1.52. *Реутов Ю.А.* Прогнозирование свойств полимерных композиционных материалов и оценка надежности изделий из них: дис. ... канд. физ-мат. наук. – Томск, 2016. – 122 с.
- 1.53. Pipelife Nederland B.V. – Soluforce® RTP. – URL: www.soluforce.net (дата обращения: 18.03.2013).
- 1.54. *Бочкарева С.А., Люкшин Б.А., Реутов А.И., Дамбаев Ж., Удод В.А., Козлова Л.А.* Расчет вероятности безотказной работы уплотнительного элемента аварийного клапана высокого давления // Проблемы механики современных машин: материалы V Междунар. конф., 25–30 июня 2012 г., Улан-Удэ. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2012. – Т. 2. – С. 69–73.
- 1.55. *Bochkareva S.A., Ljukshin B.A., Reutov A.I., Reutov Y.A.* Probabilistic Strength Analysis of Filled Polymeric Composite Materials and of Products Based on Them // 11th World Congr. on Computational Mechanics (WCCM XI); 5th European Conf. on Computational Mechanics (ECCM V); 6th European Conf. on Computational Fluid Dynamics (ECFD VI), Barcelona, Spain. – Barselona, 2014. – Vol. 4. P. 3941–3946.
- 1.56. Пат. № 2570222. РФ, МПК G06F 17/18 (2006.01), G07C 3/00 (2006.01). Способ оценки механической работоспособности нагруженных и армированных изделий / Реутов А.И., Реутов Ю.И., Бочкарева С.А., Люкшин Б.А., Реутов Ю.А. – № 2013101191/28; заявлено 10.01.2013; опубл. 10.12.2015, бюл. № 34. – 12 с.

Глава 2

- 2.1. *Черноус Д.А., Шилько С.В., Анфиногенов С.Б., Хотько А.В.* Методика определения вязкоупругих характеристик резиновых смесей динамическим индентированием // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 12. – С. 50–53.
- 2.2. *Шилько С.В., Черноус Д.А., Панин С.В.* Метод определения термовязкоупругих параметров полимеров и эластомеров // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 87, № 4. – С. 949–952.
- 2.3. *Гавриленко С.Л., Шилько С.В.* Идентификация линейной вязкоупругой модели Прони по результатам испытаний на релаксацию при сжатии // Теор. и прикл. механика: междунар. науч.-техн. сб. – Минск, 2014. – Вып. 29. – С. 219–223.
- 2.4. *Кравчук А.С., Майборода В.П., Уржумцев Ю.С.* Механика полимерных и композиционных материалов: учеб. пособие. – М.: Наука, 1985. – 303 с.
- 2.5. *Старовойтов Э.И.* Основы теории упругости, пластичности и вязкоупругости: учеб. пособие. – Гомель: БелГУТ, 2001. – 344 с.

- 2.6. Колтунов М.А. Ползучесть и релаксация: учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1976. – 277 с.
- 2.7. Кристенсен Р. Введение в теорию вязкоупругости: учеб. пособие. – М.: Мир, 1974. – 340 с.
- 2.8. ANSYS Revision 10-12.
- 2.9. Кропотин О.В., Машиков Ю.К., Кургузова О.А. Создание полимерного антифрикционного нанокompозита на основе политетрафторэтилена с повышенной износостойкостью // Ом. научн. вестн. – 2013. – № 2 (120). – С. 86–90.
- 2.10. Кропотин О.В. и др. Оптимизация конструкции герметизирующего устройства с использованием метода исследования пространства параметров // Ом. науч. вестн. – 2013. – № 3 (123). – С. 101–104.
- 2.11. Соболев И.М., Статников Р.Б. Выбор оптимальных параметров в задачах со многими критериями. – М.: Наука, 1981. – 110 с.
- 2.12. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. – N.Y.; L., 1961. – 530 p.
- 2.13. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. – М.: Химия, 1975. – 350 с.
- 2.14. ГОСТ 20812-83 Пластмассы. Метод определения динамических свойств с помощью крутильных колебаний [Текст]. – Взамен ГОСТ 20812-75; введ. 1984-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 6 с.
- 2.15. Бартнев Г.М., Зеленин Ю.В. Физика и механика полимеров. – М.: Высш. шк., 1983. – 391 с.
- 2.16. Нацк В.Д., Фоменко Л.С., Лубинец С.В. Исследование ползучести и стеклования эластомеров методом микроиндентирования: эпоксидная смола и нанокompозиты на ее основе // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 940–952.
- 2.17. Ермилов А.С., Нуруллаев Э.М. Механические свойства эластомера, наполненного твердыми частицами // Механика композитных материалов. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 359–372.
- 2.18. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике. – М: Мир, 1975.
- 2.19. Келли А. Высокопрочные материалы. – М.: Мир, 1976. – 264 с.
- 2.20. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. – М.: Химия, 1979. – 340 с.
- 2.21. Трелоар Л. Физика упругости каучука. – М.: Иностранная литература, 1953. – 240 с.
- 2.22. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. – М.: Мир, 1982. – 592 с.
- 2.23. Бартнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. – М.: Химия, 1979. – 288 с.
- 2.24. Лукомская А.И., Евстратов В.Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
- 2.25. Плещачевский Ю.М., Смирнов В.В., Макаренко В.М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов. – Минск: Навука і тэхніка, 1991. – 191 с.
- 2.26. Соловьев М.Е., Соловьева О.Ю., Гонцев А.В. Локальная динамика и вязкоупругие свойства вулканизатов бутадиен-нитрильных каучуков // Каучук и резина. – 2005. – № 3. – С. 11–15.
- 2.27. Свистков А.Л., Свисткова Л.А. Полуэмпирический потенциал свободной энергии полимерной сетки, учитывающий конечность длин полимерных цепей // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1998. – Т. 40, № 5. – С. 835–840.
- 2.28. Гаршин О.К., Лебедев С.Н. Исследование структурных напряжений в дисперсно-наполненных эластомерных нанокompозитах // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2006. – Т. 12, № 3. – С. 289–299.

