

МАТЕМАТИКА

УДК 539.3

Описание вязкоупругих свойств низко- и высоконаполненных эластомерных нанокompозитов**В. Д. Кислицын^{1,2}, К. А. Мохирева²**¹Пермский государственный национальный исследовательский университет; г. Пермь, Россия
kislitsynvd@mail.ru; 0000-0003-4637-0261, ABD-1289-2021²Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук; г. Пермь, Россия
lyadovaka@icmm.ru; 0000-0003-3135-2538, J-4552-2018, 882444

Найдено аналитическое решение изменения диссипативной (неупругой) части тензора напряжений при постоянной скорости одноосного нагружения материала в рамках новой термодинамической модели поведения вязкоупругих материалов. Были проведены одноосные испытания с вложенными циклами нагружения для образцов низко- и высоконаполненных эластомерных нанокompозитов с разными наполнителями. На каждом участке нагрузки и разгрузки задавались временные выдержки, позволяющие фиксировать проходящие в материале релаксационные процессы, что дает возможность экспериментально находить равновесную кривую деформирования. Полученную равновесную кривую можно описать с помощью упругого потенциала. Определив равновесную (упругую) и найдя диссипативную (неупругую) части тензора напряжений, нами с высокой точностью был описан вязкоупругий отклик рассмотренных эластомерных материалов. Приведены графики теоретической и экспериментальной кривых деформирования образцов эластомерных нанокompозитов. Данная статья является расширенной версией работы, представленной на конференции "Математика и междисциплинарные исследования 2021" [1].

Ключевые слова: вязкоупругие свойства; конечные деформации; эластомерные нанокompозиты

Поступила в редакцию 25.10.2021, принята к опубликованию 12.11.2021

Numerical description of the viscoelastic properties of low- and high-filled elastomeric nanocomposites**V. D. Kislitsyn^{1,2}, K. A. Mokhireva²**¹Perm State University; Perm, Russia
kislitsynvd@mail.ru; 0000-0003-4637-0261, ABD-1289-2021²Institute of Continuous Media Mechanics of the Ural branch of the Russian Academy of Science; Perm, Russia
lyadovaka@icmm.ru; 0000-0003-3135-2538, J-4552-2018, 882444

In this work, an analytical solution for the change in the dissipative (inelastic) part of the stress tensor at a constant rate of uniaxial loading of the material was obtained within the framework of a new thermodynamic model of the behavior of viscoelastic materials. Uniaxial experiments with nested loading cycles were performed on samples of low- and high-filled elastomeric nanocomposites with different fillers. At the end of each loading and unloading step, time delays were specified to observe the relaxation processes in the material and to experimentally find the equilibrium deformation curve. The obtained equilibrium

curve can be described using the elastic potential. Having determined the equilibrium (elastic) and finding the dissipative (inelastic) parts of the stress tensor, we have described the viscoelastic response of the considered elastomeric materials with high accuracy. The graphs of theoretical and experimental curves of deformation of samples of elastomeric nanocomposites are presented. This paper is an expanded version of the work presented at the conference "Mathematics and Interdisciplinary Research 2021" [1].

Keywords: viscoelastic properties, finite deformations, elastomeric nanocomposites

Received 25.10.2021, accepted 12.11.2021

DOI: 10.17072/1993-0550-2021-4-19-24

Введение

Свойства вязкоупругих материалов определяются упругим (равновесным) откликом среды и временными (неравновесными) процессами, проходящими в них. Кроме того, в сложный характер поведения эластомерных материалов вносят вклад остаточные деформации, гистерезисные потери и размягчение Маллинза после первого цикла нагружения. Известно, что степень проявления данных явлений зависит не только от скорости приложения нагрузки, но и от структуры материала, а также от величины заданных деформаций среды. Исторически выделяют два подхода для описания поведения эластомерных материалов – на основе термодинамики сплошных сред [2-5] и на основе идей микромеханики [6, 7]. В полимерах свойства во многом определяются их строением, но идеи рассматривать материал как сплошную среду находят существенно больший отклик, благодаря простоте построения моделей и универсальности их применения.

