Термопластичные пленки для вибропоглощающих слоистых материалов с улучшенной водостойкостью

Thermoplastic films for damping laminated materials with improved water resistance

А.И. СЯТКОВСКИЙ¹, Т.Б. СКУРАТОВА¹, Ю.В. КРЫЛОВА¹, И.Д. СИМОНОВ-ЕМЕЛЬЯНОВ²

A.I. SYATKOVSKII¹, T.B. SKURATOVA¹, Y.V. KRILOVA¹, I.D. SIMONOV-EMEL'YANOV²

¹ ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург

² МИРЭА – Российский технологический университет (МИТХТ), Москва

¹ "Plastpolymer" JSC, St.Petersburg, Russia

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

nauka@plastpolymer.com

Данная работа посвящена разработке термопластичных экструзионных пленок из поливинилацетата (ПВА) и полибутилметакрилата (ПБМА) для использования в качестве внутреннего слоя металл-полимер-металл слоистых вибродемпфирующих материалов, способных работать в контакте с водой. На примере пластификаторов из группы сложных эфиров дикарбоновых кислот, органических фосфатов и хлорпарафинов изучено влияние количества введенного пластификатора на динамические свойства полимерных пленок из ПВА и ПБМА. Исследованы процессы сорбции воды полимерными пленками и процессы вымывания из них пластификаторов. Показано, что наилучшей водостойкостью обладают пленки на основе ПБМА, содержащие в качестве пластификатора хлорпарафины.

Ключевые слова: термопластичные пленки, поливинилацетат, полибутилметакрилат, вибродемпфирующие материалы

This article covers the development of the thermoplastic extrusion films made of poly(vinyl acetate) (PVA) and poly(butyl methacrylate) (PBMA) for use as an inner layer in metal-polymer-metal multiple-layered vibro-damping materials that can work in contact with water. The effect of the amount of the introduced plasticizer on the dynamic properties of polymer films made of PVA and PBMA is studied on the example of plasticizers from the group of esters of dicarboxylic acids, organic phosphates and chloroparaffins. The processes of water sorption by polymer films and washing out plasticizers from them have been investigated. It has been demonstrated that PBMA-based films containing chlorinated paraffins as a plasticizer have the best water resistance.

Keywords: thermoplastic films, poly(vinyl acetate), poly(butyl methacrylate), damping materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-1-2-19-21

В машиностроении, авиации, кораблестроении широко используются армированные вибропоглощающие покрытия и листовые композитные материалы, содержащие внутренние полимерные слои. Главным практическим преимуществом таких армированных многослойных материалов перед однослойными полимерными покрытиями является их большая эффективность в процессах вибродемпфирования без существенного увеличения массы или толщины демпфируемой конструкции [1]. Роль внутреннего слоя вязкоэластичного полимерного связующего состоит в диссипации энергии при сдвиговых деформациях, возникающих при изгибных колебаниях в композитной структуре. Простейшим вариантом таких слоистых материалов являются трехслойные композиты вида металл-полимер-металл. По существу, тот же самый механизм реализуется и в армированных вибропоглощающих покрытиях, где слой вязкоэластичного полимера помещен между демпфируемой поверхностью и армирующей пластиной с высокой механической жесткостью [2]. Основное направление работ в этой области связано, в первую очередь, с выбором вязкоупругого полимерного связующего, обладающего не только высокими механическими потерями, но и удовлетворяющего дополнительным требованиям, продиктованным конкретными условиями их эксплуатации (температурный и частотный диапазон, вид армирующего материала, возможность контакта с водой и т.п.) [3, 4].

Использование в качестве полимерного связующего самоклеящихся термопластичных пленочных материалов, которые монтируются в слоистую конструкцию, является одним из наиболее рациональных путей создания вибродемпфирующих покрытий и сэндвичевых композитов. Ранее сообщалось об успешном опыте

использования в судостроении ассортимента термопластичных пластифицированных пленок на основе поливинилацетата (ПВА). Различные марки пленок на основе ПВА получают введением различного количества низкотемпературных пластификаторов из группы сложных эфиров или органических фосфатов. Эти материалы в совокупности обладают чрезвычайно высокими коэффициентами механических потерь в интервале температур $-15 - +60^{\circ}\text{C}$, хотя высокие коэффициенты потерь для каждой пленки реализуются в относительно узком интервале температур, составляющим $\sim 30^{\circ}\text{C}$. Максимальные значения коэффициентов механических потерь достигаются при температуре максимального демпфирования, индивидуальной для каждой модификации пленки [5].