- 2.29. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / под ред. В.Е. Панина. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 1. – 298 с. Т. 2. – 320 с.
- 2.30. *Goldade V., Shil'ko S., Neverov A.* Smart Materials Taxonomy. – CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. – 277 p.
- 2.31. *Черноус Д.А., Шилько С.В.* Исследование упругой анизотропии открытопористых материалов // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 2. – С. 79–84.
- 2.32. *Лурье А.И.* Нелинейная теория упругости. – М.: Наука, 1980. – 512 с.
- 2.33. *Кристенсен Р.* Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982 – 334 с.
- 2.34. Composite Materials. Vol. 2 Mechanics of Composite Materials / ed. by G.P. Sendekuj. – N.Y.; L.: Acad. Press, 1974. – 640 p.
- 2.35. *Бобрышев А.Н., Козомозов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И.* Синергетика композиционных материалов. – Липецк: НПО ОРИУС, 1994. – 154 с.
- 2.36. *Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н.* Фрактальная модель усиления эластомеров дисперсными наполнителями // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2005. – Т. 11, № 3. – С. 446–450.
- 2.37. *Козлов Г.В., Буря А.И., Липатов Ю.С.* Фрактальная модель усиления эластомерных нанокомпозитов // Механика композитных материалов. – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 797–802.
- 2.38. *Гаршин О.К.* Структурное моделирование эффективных упругих свойств наполненных эластомеров // Каучук и резина. – 1998. – № 6. – С. 35–39.
- 2.39. *Шилько С.В., Черноус Д.А., Анфиногенов С.Б.* Особенности деформирования и описание упругих свойств наполненных эластомеров при растяжении // Каучук и резина. – 2008. – № 4. – С. 34–38.
- 2.40. *Галушко А.Г., Соловьев М.Е.* Корреляция параметров простого упругого потенциала эластомера со структурой сетки и составом резин // Каучук и резина. – 1998. – № 6. – С. 16–19.
- 2.41. Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / отв. ред. В.Е. Панин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. – 520 с. – (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 8).
- 2.42. *Шилько С.В., Плескачевский Ю.М.* Механика адаптивных композитов и биоматериалов // Материалы, технологии, инструмент. – 2003. – № 4. – С. 5–16.
- 2.43. *Lurie S.A., Belov P., Volkov-Bogorodsky D., Tuchkova N.* Interphase Layer Theory and Application in the Mechanics of Composite Materials // J. of Materials Sci. – 2006. – Vol. 41, N 20. – P. 140–152.
- 2.44. *Бурьян О.Ю., Новиков В.У.* Моделирование межфазного слоя в композитах с полимерной матрицей. Определение его структуры и механических свойств // Механика композитных материалов. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 289–304.
- 2.45. *Кулак М.И.* Фрактальная механика материалов. – Минск: Вышэйш. шк., 2002. – 304 с.
- 2.46. *Эшелби Дж.* Континуальная теория дислокаций. – М.: Иностранная литература, 1963. – 247 с.
- 2.47. *Шилько С.В., Черноус Д.А., Панин С.В.* Анализ механического поведения дисперсно-армированного нанокомпозита. Ч. 2. Оценка локальной прочности включения, межфазного слоя и приграничного объема матрицы // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14, № 1. – С. 67–73.
- 2.48. *Dong Y., Bhattacharyya D., Hunter P.J.* Characterisation and Object-Oriented Finite Element Modelling of Polypropylene/ Organoclay Nanocomposites // Key Eng. Materials. – 2007. – Vol. 334/335. – P. 841–844.

- 2.49. *Mori T., Tanaka K.* Average Stress in the Matrix and Average Elastic Energy of Materials with Misfitting Inclusions // *Acta Metallogr.* – 1973. – Vol. 21. – P. 571–574.
- 2.50. *Eshelby J.* The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems // *Proc. Roy. Soc. Ser. A.* – 1957. – Vol. 241. – P. 376–396.
- 2.51. *Shil'ko S.V., Chernous D.A., Choe H., Choi H., Shin D.* Prediction of Plastic Deformation Parameters for Dispersion-Reinforced Materials // *Поликомтриб-2015: тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф.* – Гомель: ИММС НАНБ, 2015. – С. 251.
- 2.52. *Шилько С.В., Черноус Д.А.* Модифицированная модель Такаянаги деформирования дисперсно-наполненных композитов. Ч. 4. Гиперупругость и пластическое течение // *Механика композиционных материалов и конструкций.* – 2014. – Т. 20, № 3. – С. 403–413.
- 2.53. *Шелестова В.А., Серафимович В.В., Гракович П.Н.* Влияние размеров углеволокон на физико-механические свойства композита Флувис // *Механика композитных материалов.* – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 189–196.
- 2.54. *Данченко С.Г., Шелестова В.А., Гракович П.Н.* Новые полимерные материалы для поршневых колец компрессоров // *Актуальные вопросы машиноведения: сб. науч. тр.* – Минск: ОИМ, 2012. – Вып. 1. – С. 377–379.
- 2.55. *Физикохимия многокомпонентных полимерных систем: в 2 т. / под общ. ред. Липатова Ю.С.* – Киев : Наук. думка, 1986. – Т. 1: Наполненные полимеры / В.Ф. Бабич, М.Т. Брык, Р.А. Веселовский и др. – 376 с.
- 2.56. *Shil'ko S.V., Chernous D.A., Kropotin O.V., Mashkov Yu.K.* Computational and Experimental Determination of the Viscoelastic Parameters of the Dispersed-Filled Polymeric Materials // *Procedia Eng.* – 2015. – Vol. 113. – P. 499–505.
- 2.57. *Элементы привода приборов. Расчет, конструирование, технологии / В.Е. Старжинский [и др.]; под общ. ред. Ю.М. Плещачевского.* – Минск: Беларус. навука, 2012. – 784 с.
- 2.58. *Вибрации в технике: Справочник: в 6 т. / ред. В.Н. Челомей (пред).* – М.: Машиностроение, 1980. – Т. 3: Колебания машин, конструкций и их элементов / под ред. Ф.М. Диментберга, К.С. Колесникова. – 544 с.
- 2.59. *Черноус Д.А., Шимановский А.О.* Особенности расчета уровня шума для полимерных деталей машин // *Новые технологии и материалы, автоматизация производства: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Брест, 29–30 окт. 2014 г.* – Брест, 2014. С. 76–79.
- 2.60. *Пановко Я.Г., Губанова И.И.* Устойчивость и колебания упругих систем. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. – 352 с.
- 2.61. *Сергиенко В.П., Бухаров С.Н.* Вибрация и шум в нестационарных процессах трения. – Минск: Беларус. навука, 2012. – 346 с.
- 2.62. *Ручан М.В., Шукевич Т.В.* Исследование напряженного состояния в местах силового контакта // *Инновации в машиностроении: сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф. / под общ. ред. М.С. Высоцкого.* – Минск, 2008. – С. 224–229.
- 2.63. *Ишин Н.Н.* Динамика и вибромониторинг зубчатых передач. – Минск: Беларус. навука. – 2013. – 432 с.
- 2.64. *Черноус Д.А.* Сравнительный анализ моделей деформирования дисперсно-наполненных полимеров // *Механика-2011: сб. науч. тр. V Белорус. конгр. по теор. и прикл. механике, Минск, 26–28 окт. 2011 г.: в 2 т.* – Минск, 2011. – Т. 2. – С. 486–491.
- 2.65. *Черноус Д.А., Шилько С.В., Кравченко С.Е.* Прогнозирование механических характеристик асфальтобетона // *Механика машин, механизмов и материалов.* – 2011. – № 1 (14). – С. 72–73.