Рассмотрение случая одноосного растяжения с постоянной скоростью

В работе [8] была описана новая термодинамическая модель поведения вязкоупругих материалов в условиях конечных деформаций, в рамках которой тензор напряжений Коши представляется виде суммы равновесного и диссипативного слагаемых:

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_{eq} + \mathbf{T}_{dis}.$$

Также в работе [8] получено уравнение эволюции тензора \mathbf{A} , отвечающего за неупругие (зависящие от скоростей деформаций) растяжения среды:

$$\dot{\mathbf{A}} + \frac{1}{\tau} \mathbf{A} = b \dot{\mathbf{U}}, \quad (1)$$

где b и $1/\tau$ – неотрицательные функции параметров состояния среды; $\dot{\mathbf{U}}$ – тензор скоростей растяжений среды.

Рассмотрим уравнение эволюции (1) в случае одноосного нагружения материала с

постоянной скоростью. В момент времени t_* переменные величины принимают значения λ_* и a_i^* ($i = 1, 2, 3$). На интервале времени от t_* до t кратности удлинений меняются следующим образом: $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\lambda}$, где $\lambda = \lambda_* + \dot{\lambda} \Delta t$, $\dot{\lambda} = const$, $\Delta t = t - t_*$. Также имеем: $\Delta t = \frac{1}{\dot{\lambda}}(\lambda - \lambda_*)$, $\dot{a}_i = \frac{\partial a_i}{\partial \lambda} \dot{\lambda}$.

Рассмотрим случай $i = 1$. Необходимо найти решение уравнения

$$\dot{a}_1 + \frac{1}{\tau} a_1 = b \dot{\lambda} \Leftrightarrow \frac{\partial a_1}{\partial \lambda} + \frac{1}{\tau \dot{\lambda}} a_1 = b \quad (2)$$

при условии $a_1 = a_1^*$ при $\lambda = \lambda_*$.

Общее решение уравнения (2) имеет вид

$$a_1(\lambda) = C \exp \left[-\frac{1}{\dot{\lambda} \tau} \lambda \right] + b \dot{\lambda} \tau,$$

где C – произвольная постоянная.

Решение с учетом условия $a_1 = a_1^*$ при $\lambda = \lambda_*$ принимает вид

$$a_1(\lambda) = (a_1^* - b \dot{\lambda} \tau) \exp \left[\frac{1}{\dot{\lambda} \tau} (\lambda_* - \lambda) \right] + b \dot{\lambda} \tau. \quad (3)$$

Отметим, что $a_1(\lambda) \rightarrow b \dot{\lambda} \tau$ при $\lambda \rightarrow +\infty$.

Формула (3) при условии $\dot{\lambda} = 0$ принимает вид

$$a_1(\lambda) = a_1^* \exp \left[-\frac{1}{\tau} \Delta t \right],$$

откуда видно, что величину τ можно трактовать как время релаксации материала.

Теперь рассмотрим случай $i = 2, i = 3$. Необходимо найти решение уравнения

$$\begin{aligned} \dot{a}_{2,3} + \frac{1}{\tau} a_{2,3} &= -\frac{b \dot{\lambda}}{2 \lambda^{\frac{3}{2}}} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \frac{\partial a_{2,3}}{\partial \lambda} \dot{\lambda} + \frac{1}{\tau} a_{2,3} &= -\frac{b \dot{\lambda}}{2 \lambda^{\frac{3}{2}}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Найдем решение уравнения (4) в виде

$$\begin{aligned} a_{2,3}(\lambda) &= a_{2,3}^* \exp \left[-\frac{1}{\dot{\lambda} \tau} (\lambda - \lambda_*) \right] + \\ &+ \exp \left[-\frac{1}{\dot{\lambda} \tau} \lambda \right] \psi(\lambda) \end{aligned}$$

при условии $\psi(\lambda_*) = 0$.

Тогда уравнение (4) принимает вид

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{1}{\dot{\lambda}\tau}\lambda\right]\frac{\partial\psi(\lambda)}{\partial\lambda}\dot{\lambda} &= -\frac{b\dot{\lambda}}{2\dot{\lambda}^{\frac{3}{2}}}\Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow\frac{\partial\psi(\lambda)}{\partial\lambda} &= -\frac{b}{2\dot{\lambda}^{\frac{3}{2}}}\exp\left[\frac{1}{\dot{\lambda}\tau}\lambda\right]\Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow\psi(\lambda) &= -\frac{b}{2}\int_{\lambda_*}^{\lambda}\frac{1}{\xi^{\frac{3}{2}}}\exp\left[\frac{1}{\dot{\lambda}\tau}\xi\right]d\xi. \end{aligned} \quad (5)$$

