

Полимерные композиционные материалы на основе поливинилацетата и эпоксидных смол с высокими демпфирующими свойствами

Polymer composites based on polyvinyl acetate and epoxy resins with high damping properties

А.И. СЯТКОВСКИЙ¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²

A.I. SYATKOVSKIY¹, I.D. SMONOV-EMEL'YANOV²

¹ ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия

² МИРЭА – Российский технологический университет (МИТХТ), Москва, Россия

¹ Plastpolymer JSC, St.Petersburg, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

nauka@plastpolymer.com

В работе исследованы реологические, реокинетические, структурные и демпфирующие свойства заливочных компаундов на основе смесей пластифицированного ПВА с эпоксидными олигомерами.

Установлено, что в процессе отверждения эпоксидного олигомера происходит фазовое разделение компонентов в смеси с образованием гетерогенной структуры со сверхвысокими диссипативными свойствами в области низких частот в температурном интервале от минус 5°C до плюс 25°C, что обеспечивает высокоэффективное демпфирование в металлических конструкциях, содержащих внутренние узкие полости

Ключевые слова: поливинилацетат, пластифицированные композиции, эпоксидные смолы, компаунды, вибропоглощающие свойства, демпфирующие материалы

The rheological, rheokinetic, structural and damping properties of casting compounds based on mixtures of plasticized PVA with epoxy oligomers have been investigated.

It was found that in the process of epoxy oligomer curing phase separation of components in the mixture occurs with the formation of heterogeneous structure with ultra-high dissipative properties in the low frequency region and temperature range from minus 5°C to plus 25°C which provides highly effective damping in metal structures containing internal narrow cavities.

Keywords: polyvinyl acetate, plasticized compositions, epoxy resins, compounds damping properties, damping materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-3-5

Сверхвысокие диссипативные (СВД) свойства поливинилацетата (ПВА) придают материалам на его основе уникальные демпфирующие свойства при работе в составе различного рода металл-полимерных конструкций [1, 2]. В ряде ответственных позиций судостроения при защите от вибраций изделий из металла с внутренними узкими полостями сложных конфигураций [3, 4] возникает задача создания полимерных заливочных компаундов, обеспечивающих после их отверждения внутри полости получение материала с высокими диссипативными потерями.

Целенаправленная модификация сетчатых олигомеров эластомеров приводит к образованию гибридных гетерофазных структур типа полувзаимопроникающей (полу-ВПС) и взаимопроникающей (ВПС) сеток [5–8]. В качестве жестких сшитых матриц, как правило, используют отвержденные эпоксидные смолы, на основе которых можно получить вибропоглощающие материалы с диссипативной способностью, определяемой температурами стеклования эластомеров и сшитых олигомеров, с конструкционными характеристиками, обусловленными трехмерной структурой олигомерного компонента после отверждения [7, 8]. Задача создания вибропоглощающего материала со сверхвысокими диссипативными свойствами, способного заполнять и работать в узких внутренних полостях металлоконструкций, требует внесения определенных корректив в общий подход.

Металлические конструкции, содержащие внутренние узкие полости, заполненные вибродемпфирующим полимерным материалом, могут быть отнесены к «сэндвичевым» конструкциям, в которых определяющим эффектом является коэффициент механических потерь полимерного материала, тогда как силовые нагрузки воспринимают внешние армирующие металлические слои [9]. В свою очередь, коэффициент механических потерь полимерного материала обратно пропорционален его модулю упругости. Следовательно, основной вклад в вибропо-

глощение сшитых гетерогенных гетерофазных компаундов будет вносить эластичный компонент, однако возникают две проблемы, связанные с обеспечением его максимального содержания и снижением вязкости компаундов [7, 8].

Ниже приведены основные требования к заливочным полимерным компаундам со сверхвысокими вибропоглощающими свойствами для заполнения узких полостей сложной конфигурации в различных конструкциях:

- при температуре максимального вибропоглощения значение максимального коэффициента потерь (η_{\max}) должно составлять не менее 1,5;
- температура заливки компаунда во внутренние полости конструкции не должна превышать 100°C.
- динамическая вязкость компаунда при температуре его заливки не должна превышать 3 Па·с;
- компаунд должен сохранять вязкость не более 3 Па·с при температуре заливки в течение не менее 60 мин., чтобы обеспечить равномерное заполнение узкой полости конструкции.

Пластифицированные полимерные материалы на основе ПВА обладают СВД свойствами [1, 2], однако их вязкость даже при высоких температурах (110–120°C) достигает всего 3–5 10^3 Па·с, что не позволяет осуществлять заполнение внутренних узких полостей различных конструкций.

Комплексные исследования были направлены на снижение вязкости пластифицированных полимерных материалов на основе ПВА со сверхвысокими диссипативными свойствами и разработку низковязких (≤ 3 Па·с) отверждаемых заливочных компаундов и прочных полимерных материалов с высокими демпфирующими характеристиками.