- 2.66. Федотов А.Ф. Приложение модели деформирования пористых материалов к расчету эффективных упругих модулей зернистых композитов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2011. – Т. 17, № 1. – С. 3–18.
- 2.67. Фудзии Т., Дзако М. Механика разрушения композиционных материалов. – М.: Мир, 1982. – 232 с.
- 2.68. Жарков А.С., Анисимов И.И., Щемелинин А.В., Бочкарева С.А., Люшкин Б.А., Загородников Р.А. Исследование напряженно-деформированного состояния дисперсно-наполненного полимерного композита с использованием объемных моделей // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2012. – Т. 18. № 1. – С. 16–34.
- 2.69. Черноус Д.А., Шилько С.В. Модифицированная модель Такаянаги деформирования дисперсно-наполненных композитов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2012. – Т. 18. № 4. – С. 543–551.
- 2.70. Бурьян О.Ю., Новиков В.У. Моделирование межфазного слоя в композитах с полимерной матрицей. Определение его структуры и механических свойств // Механика композитных материалов. – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 289–304.
- 2.71. Шилько С.В., Черноус Д.А. Модифицированная модель Такаянаги деформирования дисперсно-наполненных композитов. Ч. 2. Определение модулей упругости и предела текучести с учетом межфазного слоя // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2013. – Т. 19, № 2. – С. 181–195.
- 2.72. Юркин Ю.В., Черкасов В.Д., Авдонин В.В. Методика прогнозирования динамических свойств полимерных композитов при различных температурах // Материалы, технологии, инструменты. – 2012. – Т. 17, № 1. – С. 92–96.
- 2.73. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратов Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.

Глава 3

- 3.1. Кропотин О.В., Машков Ю.К., Егорова В.А., Кургузова О.А. Влияние углеродных модификаторов на структуру и износостойкость полимерных нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена // Журн. техн. физики. – 2014. – Т. 84, № 5. – С. 66–71.
- 3.2. Охлопкова А.А., Андрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. – Якутск: ЯФ Изд-во СО РАН, 2003. – 224 с.
- 3.3. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.
- 3.4. Conte M., Igartua A. Study of PTFE composites tribological behavior // Wear. – 2012. – N 296. – P. 568–574.
- 3.5. Машков Ю.К., Кропотин О.В. Трибофизика и структурная модификация материалов трибосистем. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2009. – 324 с.
- 3.6. Гракович П.Н., Шелестова В.А., Данченко С.Г., Жандаров С.Ф., Смирнов А.В., Шкурский И.А. Проблемы применения композиционных материалов «флувис» и «суперфлувис» в компрессоростроении // Техн. газы. – 2013. – № 3. – С. 68–72.
- 3.7. Гоголева О.В., Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Васильев С.В. Разработка перспективных материалов на основе политетрафторэтилена и природных цеолитов // Материаловедение. – 2013. – № 7. – С. 15–19.