Рассмотрим отдельно интеграл в выражении для $\psi(\lambda)$:

$$\begin{aligned} &\int_{\lambda_*}^{\lambda}\frac{1}{\xi^{\frac{3}{2}}}\exp\left[\frac{1}{\dot{\lambda}\tau}\xi\right]d\xi = \\ &= \left[\begin{matrix} \xi/\dot{\lambda}\tau = u \\ \xi = u\dot{\lambda}\tau \\ d\xi = \dot{\lambda}\tau du \end{matrix}\right] = \frac{1}{\sqrt{\dot{\lambda}\tau}}\int_{\lambda_*/\dot{\lambda}\tau}^{\lambda/\dot{\lambda}\tau}\frac{e^u}{u^{\frac{3}{2}}}du = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\dot{\lambda}\tau}}\left(\int_{\frac{\lambda_*}{\dot{\lambda}\tau}}^{+\infty}\frac{e^u}{u^{\frac{3}{2}}}du - \int_{\frac{\lambda}{\dot{\lambda}\tau}}^{+\infty}\frac{e^u}{u^{\frac{3}{2}}}du\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\dot{\lambda}\tau}}\left(\frac{E_{3/2}(-\lambda_*/\dot{\lambda}\tau)}{(\lambda_*/\dot{\lambda}\tau)^{1/2}} - \frac{E_{3/2}(-\lambda/\dot{\lambda}\tau)}{(\lambda/\dot{\lambda}\tau)^{1/2}}\right) = \\ &= \frac{E_{3/2}(-\lambda_*/\dot{\lambda}\tau)}{\sqrt{\lambda_*}} - \frac{E_{3/2}(-\lambda/\dot{\lambda}\tau)}{\sqrt{\lambda}}, \end{aligned}$$

где $E_n(z) = \int_1^{+\infty}\frac{e^{-zt}}{t^n}dt$ – интегральная экспонента порядка n .

В итоге, для случая $i = 2$ и $i = 3$ получаем решение:

$$\begin{aligned} a_{2,3}(\lambda) &= a_{2,3}^*\exp\left[-\frac{1}{\dot{\lambda}\tau}(\lambda - \lambda_*)\right] - \\ &\quad - \frac{b}{2}\exp\left[-\frac{1}{\dot{\lambda}\tau}\lambda\right] \cdot \\ &\quad \cdot \left(\frac{E_{3/2}(-\lambda_*/\dot{\lambda}\tau)}{\sqrt{\lambda_*}} - \frac{E_{3/2}(-\lambda/\dot{\lambda}\tau)}{\sqrt{\lambda}}\right). \end{aligned}$$

Отметим, что $a_{2,3}(\lambda) \rightarrow 0$ при $\lambda \rightarrow +\infty$.

Сравнение теоретических и экспериментальных кривых нагружения

Для проведения сравнения теоретических результатов, полученных в рамках новой термодинамической модели, с экспериментальными данными были проведены одноосные испытания с вложенными циклами нагружения для образцов низко- и высоконаполненных эластомерных нанокомпозитов с

разными наполнителями. Ранее данный вид механических испытаний использовался для анализа механических свойств полиуретановых материалов [9].

Сущность эксперимента: образец сначала растягивают до максимальной заданной деформации, выдерживают при этой деформации заданное время, сжимают до исходного ненагруженного состояния, выдерживают заданное время, затем циклически деформируют с выдержкой во времени на каждой ступени деформации при растяжении и сжатии, при этом деформация на каждом цикле растяжения задается меньшей, чем на предыдущем цикле, а деформация на каждом цикле разгрузки задается большей, чем на предыдущем цикле. Более подробно предложенная программа испытаний рассмотрена в [5, 9, 10].

В табл. 1 и 2 указана информация об алгоритме деформирования образцов.

Таблица 1. Информация об алгоритме деформирования образца с 7 массовыми частями наполнителя в одноосном испытании с вложенными циклами