Поливинилацетат не имеет в составе макромолекул групп, активных по отношению к эпоксидным группам, поэтому в результате смешения исходных компонентов можно получить молекулярные

структуры типа полу-взаимопроникающих сеток [6–8]. Для таких систем, как правило, характерны сравнительно низкие значения прочностных показателей, что в случае их заливки в замкнутые металлические полости не имеет принципиального значения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных полимеров выбрали ПВА марок М100, М50 и М10 (ТУ 2215-001-98514529-2007). Для приготовления пластифицированных композиций ПВА с различной температурой стеклования и высоким значением коэффициента потерь (η_{\max}) использовали пластификатор трибутилфосфат (ТБФ) (ТУ 2435-305-05763458—01), обладающий низкой вязкостью.

Для образования сшитого полимера-матрицы в качестве исходных компонентов применяли: эпоксидную смолу марки 128 (ГОСТ 10587–84), ЭД-20 (ГОСТ 10587–84); Оксиллин 6Б (ТУ 2225-504-04872688–2009), Лапролат 803 (ТУ 2226-034-10488057–2003), Лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057–2010), Лапроксид 702 (ТУ 2225-044-10488057–2008); отвердители: УП 0633М (ТУ 2494-505-04872688–2010), Джеффамин Т403 производства фирмы Huntsman и алифатический диамин АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423–2004).

Исследование температурных зависимостей физико-механических характеристик полимерных материалов осуществляли на приборе DMA 8000 фирмы PerkinElmer в режимах растяжения в интервале температур от минус 50°C до плюс 60°C при частоте 1 Гц и скорости сканирования 1°C в минуту.

Измерение параметров молекулярно-массового распределения полимеров проводили методом гель-проникающей хроматографии при температуре 35°C на хроматографе Waters-2414 (США). Время истечения и вязкость полимер-эпоксидных компаундов при различных температурах определяли по ГОСТ 8420–2022 на вискозиметре ВЗ-4.

Реологические характеристики и зависимости динамической вязкости полимерных материалов от температуры при постоянной скорости сдвига определяли на Discovery Hybrid Rheometer (DHR Series, TA Instruments, США). Микрофотографии структуры заливочных компаундов получали на микроскопе СЭМ Zeiss Merlin (Германия). Твердость полимерных композиций по Шору определяли по ГОСТ 24621–91 на приборе «Твердомер ТВР-А» (Россия).

Основные результаты исследований

Для максимального снижения вязкости систем на основе пластифицированного ПВА в качестве полимерной основы вместо марки ПВА М-100, использующейся для получения типорядов пленочных материалов, были использованы более низкомолекулярные марки М-50 и М-10.

В таблице 1 приведены зависимости вязкости 1-молярных растворов ПВА в бензоле для марок ПВА с различной молекулярной массой.

Марка ПВА	Вязкость*, мПа·с	$M_w \times 10^{-3}$, Daltons	$M_n \times 10^{-3}$, Daltons
М-10	11	135	35
М-50	48	243	47
М-100	96	601	100

* вязкость 1-молярного раствора ПВА в бензоле при 20°C.

Как видно из данных, представленных в таблице 1, использование в композиции ПВА марки М-10 взамен марки М-100 позволяет существенно снизить вязкость раствора полимера, и таким образом открывается возможность для увеличения концентрации полимера в растворе при сохранении его вязкости в заданных пределах.

Несмотря на различие в молекулярной массе, все три марки ПВА имеют высокий коэффициент механических потерь (рис. 1), достигающий максимальных значений $\eta_{\max} = 2,5$ при температуре стеклования $T_g \approx 45^\circ\text{C}$. Полимерные материалы с более низкими значениями T_g получают при введении в ПВА различного количества пластификатора [1, 2]. Поэтому, в принципе, все три марки ПВА можно использовать для создания материалов со сверхвысокими диссипативными свойствами, однако марка ПВА М-10 имеет существенно более низкую вязкость в растворах по сравнению с марками М-50 и М-100 (таблица 1).

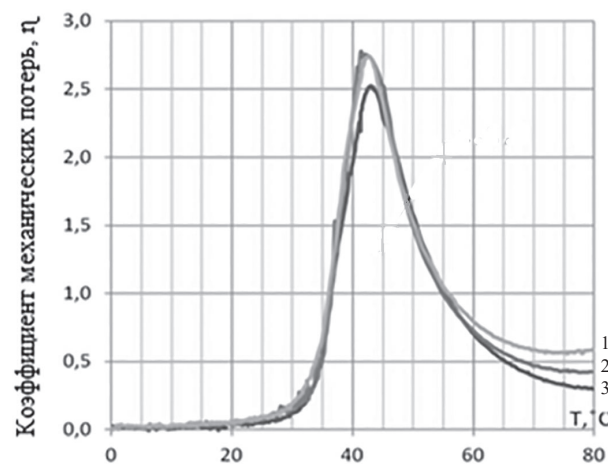


Рис. 1. Спектры ДМА для различных марок ПВА: 1 – М-10, 2 – М-50; 3 – М-100.