- 3.8. *Адериха В.Н., Шаповалов В.А., Плескачевский Ю.М.* Прочностные свойства, структура и износостойкость композитов ПТФЭ – технический углерод // Трение и износ. – 2008. – № 2 (29). – С. 160–168.
- 3.9. *Shi Y., Feng X., Wang H., Lu X.* The Effect of Surface Modification on the Friction and Wear behavior of Carbon Nanofiber-Filled PTFE Composites // *Wear*. – 2008. – N 264. – P. 934–939.
- 3.10. *Машков Ю.К., Кропотин О.В., Шилько С.В., Егорова В.А., Чемисенко О.В.* Формирование структуры и свойств антифрикционных композитов модификацией политетрафторэтилена полидисперсными наполнителями // *Материаловедение*. – 2015. – № 1. – С. 19–23.
- 3.11. *Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А.* Полимерные композиционные материалы в триботехнике. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. – 262 с.
- 3.12. *Машков Ю.К., Кропотин О.В., Шилько С.В., Плескачевский Ю.М.* Самоорганизация и структурное модифицирование в металлополимерных трибосистемах. – Омск: ОмГТУ, 2013. – 232 с.
- 3.13. *Mashkov Yu.K., Kropotin O.V., Chemisenko O.V., Shilko S.V.* Wear Resistant Silica Containing PTFE Nanocompositus for Metal- Polymeric Friction Units // *Friction and Wear*. – 2015. – Vol. 36, N 6. – P. 476–480.
- 3.14. Пат. № 2567293 РФ, МПК G08J C08K. Антифрикционный полимерный композиционный материал // Машков Ю.К., Кропотин О.В., Чемисенко О.В. – 2015, бюл. № 31.
- 3.15. Пат. № 2546161 РФ, МПК C08J 5/00. Способ изготовления изделий из полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и устройство для изготовления изделий // Машков Ю.К., Кропотин О.В., Егорова В.А., Кургузова О.А. – № 2013125074/05 ; заявл. 29.05.2013; опубл. 10.04.2015, бюл. № 10.
- 3.16. *Odegard G.M., Clancy T.C., Gates T.S.* Modeling of the Mechanical Properties of Nanoparticle / Polymer Composites // *Polymer*. – 2005 (46). – N 2. – P. 553–562.
- 3.17. *Кропотин О.В., Машков Ю.К., Кургузова О.А.* Создание полимерного антифрикционного нанокompозита на основе политетрафторэтилена с повышенной износостойкостью // *Ом. науч. вестн.* – 2013. – № 2 (120). – С. 86–90.
- 3.18. *Бартнев Г.М., Френкель С.А.* Физика полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 432 с.
- 3.19. *Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В.* Физика и механика полимеров. – М.: Высш. шк., 1983. – 391 с.
- 3.20. Трибология. Исследования и приложения: опыт США и СНГ // под ред. В.А. Белого, Н.К. Мышкина. – М.: Машиностроение; Нью-Йорк: Аллертон Пресс, 1993. – 454 с.
- 3.21. *Майер Э.А., Дудченко В.К., Поддубняк А.Н., Аркатов О.Л.* Сверхвысокомолекулярный полиэтилен: Новая реальность отечественной промышленности полиолефинов // *Пластические массы*. – 2003. – № 8. – С. 3–5.
- 3.22. *Stein H.L.* Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // *Engineered Materials Handbook*. – 1999. – Vol. 2: Engineering Plastics.
- 3.23. *Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V.* Carbon Nanofibre-Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene for Tribological Applications // *J. of Appl. Polymer Sci.* – 2007. – Vol. 104. – P. 4173–4181.
- 3.24. *Wei Z., Zhao Ya-Pu, Ruan S.L., Gao P.* A study of the tribological behavior of carbon-nanotube-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites // *Surface and Interface Analysis*. – 2006. – Vol. 38. – P. 883–886.
- 3.25. *Юдин А.С., Буяев Д.И., Краснов А.П., Сачек Б.Я. и др.* Дисперсные наполнители в трибологических полимерных волокноармированных материалах (поисковое исследование) // *Вопр. материаловедения*. – 2012. – № 4 (72). – P. 231–239.

- 3.26. *Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P., Sonjaitham N., Tchaikina M.V.* Wear-Resistant Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene-Based Nano- and Microcomposites for Implants // *J. of Nanotechn.* – 2012. – Vol. 2012. – Art. ID 729756. – 7 p.
- 3.27. *Краснов А.П., Адериха В.Н., Афоничева О.В., Мить В.А., Тихонов Н.Н., Васильков А.Ю., Саид-Галиев Э.Е., Наумкин А.В., Николаев А.Ю.* О систематизации нанонаполнителей полимерных композитов // *Трение и износ.* – 2010. – Т. 31, № 1. С. 93–108.
- 3.28. *Краснов А.П., Мить В.А., Афоничева О.В., Рашкован И.А., Казаков М.Е.* Трибохимически активные и трибостабильные полимеры и полимерные системы // *Трение и износ.* – 2002. – Т. 23, № 4. С. 397–410.
- 3.29. *Краснов А.П., Виноградова О.В., Баженова В.Б., Грибова И.А., Гуляева Т.А., Неделькин В.И.* Трибохимические процессы в полифениленсульфиде, наполненном дисульфидом молибдена и графитом // *Трение и износ.* – 1996. – Т. 17, № 4. – С. 544–549.
- 3.30. *Buseck P.R., Kovalevski V.V., Cowley J.M.* Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: An X-ray and TEM study // *Carbon.* – 2001. – Vol. 39, N 2. – P. 243–256.
- 3.31. *Панин С.В., Корниенко Л.А., Сонджайтам Н., Иванова Л.Р., Шилько С.В.* Абразивное изнашивание микро- и нанокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Ч. 1: Композиты на основе СВМПЭ, наполненного микрочастицами $AlO(OH)$ и Al_2O_3 // *Трение и износ.* – 2012 (33). – № 4. С. 233–239.
- 3.32. Пат. № 2032711. РФ. Смазка для сухого волочения проволоки / Спицына Г.А., Смирнова А.С., Гусева Л.М., 1995.
- 3.33. Пат. № 2432166. РФ. Композиция комбинированного фармацевтического хондропротектора / Пшеничников В.Г. – 2011.
- 3.34. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
- 3.35. *Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P., Sonjaitham N., Tchaikina M.V.* Wear-Resistant Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene-Based Nano- and Microcomposites for Implants // *J. Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 2012. – Art. ID 729756. – 7 p.
- 3.36. *Panin S.V., Kornienko L.A., Thuc N.X., Ivanova L.R., Shilko S.V.* Role of Micro- and Nanofillers in Abrasive Wear of Composites Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene // *Advanced Materials Res.* – 2014. – Vol. 1040. – P. 148–154. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.148.
- 3.37. *Panin S.V., Kornienko L.A., Poltaranin M.A., Ivanova L.R., Shilko S.V.* The role of micro- and nanofillers in abrasive wear of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // *Int. Journ. of Eng. Sci. and Innovat. Technol.* – 2014. – Vol. 3. – Issue 2, March. – P. 532–544.
- 3.38. *Панин С.В., Панин В.Е., Корниенко Л.А., Пувадин Т. и др.* Модифицирование сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) нанонаполнителями для получения антифрикционных композитов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2011 (54), вып. 7. – С. 102–106.
- 3.39. *Панин С.В., Корниенко Л.А., Сонджайтам Н. и др.* Сравнение износостойкости нано- и микрокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для имплантатов // *Трение и смазка в машинах и механизмах.* – 2012. – № 7. С. 3–9.
- 3.40. *Wyuruch G.* Handbook of fillers. 2nd ed. – Toronto; N.Y., 2000. – 895 p.