	Предельное значение кратности удлинения	Скорость деформирования	Продолжительность остановки захватов в конце цикла
1. Нагружение образца	max $\lambda = 2$	$\dot{\lambda} = 1$ мин ⁻¹	20 мин
Разгрузка	min $\lambda = 1$	$\dot{\lambda} = -1$ мин ⁻¹	20 мин
2. Нагружение образца	max $\lambda = 2$	$\dot{\lambda} = 1$ мин ⁻¹	10 мин
Разгрузка	min $\lambda = 1.2$	$\dot{\lambda} = -0.5$ мин ⁻¹	10 мин
3. Нагружение образца	max $\lambda = 1.9$	$\dot{\lambda} = 0.5$ мин ⁻¹	10 мин
Разгрузка	min $\lambda = 1.3$	$\dot{\lambda} = -0.2$ мин ⁻¹	10 мин
4. Нагружение образца	max $\lambda = 1.8$	$\dot{\lambda} = 0.2$ мин ⁻¹	10 мин
Разгрузка	min $\lambda = 1.4$	$\dot{\lambda} = -0.05$ мин ⁻¹	10 мин
5. Нагружение образца	max $\lambda = 1.7$	$\dot{\lambda} = 0.05$ мин ⁻¹	10 мин
Разгрузка	min $\lambda = 1.5$	$\dot{\lambda} = -0.05$ мин ⁻¹	10 мин
6. Нагружение образца	max $\lambda = 1.6$	$\dot{\lambda} = 0.05$ мин ⁻¹	10 мин
Разгрузка	min $\lambda = 1$	$\dot{\lambda} = -0.05$ мин ⁻¹	Завершение эксперимента

Таблица 2. Информация об алгоритме деформирования образца с 50 массовыми частями наполнителя в одноосном испытании с вложенными циклами

	Предельное значение кратности удлинения	Скорость деформирования	Продолжительность остановки захватов в конце цикла
1. Нагружение образца	$\max \lambda = 2$	$\dot{\lambda} = 4 \text{ мин}^{-1}$	20 мин
Разгрузка	$\min \lambda = 1.1$	$\dot{\lambda} = -4 \text{ мин}^{-1}$	20 мин
2. Нагружение образца	$\max \lambda = 1.9$	$\dot{\lambda} = 4 \text{ мин}^{-1}$	10 мин
Разгрузка	$\min \lambda = 1.2$	$\dot{\lambda} = -4 \text{ мин}^{-1}$	10 мин
3. Нагружение образца	$\max \lambda = 1.8$	$\dot{\lambda} = 1 \text{ мин}^{-1}$	10 мин
Разгрузка	$\min \lambda = 1.3$	$\dot{\lambda} = -1 \text{ мин}^{-1}$	10 мин
4. Нагружение образца	$\max \lambda = 1.7$	$\dot{\lambda} = 0.25 \text{ мин}^{-1}$	10 мин
Разгрузка	$\min \lambda = 1.4$	$\dot{\lambda} = -0.25 \text{ мин}^{-1}$	Завершение эксперимента

Для расчета равновесной части тензора напряжений Коши использовался потенциал упругой энергии, описанный в работах [9, 10]:

$$\omega = \alpha C \ln(I_1) + C \ln\left(1 - \frac{I_1}{I_*}\right) + const,$$

где $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$; α, C, I_* – материальные константы.

При этом считается, что материал несжимаем: $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$.

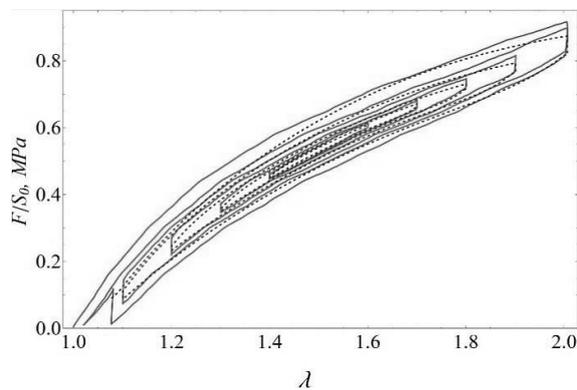


Рис. 1. График экспериментальных данных (сплошная линия) и теоретической кривой (пунктирная линия) для нанокompозита с 7 массовыми частями наполнителя (детонационные наноалмазы)

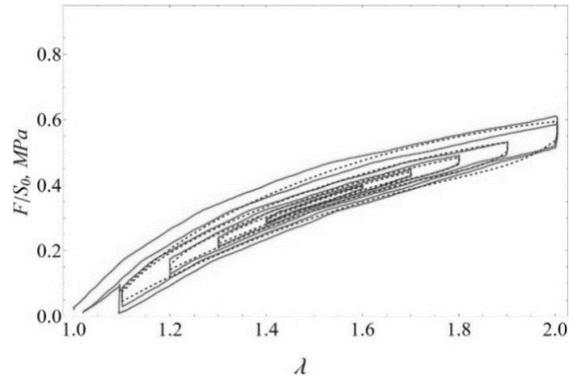


Рис. 2. График экспериментальных данных (сплошная линия) и теоретической кривой (пунктирная линия) для нанокompозита с 7 массовыми частями наполнителя (графен)