Композиция на основе ПВА с пластификатором ТБФ при содержании ТБФ ~50 масс.% имеет $\eta_{\max} = 2,3$ и $T_{\eta_{\max}} = 0^\circ\text{C}$, а при содержании 40 масс.% – $\eta_{\max} = 2,5$ и $T_{\eta_{\max}} = +12^\circ\text{C}$. По значениям коэффициентов механических потерь эти композиции эквивалентны сверхвысокодемпфирующим материалам ВПНС-4 и ВПС-2,5, соответственно [1]. Поэтому они были выбраны в качестве базовых при разработке заливочных компаундов марок КВПНС-4Э и КВПНС-2,5Э.

В качестве компонентов для образования сшитого полимера-матрицы исследовали смолы с эпоксидными и циклокарбонатными активными группами: смола марки УД-128 (Корея), ЭД-20 (ГОСТ-10587-84, Россия), оксиллин 6Б (АО «БСК», Россия), лапроксид Э-181 (ТУ 2225-058-10488057-2010), лапроксид 702 (ТУ 2225-044-10488057-2008), лапролат 803 (НПП «Макромер», Владимир), а также их смеси с различным соотношением компонентов. В качестве отвердителей использовали УП 0633М (ТУ 2494-552-00203521-99), джефамин 403 (диамин на основе окиси пропилена, Китай) и алифатический диамин АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004).

Необходимость соблюдения перечисленных выше основных требований для заливочных компаундов существенно сужает возможности варьирования их составов. Проведенные исследования позволили рекомендовать составы с оптимальным сочетанием свойств на основе смеси 60% (ПВА + ТБФ) и 40% (смесь смола марки 128 + лапролат 803) с отвердителем «Джефамин 403». Массовое соотношение смола/отвердитель рассчитывали, исходя из стехиометрии реакции отверждения. Разработаны два заливочных компаунда марки КВПНС-2,5Э и КВПНС-4Э с разным соотношением ПВА/ТБФ.

Одним из важных технологических параметров в процессах заливки компаундов является вязкость и ее зависимость от температуры и времени (таблица 2).

Таблица 2. Вязкость и время истечения заливочных компаундов КВПНС-4Э и КВПНС-2,5Э.

T компаунда	Время после смешения с отвердителем, мин	Компаунд КВПНС-4Э		Компаунд КВПНС-2,5Э	
		Время истечения, с	Вязкость, Па·с	Время истечения, с	Вязкость, мм ² /с
60	15	> 3600	> 5,0	> 3600	> 5,0
70	15	570	~2,8	610	~3,0
80	15	–	–	–	–
90	15	220	1,0	260	1,2
80	30	330	1,5	370	1,6
80	60	440	2,0	450	2,1
80	90	610	3,0	610	3,0
80	150	–	–	–	–

На основании представленных в таблице 2 данных о времени истечения и вязкости заливочных компаундов КВПНС-2,5Э и КВПНС-4Э при различных температурах была установлена

рациональная температура заливки, равная примерно 80°C. Более высокая температура заливки компаунда в узкие полости конструкции приводит к быстрому повышению вязкости, что, в свою очередь, может привести к выходу из строя узла загрузки во время процесса заполнения.

Исследование кинетики отверждения композиций показало, что при температуре 80–90°C компаунд сохраняет вязкость в пределах 2,0–3,0 Па·с в течение 1,5 часов, что обеспечивает комфортные условия для его заливки во внутренние полости предварительно нагретых до этой температуры металлических конструкций.

Время полного отверждения заливочных компаундов КВПС-2,5Э и КВПНС-4Э при температуре 80°C составляет около 60 час, время гелеобразования с потерей текучести – 150 мин, а время полного отверждения компаундов при $T = 23^\circ\text{C}$ достигает примерно двадцати суток.

Реакцию отверждения контролировали с помощью золь-гель анализа конечного продукта. Так, для компаунда КВПНС-4Э массовое соотношение исходных компонентов в смеси составляло: (ПВА+ТБФ) – 60% и (весовое содержание в компаунде компонентов, образующих шпитуемую систему) – 40%. После завершения реакции отверждения, за четверо суток обработки компаунда в экстракторе изопропанолом и ацетоном доля геля фракции составила около 42% и около 40%, соответственно. Это свидетельствует о том, что реакция отверждения прошла практически полностью, а ПВА и ТБФ, не вошедшие в структуру шпитуемой матрицы, экстрагируются из компаунда. Таким образом, полученные компаунды представляют собой структуры типа полувзаимопроникающих сеток.