- 3.41. Панин С.В., Корниенко Л.А., Ваннасри С., Иванова Л.Р., Шилько С.В. Сравнение эффективности модифицирования СВМПЭ нановолокнами (C, Al₂O₃) и наночастицами (Cu, SiO₂) при получении антифрикционных композитов // Трение и износ. – 2010. – Т. 31, № 6. – С. 685–696.
- 3.42. Briscoe B.J., Sinha S.K. Wear of polymers: Proc. Inst. Mech. Eng. // J. Eng. Tribol. – 2002. – Vol. 216. – P. 401–413.
- 3.43. Zoo V.S., An J.-W., Lim D.-Ph., Lim D.-S. Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of UHMWPE // Tribol. Lett. – 2004. – Vol. 16, N 4. – P. 305–309.
- 3.44. Gong D., Xue Q., Wang H. Physical Models of Adhesive Wear of Polytetrafluoroethylene and its Composites // Wear. – 1991. – Vol. 140. – P. 9–24.
- 3.45. Tanaka K. Effects of Various Fillers on the Friction and Wear of PTFE-Based Composites, in Composite Materials / ed. K. Friedrich. – Elsevier, Amsterdam, 1986. – P. 137–174.
- 3.46. Briscoe B. Wear of Polymers: an Essay on Fundamental Aspects // Tribology Int. – 1981. – Vol. 14. – P. 231–243.
- 3.47. Myshkin N.K., Kovalev A.V. Adhesion and Friction of Polymers of Polymer Tribology / ed.: S.K. Sinha, B.J. Briscoe // Imp. College Press, 2009. – P. 3–32.
- 3.48. Краснов А.П., Мить В.А., Афоничева О.В., Рашкован И.А., Казаков М.Е. Трибохимически активные и трибостабильные полимеры и полимерные системы // Трение и износ. – 2002. – Т. 23, № 4. – С. 397–410.
- 3.49. Панин С.В., Корниенко Л.А., Суан Т.Н., Иванова Л.Р., Корчагин М.А., Шилько С.В., Плескачевский Ю.М. Износостойкость композитов на гибридной матрице СВМПЭ-ПТФЭ: механические и триботехнические свойства матрицы // Трение и износ. – 2015. – Т. 36, № 3. – С. 325–333.
- 3.50. Liu G., Xiang M., Li H. A Study on Sliding Wear of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/polypropylene Blends // Polymer Eng. and Sci. – 2004. – Vol. 44, № 1. – С. 197–208.
- 3.51. Панин С.В., Корниенко Л.А., Суан Т.Н., Иванова Л.Р., Шилько С.В., Плескачевский Ю.М. Механические и триботехнические характеристики нано- и микрокомпозитов на основе полимерной матрицы СВМПЭ-ПТФЭ // Трение и износ. – 2015. – Т. 36, № 6. – С. 652–661.
- 3.52. Панин С.В., Корниенко Л.А., Пирияон С. и др. Антифрикционные нанокompозиты на основе химически модифицированного сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Ч. 3. Сравнение эффективности компатибилизаторов на механические и триботехнические свойства нанокompозитов на основе химически модифицированного СВМПЭ // Трение и износ. – 2012. – Т. 33, № 1. – С. 105–112.
- 3.53. Панин С.В., Корниенко Л.А., Суан Т.Н., Иванова Л.Р., Шилько С.В. Механические и триботехнические свойства полимерных композиций сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с полиамидом (ПА) // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2014. – № 10. – С. 32–40.
- 3.54. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. Химическая модификация и смещение полимеров в экструдере-реакторе // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 1. – 72–87.

Глава 4

- 4.1. Пинчук Л.С., Чернякова Ю.М., Гольдаде В.А. Трибология суставов и проблемы современной ортопедии // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 293–305.
- 4.2. Avilov A.M., Deryga V.A., Popov G.F. Composite Materials Formation for Orthopaedic Implants // Probl. of Atomic Sci. and Technol. – 2004. – N 1. – P. 181–183.