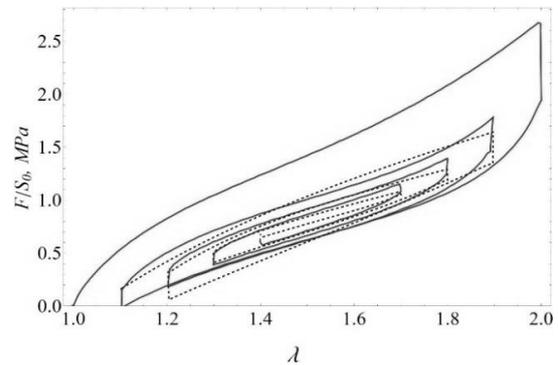


Рис. 3. График экспериментальных данных (сплошная линия) и теоретической кривой (пунктирная линия) для нанокompозита с 50 массовыми частями наполнителя (графен)

При такой форме записи упругого потенциала равновесная часть напряжений принимает вид:

$$\sigma_1^{eq} = 2C\lambda \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \left(\frac{\alpha\lambda}{\lambda^3 + 2} - \frac{I_*\lambda}{\lambda^3 + 2 - I_*\lambda}\right).$$

В соответствии с формулой (3) диссипативная часть напряжений имеет вид:

$$\sigma_1^{dis} = (\sigma_*^{dis} - b\lambda\tau) \exp\left[-\frac{1}{\lambda\tau}(\lambda - \lambda_*)\right] + b\lambda\tau.$$

В итоге единственная ненулевая компонента напряжений σ_1 , соответствующая истинным напряжениям в образце, определяется суммой найденных равновесной и диссипативной частей:

$$\sigma_1 = \sigma_1^{eq} + \sigma_1^{dis}.$$

На рис. 1–3 представлены результаты расчетов, полученные согласно предложенной модели. Рассмотренные материалы представляли собой нанокompозиты на основе бутадии-

ен-стирольной матрицы с 7 или 50 массовыми частями наполнителя (детонационные наноалмазы или графеновые пластины). Обозначения на рисунках: F – действующая сила, S_0 – начальное сечение образца.

Отметим, что при построении теоретической кривой не рассматривался первый цикл нагружения. Анализ характера поведения композитов проводился на втором и последующих циклах, то есть были построены кривые вязкоупругих свойств уже размягченных материалов.

В дальнейшем планируется учесть эффект размягчения Маллинза в расчетах.

Уникальность предложенной модели заключается в найденном аналитическом решении для диссипативной части тензора напряжений в случае одноосного нагружения при постоянной скорости деформирования. И в отличие от других вязкоупругих моделей это дает возможность с легкостью анализировать получаемые экспериментальные данные.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №. 19-08-00725) и в рамках государственной темы (рег. номер АААА-А20-120022590044-7).

Список литературы

1. Кислицын В.Д., Мохирева К.А. Описание вязкоупругих свойств эластомерного материала в случае одноосного растяжения с постоянной скоростью: материалы Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых с междунар. участием "Математика и междисциплинарные исследования". 2021. С. 59–63.
2. Reese S., Govindjee S. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects // International Journal of Solids and Structures. 1998. Vol. 35 (26/27). P. 3455–3482.
3. Amin A. F. M. S., Lion A., Sekita S., Okui Y. Nonlinear dependence of viscosity in modeling the rate-dependent response of natural and high damping rubbers in compression and shear: Experimental identification and numerical verification // International Journal of Plasticity. 2006. Vol. 22 (9). P. 1610–1657.
4. Petiteau J.-C., Verron E., Othman R., Sourne H., Sigrist J.-F., Barras G. Large strain rate-dependent response of elastomers at different strain rates: Convolution integral vs. internal variable formulations // Mechanics of Time-Dependent Materials. 2013. Vol. 17 (3). P. 349–367.