После завершения реакции отверждения получают непрозрачные, эластичные материалы с твердостью по Шору А/15 от 12 до 15 ед.

Исследование структуры отвержденного заливочного компаунда КВПНС-4Э показало, что в процессе реакции отверждения происходит разделение компонентов и формирование гетерогенной структуры, содержащей сферические глобулы пластифицированного полимера (ПВА + ТБФ) со средним диаметром глобул 6,79 мкм (рис. 2).

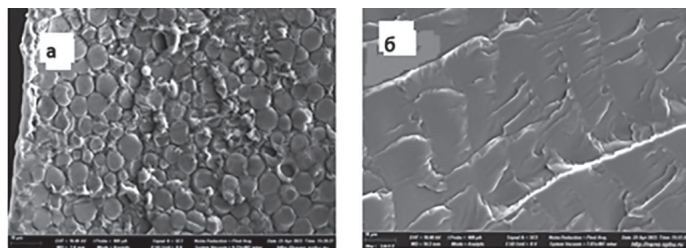


Рис. 2. Микрофотографии среза и отвержденной смолы на основе смеси (смола 128 + лапрат 803), не содержащей пластифицированного ПВА (а), и компаунда КВПНС-4Э (б). Увеличение 2000 раз.

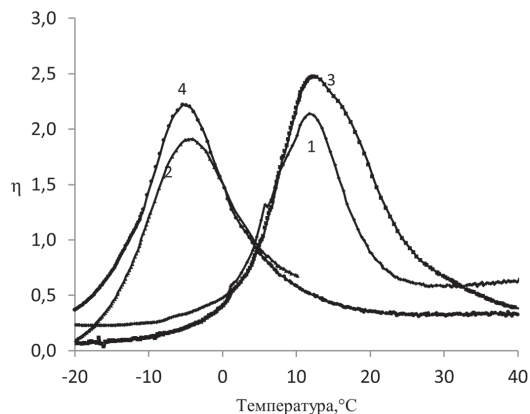


Рис. 3. Зависимость коэффициента механических потерь η от температуры при динамическом растяжении с частотой 1 Гц для компаундов КВПС-2,5Э (1) и КВПНС-4Э (2) и полимерных пленок ВПС-2,5 (3) и ВПС-4 (4).

Полученные заливочные компаунды КВПНС-4Э и КВПС-2,5Э имеют соответственно значения максимального коэффициента механических потерь $\eta_c^{\max} = 2,1$ и 2,3 и температуры максимального демпфирования $T_{\eta^{\max}}$ – минус 5°C и плюс 13°C, что практически эквивалентно аналогичным параметрам для пленочных полимерных материалов ВПС-4 и ВПС-2,5 (рис. 3).

Компаундом КВПНС-4Э была осуществлена заливка стального макета сложного профиля размером 60×30×55 мм, содержащего протяженную по всей длине внутреннюю узкую полость (максимальная ширина 5 мм). Результаты исследования частотных спектров входной вибровозбудимости заполненной компаундом стальной модели при температуре плюс 5°C показывают увеличение средней эффективности демпфирования резонансных сигналов [9] в низкочастотном диапазоне 1–300 Гц на 5–7 дБ по сравнению с монолитным стальным макетом, что позволило решить техническую проблему, связанную с вибрацией.

Литература

1. Скуратова Т.Б., Кириллов С.Е., Сятковский А.И. Диссипативные свойства полимерных пленок и композитных материалов на основе поливинилацетата // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92, №7. С. 881–887. DOI: 10.1134/S0044461819070090.
2. Сятковский А.И. Термопластичные пленочные материалы для демпфирования инженерных конструкций // Пластические массы. 2023. №9–10. С. 48–52. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-9-10-48-52.
3. Никифоров А.С. Вибропоглощение на судах. Л.: Судостроение, 1979. 287 с.
4. Ионов А.В. Средства снижения вибрации и шума на судах. СПб.: ЦНИИ им. акад. А.Н. Крылова. 2000. 348 с.
5. Roland C.M. Interpenetrating Polymer Networks (IPN): Structure and Mechanical Behavior. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials. DOI 10.1007/978-3-642-36199-9_91-1. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.
6. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. 328 с.
7. Незвицкая Н.Н. Разработка олигомер-эластомерных композиционных вибропоглощающих материалов конструкционного назначения: дис... канд. тех. наук: СПб. 05.17.06, 2000. 149 с.
8. Debdata Ratna. Handbook of Thermoset Resins. Published by Smithers Rapra. 2009. P. 410.
9. Кирпичников В.Ю. Резонансная вибрация и звукоизлучение инженерных конструкций. СПб.: Изд-во БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова. 2023. 234 с.