- 4.3. *Fang H.W.* Influence of Biological Lubricant on the Morphology of UHMWPE Wear Particles Generated with Microfabricated Surface Textures // *Materials Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 95 (2/3). – P. 280–288.
- 4.4. *Lee S.M., Choi S.W., Nho Y.Ch., Song H.H.* Modification of Microstructures and Physical Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene by Electron Beam Irradiation // *J. of Appl. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys.* – 2005. – Vol. 43. – P. 3019–3029.
- 4.5. *Elices M.* Structural Biological Materials: Design and Structure: Property Relationships. – N.Y.: Elsevier Sci. & Technol., 2000.
- 4.6. *Kurtz S.M.* The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement. – Elsevier: Academic Press, 2004. – 379 p.
- 4.7. *Slouf M.* Monitoring and Minimization of UHMWPE Wear in Total Joint Replacements // Habilitation thesis. – Praha, 2012.
- 4.8. Handbook of Polymer Reaction Engineering / ed. Th. Meyer, J. Keurentjes. – 2005. – P. 1131.
- 4.9. *Fang L.M., Leng Y., Gao P.* Effect of HA Content on Mechanical Properties of Hot Drawn HA/UHMWPE Nanocomposites for Bone Substitutes // *Key Eng. Materials.* – 2007. Vol. 1. – P. 334–335; Vol. 2. – P. 701–704.
- 4.10. *Fang L.M., Gao P., Leng Y.* High Strength and Bioactive Hydroxyapatite Nanoparticles Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene // *Composites. Part B: Eng.* – 2007. – Vol. 38, N 3. – P. 345–351.
- 4.11. *Kurtz S.M., Muratoglu O.K., Evans M.E., Avram A.* Advances in the Processing, Sterilization and Crosslinking of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene for Total Joint Arthroplasty, *Biomaterials.* – 1999. – N 20. – P. 1659–1688.
- 4.12. *Краснов А.П., Токарев Н.В., Попов В.К.* Трение и свойства СВМПЭ, обработанного сверхкритическим диоксидом углерода // *Трение и износ.* – 2003. – Т. 24, № 4. – С. 429–435.
- 4.13. *Singh M.K.* Hydroxyapatite Modified with Carbon-Nanotube-Reinforced Poly(Methylmethacrylate): A Nanocomposite Material for Biomedical Applications // *Advanced Functional Materials.* – 2008. – Vol. 18, N 5. – P. 694–700.
- 4.14. *Panin S., Kornienko L., Sonjaitham N., Tchaikina M., Sergeev V., Ivanova L., Shil'ko S.* Wear Resistant Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Based Nano- and Microcomposites for Implants // *J. of Nanotechnology.* – 2012. – N 1. Sp. Issue Nanocomposites. Art. ID 729756. 7 p.
- 4.15. *Wyrych G.* Handbook of Fillers. 2nd ed. – Toronto, New York, 2000. – 895 p.
- 4.16. *Myshkin N.K., Kovalev A.V.* Adhesion and Friction of Polymers. *Polymer Tribology* / ed. by S.K. Sinha, B.J. Briscoe. – L.: Imperial College Press, 2009. – P. 3–32.
- 4.17. *Панин С.В., Корниенко Л.А., Нгуен Суан Т. и др.* Износостойкость композитов на гибридной матрице СВМПЭ–ПТФЭ: механические и триботехнические свойства матрицы // *Трение и износ.* – 2015. – Т. 36, № 3. – С. 244–251.
- 4.18. *Shil'ko S.V., Ermakov S.F.* The Role of Liquid Phase and Porous Structure of Cartilage in Formation of Biomechanical Properties of Joints. Part 1 // *Russian Journ. of Biomechanics.* – 2008. – Vol. 12, N 2. – P. 31–39.
- 4.19. *Cavaliere R.* Suture materials. Properties and Uses // *J. Amer. Podiatry Assoc.* – 1983. – Vol. 4. – P. 57–64.
- 4.20. *Chu C.C.* Mechanical Properties of Suture Materials: an Important Characterization // *J. Annals of Surgery.* – 1983. – Vol. 193, N 3. – P. 365–370.
- 4.21. *Бурсина Н.В., Винокурова Т.И., Гаврилюк Н.Н.* Критерии, методы оценки свойств и технология получения шовных материалов. – Киев: Изд-во ИПМ, 1987.

- 4.22. Буянов В.М., Егиев В.Н., Удотов О.А. Хирургический шов. – М.: Рапид-Принт, 1993. – 103 с.
- 4.23. Шилько С.В., Гракович П.Н., Хиженок В.Ф., Паркалов С.В. Биомеханические свойства хирургических нитей с функциональным покрытием // Рос. журн. биомех. – 2003. – Т. 7, № 2. – С. 85–91.
- 4.24. Винокурова Т.И., Кирюхин С.М., Федорова Е.Ф. Выбор метода оценки жесткости хирургических нитей // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1997. – Т. 236, № 2. – С. 6–9.
- 4.25. Сандаков П.Я., Егиев В.Н., Тепликов А.В., Шадрин В.В. Оценка «пилящего» эффекта шовных материалов, используемых в абдоминальной хирургии // Современные подходы к разработке эффективных перевязочных средств, шовных материалов и полимерных имплантатов: материалы 3-й Междунар. конф. – М., 1998. – С. 164–165.
- 4.26. Шадрин В.В., Тепликов А.В. Манипуляционные характеристики хирургических нитей // Рос. журн. биомех. – 2001. – Т. 5, № 3. – С. 41–50.
- 4.27. Семенов Г.М., Петришин В.Л., Ковшова М.В. Хирургический шов. – СПб.: Питер, 2002. – 256 с.
- 4.28. Nayfeh A.H. Thermomechanically Induced Interfacial Stresses in Fibrous Composites // Fibre Sci. Techn. – 1997. – N 10. – P. 195–209.
- 4.29. Dutchk V., Pisanova E., Zandarov S., Lauke B. «Fundamental» and «Practical» Adhesion in Polymer/Fiber Systems // Mech. of Comp. Materials. – 1998. – Vol. 34, N 4. – P. 431–446.
- 4.30. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982. – 334 с.
- 4.31. Старовойтов Э.И. Основы теории упругости, пластичности и вязкоупругости. – Гомель: БелГУТ, 2001. – 344 с.
- 4.32. Шилько С.В., Черноус Д.А., Анфиногенов С.Б., Курек М.Ф. Механические и фрикционные свойства биоэластомеров. Ч. 1: Описание релаксационных зависимостей кожи человека при растяжении // Рос. журн. биомех. – 2008. – Т. 12, № 3. – С. 44–51.
- 4.33. Anderson I.A. et al. Multi-Functional Dielectric Elastomer Artificial Muscles for Soft and Smart Machines // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 041101.
- 4.34. Mirfakhrai T., Oh J.Y., Kozlov M., Baughman R.H. Carbon Nanotube Yarn Actuators: an Electrochemical Impedance Model // J. of the Electrochemical Soc. – 2009. – P. 156.
- 4.35. Hill A.V. First and Last Experiments in Muscle Mechanics. – Cambridge, 1970. – 140 p.
- 4.36. Регирер С.А., Усик П.И., Чернова И.В. Математическое описание свойств мышечной ткани // Механика полимеров. – 1975. – № 4. – С. 579–584.
- 4.37. Chernous D.A., Shilko S.V. Modelling of Contractive Activity of the Muscle Tissue // Rus. Journ. Biomech. – 2006. – Vol. 10, N 3. – P. 51–60.
- 4.38. Wong A.Y.K. Mechanics of Cardiac Muscle, Based on Huxley's Model: Mathematical Simulation of Isometric Contraction // J. Biomech. – 1971. – Vol. 4, N 6. – P. 529–540.
- 4.39. Deguchi Sh., Ohashi T., Sato M. Tensile Properties of Single Stress Fibers Isolated from Cultured Vascular Smooth Muscle Cells // J. Biomech. – 2006. – Vol. 39, N 14. – P. 2603–2610.
- 4.40. Лавендел Э.Э., Мачабели Л.И., Тупанс И.О. Моделирование процесса сокращения сердечной мышцы // Механика композитных материалов. – 1981. – № 6. – С. 1088–1092.