5. Кислицын В.Д., Мохирева К.А., Шадрин В.В., Свистков А.Л. Исследование и моделирование вязкоупругого поведения эластомерных нанокомпозитов // Вестник ПНИПУ. Механика. 2021. № 2. С. 76–87.
6. Reese S. A micromechanically motivated material model for the thermoviscoelastic material behaviour of rubber-like polymers // International Journal of Plasticity. 2003. Vol. 19 (7). P. 909–940.
7. Linder. C., Tkachuk M., Miehe C. A micromechanically motivated diffusion-based transient network model and its incorporation into finite rubber viscoelasticity // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2011. Vol. 59 (10). P. 2134–2156.
8. Кислицын В.Д., Свистков А.Л., Мохирева К.А., Шадрин В.В. Описание поведения вязкоупругих материалов в рамках новой термодинамической модели // Математическое моделирование в естественных науках: тезисы XXX всероссийской школы-конференции. 2021 [в печати].
9. Кислицын В.Д., Шадрин В.В., Осоргина И.В., Свистков А.Л. Анализ механических свойств полиуретановых материалов, изготовленных по растворной и литьевой технологиям // Вестник Пермского университета. Физика. 2020. № 1. С. 17–25.
10. Mokhireva K.A., Svistkov A.L. A new approach to describe the elastic behavior of filled rubber-like materials under complex uniaxial loading // International Journal of Plasticity. 2020. Vol. 202. P. 816–821.

References

1. Kislitsyn V.D., Mokhireva K.A. Opisaniye vyazkouprugih svojstv elastomernogo materiala v sluchae odnoosnogo rastyazheniya s postoyannoj skorost'yu: materialy Vserossijskoj nauch.-prakt. konf. molodyh uchenyh s mezhdunar. uchastiem "Matematika i mezhdisciplinarnye issledovaniya". 2021. S. 59–63.
2. Reese S., Govindjee S. A theory of finite viscoelasticity and numerical aspects // International Journal of Solids and Structures. 1998. Vol. 35 (26/27). P. 3455–3482.
3. Amin A. F. M. S., Lion A., Sekita S., Okui Y. Nonlinear dependence of viscosity in modeling the rate-dependent response of natural and high damping rubbers in compression and shear: Experimental identification and numerical verification // International Journal of Plasticity. 2006. Vol. 22 (9). P. 1610–1657.

4. *Petiteau J.-C., Verron E., Othman R., Sourne H., Sigrist J.-F., Barras G.* Large strain rate-dependent response of elastomers at different strain rates: Convolution integral vs. internal variable formulations // *Mechanics of Time-Dependent Materials*. 2013. Vol. 17 (3). P. 349–367.
5. *Kislitsyn V.D., Mokhireva K.A., Shadrin V.V., Svistkov A.L.* Issledovanie i modelirovanie vyazkouprugogo povedeniya elastomernyh nanokompozitov // *Vestnik PNIPU. Mekhanika*. 2021. № 2. S. 76–87.
6. *Reese S.* A micromechanically motivated material model for the thermoviscoelastic material behaviour of rubber-like polymers // *International Journal of Plasticity*. 2003. Vol. 19 (7). P. 909–940.
7. *Linder C., Tkachuk M., Miehe C.* A micro-mechanically motivated diffusion-based transient network model and its incorporation into finite rubber viscoelasticity // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2011. Vol. 59 (10). P. 2134–2156.
8. *Kislitsyn V.D., Svistkov A.L., Mokhireva K.A., Shadrin V.V.* Opisanie povedeniya vyazkouprugih materialov v ramkah novoj termodynamicheskoy modeli // *Matematicheskoe modelirovanie v estestvennyh naukah: tezisy XXX vserssijskoj shkoly-konferencii*. 2021 [v pechati].
9. *Kislitsyn V.D., Shadrin V.V., Osorgina I.V., Svistkov A.L.* Analiz mekhanicheskikh svoystv poliuretanovykh materialov, izgotovlennykh po rastvornoj i lit'evoj tekhnologiyam // *Vestnik Permskogo universiteta. Fizika*. 2020. № 1. S.17–25.
10. *Mokhireva K.A., Svistkov A.L.* A new approach to describe the elastic behavior of filled rubber-like materials under complex uniaxial loading // *International Journal of Plasticity*. 2020. Vol. 202. P. 816–821.

Просьба ссылаться на эту статью:

Кислицын В.Д., Мохирева К.А. Описание вязкоупругих свойств низко- и высоконаполненных эластомерных нанокомпозитов // *Вестник ПГУ. Математика. Механика. Информатика*. 2021. № 4(55). С. 19–24. DOI: 10.17072/1993-0550-2021-4-19-24.

Please cite this article as:

Kislitsyn V.D., Mokhireva K.A. Description of the viscoelastic properties of low- and high-filled elastomeric nano-composites // *Bulletin of Perm University. Mathematics. Mechanics. Computer Science*. 2021. № 4(55). P.19–24. DOI: 10.17072/1993-0550-2021-4-19-24.