- 4.41. *Davisa J., Kaufman K.R., Lieber R.L.* Correlation between Active and Passive Isometric Force and Intramuscular Pressure in the Isolated Rabbit Tibialis Anterior Muscle // *J. Biomech.* – 2003. – Vol. 36, N 4. – P. 505–512.
- 4.42. *Ferry J.D.* Viscoelastic properties of polymers. – N.Y.; L., 1961. – 530 p.
- 4.43. Скелетная мышца: Структурно-функциональные аспекты адаптации / М.Д. Шмерлинг, Е.Е. Филошина, И.И. Бузуева и др. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 121 с.
- 4.44. *Lee Eun-J., Joumaa V., Herzog W.* New Insights into the Passive Force Enhancement in Skeletal Muscles // *J. Biomech.* – 2007. – Vol. 40, N 2. – P. 719–727.
- 4.45. *Komi P.V.* Stretch-Shortening Cycle: A Powerful Model to Study Normal and Fatigued Muscle // *J. Biomech.* – 2000. – Vol. 33, N 8. – P. 1197–1206.
- 4.46. *Timanin E.M., Eremin E.V.* Mechanical Impedance of Biological Soft Tissues: Possible Models // *Rus. Journ. Biomech.* – 1999. – Vol. 3, N 4. – P. 78–86.
- 4.47. *Rassier D.E., Herzog W., Wakeling J., Syme D.A.* Stretch-Induced, Steady-State Force Enhancement in Single Skeletal Muscle Fibers Exceeds the Isometric Force at Optimum Fiber Length // *J. Biomech.* – 2003. – Vol. 36, N 9. – P. 1309–1316.
- 4.48. *Shil'ko S., Chernous D., Basinyuk V.* Mesomechanical Model and Analysis of an Artificial Muscle Functioning: Role of Poisson's Ratio // *Smart Materials and Structures.* – 2016. – N 5. – P. 054013 (9 p).
- 4.49. *Shea J.* Diskussionsbemerkung: Symposium on stapes mobilization // *Laryngoscope.* – 1956. – N 66. – P. 775–777.
- 4.50. *Schuknecht H.F.* Stapedotomy and Graft-Prosthesis Operation // *Acta Otolaryng.* (Stockh). – 1960. – N 51. – P. 241–243.
- 4.51. *Guilford F.* Panel on Techniques and Results of Stapes Surgery // *Arch Otolaryng.* – 1963. – N 78. – P. 546–573.
- 4.52. *Robinson M.* Stapes Prosthesis: Stainless Steel vs. Teflon // *Laryngoscope.* – 1974. – N 84. – P. 1982–1995.
- 4.53. *Преображенский Н.А., Патакина О.К.* Стапедэктомия и стапедотомия при отосклерозе. – М.: Медицина, 1973. – 272 с.
- 4.54. *Косяков С.Я., Пахилина Е.В., Федосеев В.И.* Отдаленные результаты поршневой стапедопластики с применением тефлоновых и титановых протезов // *Кремлевская медицина. Клинический вестн.* – 2008. – № 1. – С. 19–21.
- 4.55. *Мельников М.Н.* Оценка эффективности применения имплантов при стапедопластике // *Вестн. оториноларингологии.* – 2007. – № 6.
- 4.56. Пат. DE № 3211211 A61F2/18; A61L27/30. Оpubл. 1983.
- 4.57. *Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф. и др.* Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике // *Рос. хим. журн.* – 2008. – Т. 52, № 3. – С. 30–44.
- 4.58. *Копова Е.М., Хатинов С.А.* Ползучесть радиационно-модифицированного фторопласта-4 // *Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2007): тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. Гомель, 16–19 июля 2007 г.* – Гомель, 2007. – С. 146.
- 4.59. Пат. РБ № 17759 A61F2/18; A61L27/30. Протез для стапедопластики. Оpubл. 2013.
- 4.60. *Кузьмина Н.Б., Дрогайцев А.Д.* Формирование потока крови в полости левого желудочка // *Физиология кровообращения. Физиология сердца.* Л., 1980. – С. 212–214.
- 4.61. *Бураковский В.И., Бокерия Л.А.* Сердечно-сосудистая хирургия. – М.: Медицина, 1989. – 752 с.

- 4.62. *Файтенков В.Н.* Биомеханика сердца. – М.: Медицина, 1990. – 160 с.
- 4.63. *Багаев С.Н., Захаров В.Н., Орлов В.А.* О необходимости винтового движения крови // Рос. журн. биомех. – 2002. – Т. 6, № 4. – С. 30–51.
- 4.64. А.с. СССР № 1230595 А61 Р 2/24. Протез клапана сердца. Оpubл. 1986.
- 4.65. А.с. СССР № 1475649 АF1 2/24. Протез клапана сердца. Оpubл. 1989.
- 4.66. А.с. СССР № 1637785 А61Р2/24. Протез клапана сердца. Оpubл. 1991.
- 4.67. Пат. США № 5197980 А61F 002/24 Протез клапана сердца. Оpubл. 1993.
- 4.68. Пат. РФ № 2093109 А61F2/24. Протез клапана сердца. Оpubл. 1997.
- 4.69. Пат. РФ № 2279865 А61 F2/24 Искусственный клапан сердца. Оpubл. 2006.
- 4.70. Пат. РФ № 12974 А61 F2/24 Искусственный клапан сердца. Оpubл. 2010.
- 4.71. Пат. РФ № 2120256 А61F2/24. Способ испытания искусственных клапанов сердца. Оpubл. 1998.
- 4.72. *Fradet G.J., Jamieson W.R.E., Abel J.G., Lichtenstein S.V., Miyagishima R.T., Ling H., Tyers G.F.O.* Clinical Performance of Biological and Mechanical Prostheses // The Annals of Thoracic Surgery. – 1995. – Vol. 60, Suppl. 2. – P. 453–458.
- 4.73. *Островский Ю.П.* Хирургия сердца. – М.: Мед. лит., 2007. – 576 с.
- 4.74. Functional Polymeric Coatings – from Polymer Synthesis to Heart Valve Implants to Endotracheal Tubes / R. Toomey [et al.] // Eur. Cells and Materials. – 2003. – Vol. 6. – P. 24.
- 4.75. *Aguirre A.F., Oliva M., Schoepfoerster R.T., Kasyanov V.A.* Static and Dynamic Mechanical Testing of a Polymer with Potential Use as Heart Valve Material // Summer Bioeng. Conf. Florida, June 25–29, 2003. – Florida, 2003. – P. 1039–1040.
- 4.76. *Хиженок В.Ф., Шилько С.В.* Деформационно-прочностные характеристики полимерного протеза клапана сердца // Рос. журн. биомех. – 2006. – Т. 10, № 4. – С. 47–55.
- 4.77. *Шилько С.В., Туманов Э.В.* Определение механических характеристик биотканей сердца и сосудов *in vivo* // Shell and Membrane Theories in Mechanics and Biology: Proc. of the Int. Sci. Conf. Minsk, 2013, Sept. 16–20. – Minsk, 2013. – P. 203–205.
- 4.78. *Goldade V., Shil'ko S., Neverov A.* Smart Materials Taxonomy / CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. – 277 p.
- 4.79. *Pleskachevsky Yu.M., Shilko S.V., Stelmakh S.V.* Evolution and Structural Levels of Materials: Adaptive Composites // J. of Wave-Material Interaction. – 1999. – Vol. 14, N 1/2. – P. 49–58.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И КОНСТРУИРОВАНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	7
1.1. Компьютерное моделирование и конструирование. Многоуровневые модели. Общий подход к определению эффективных физико-механических характеристик материалов	–
1.2. Определение эффективных деформационно-прочностных характеристик наполненных полимеров	9
1.3. Определение эффективных теплофизических характеристик наполненных полимеров	21
1.4. Определение эффективных электрофизических характеристик наполненных полимеров	44
1.6. Оценки надежности конструкций по критериям прочности и жесткости	66
Глава 2. ДЕФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАКРО- И МИКРОМЕХАНИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ	86
2.1. Определение вязкоупругих характеристик по модели Прони (ПТФЭ и композиты на его основе)	–
2.2. Определение термовязкоупругих характеристик матричных полимеров (ПЭТФ, ПТФЭ).....	92
2.3. Определение упругопластических характеристик по модели линейного изотропного упрочнения (ПТФЭ-композиты)	99
2.4. Описание геометрически нелинейного деформирования матричных полимеров и эластомеров	106
2.5. Описание геометрически нелинейного деформирования матричных полимеров и эластомеров	110
2.6. Четырехфазная модель дисперсно-наполненных композитов, содержащих межфазный слой	117
2.7. Микромеханическая модель и анализ деформирования композитов, наполненных короткими волокнами	127
2.8. Описание физически нелинейного деформирования дисперсно- наполненных композитов	140
2.9. Модификация модели Такаянаги дисперсно-наполненных композитов	145
Глава 3. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	158
3.1. Структура и свойства политетрафторэтилена	–
3.2. Композиты на основе политетрафторэтилена	159

3.3. Твердосмазочные полимерные композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена	180
3.4. Экструдруемые высокотехнологичные композиты на основе структурно-модифицированных матриц СВМПЭ, получаемых введением привитых сополимеров	232
Глава 4. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ	246
4.1. Полимерные материалы медицинского назначения	–
4.2. Биосовместимые композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена	247
4.3. Биосовместимые композиты в виде одномерных имплантатов	261
4.4. Биосовместимые композиты в виде полимерных мышц	270
4.5. Протез для стапедопластики	277
4.6. Протез клапана сердца с антифрикционным элементом на основе ПТФЭ	283
4.7. Протез клапана сердца с эластичными замыкательными элементами из полимерных композитов	288
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	293
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	294
Глава 1	–
Глава 2	297
Глава 3	301
Глава 4	304

Научное издание

**Дисперсно-наполненные полимерные композиты
технического и медицинского назначения**

Редактор *Ф. Х. Сагалаева*
Художественный редактор *О. М. Вараксина*
Художник *В. Ю. Антонов*
Технический редактор *С. Ю. Бадалян*

Подписано в печать 31.08.2017. Усл. печ. л. 25,2. Уч.-изд. л. 27,2.
Формат 70×100 1/16. Тираж 300 экз. Заказ № 141.

Издательство СО РАН
630090, Новосибирск, Морской просп., 2
E-mail: psb@sibran.ru
Тел. (383) 330-80-50
Отпечатано в Издательстве СО РАН
Интернет-магазин Издательства СО РАН
www.sibran.ru