Несмотря на чрезвычайно высокие коэффициенты механических потерь, экструзионные пленки из ПВА (как и другие полимерные материалы на основе ПВА) имеют недостаточную водостойкость [6], что затрудняет возможности их применения в качестве демпфирующих слоев в многослойных конструкциях, работающих в контакте с водой. Несмотря на то, что пленочные вязкоэластичные материалы используются исключительно в качестве внутренних слоев композиционных материалов или армированных покрытий, и их взаимодействие с водой возможно исключительно по кромке слоистого материала, обеспечение их максимальной водоустойчивости является актуальной задачей. Это обусловлено тем фактом, что герметизация кромок в слоистых материалах снижает эффективность вибродемпфирования из-за увеличения общей жесткости конструкции [7].

Альтернативой пленок из ПВА в качестве вязкоэластичного полимерного связующего, в этом плане, могли бы служить полимер-

ные пленки акрилового ряда, в частности, на основе полибутил-метакрилата (ПБМА). Высокая адгезия к металлам (необходимое условие для композитов вида металл-полимер-металл), более высокая по сравнению с ПВА температуро- и водостойкость делают пленки из ПБМА перспективным материалом для вибропоглощающих композитов и покрытий.

Цель работы – разработка способов получения термопластичных пластифицированных пленок на основе ПВА и ПБМА с максимально возможной водостойкостью.

Экспериментальная часть.

В качестве исходных полимеров брали ПБМА (ТУ 6-01-958-89) и ПВА марки М₁₀₀ (ТУ 2215-001-98514529-2007). Пластифицированные пленочные материалы получали путем смешения ПБМА или ПВА с пластификаторами и другими добавками в смесителе с последующим экструдированием расплавов через шнековую машину в пленки. В качестве пластификаторов использовались: трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), трибутилфосфат (ТБФ), диоктилфталат (ДОФ), дибутилфталат (ДБФ), хлорпарафины (ХП-52 и ХП-470). Содержание пластификаторов варьировалось в интервале от 0 до 50% масс.

Измерения механических показателей осуществлялось на приборе ДМА 8000 фирмы Perkin Elmer в режиме «динамическое растяжение» в интервале температур от -50°C до +80°C при частотах 1 и 10 Гц.

Для количественной оценки диссипативных свойств пленок использовались динамический модуль упругости полимера E' и коэффициент механических потерь η . Кроме того, важным параметром является температура $T_{\eta \max}$, при которой достигается максимум коэффициента механических потерь $\eta_{\max}$. В дальнейшем в тексте мы будем использовать сокращенные названия показателей: η – коэффициент потерь, E' – модуль упругости и $T_{\eta \max}$ – температура максимального демпфирования.

Водопоглощение полимерных пластифицированных пленок (образцы 30×30×1 мм) в момент времени t оценивали путем определения в заданный момент времени массы влажного и высушенного от влаги до постоянного веса образца по ГОСТ 4650-2014. Параллельно, учитывая нерастворимость высокомолекулярного полимера в воде, в полимерных пленках определяли содержание остаточного пластификатора.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены температурные зависимости модуля упругости (рис. 1а) и коэффициента механических потерь (рис. 1б) при динамическом растяжении для полимерных пленок из ПВА и ПБМА, содержащих различное количество пластификаторов из группы органических эфиров фосфорной кислоты.

Представленные на рис. 1а зависимости модулей упругости от температуры показывают типичные для вязкоупругих полимерных материалов характерно выраженные зоны: стеклообразного состояния, переходную зону и область высокоэластичных деформаций. С увеличением содержания ТХЭФ и ТБФ в полимерах температура максимального демпфирования уменьшается (рис. 1б). При температурах максимального демпфирования модули упругости полимерных пленок составляют 10 МПа. Пленки на основе ПБМА по абсолютному значению коэффициентов механических потерь при температурах максимального демпфирования уступают соответствующим пленкам на основе ПВА. Важно отметить, что демпфирующие свойства пленок из ПБМА по сравнению с пленками из ПВА в несколько меньшей степени меняются при отклонениях от температуры максимального демпфирования. Это является их безусловным преимуществом, так как расширяет температурный и частотный диапазон эффективного демпфирования. Для пленочных материалов на основе ПВА и ПБМА такие пластификаторы, как ТХЭФ и ТБФ, обеспечивают как высокий уровень демпфирующих свойств, так и хорошую адгезию к армирующим металлическим листам. Однако эти пластификаторы не могут обеспечить достаточную водостойкость полимерных материалов, так как при контакте с водными средами следует ожидать их вымывания из полимера [8]. Таким образом, для разработки слоистых вибродемпфирующих материалов, способных работать в контакте с водой, представлялось необходимым опробовать другие пластификаторы.

В качестве таковых для ПВА и ПБМА могут быть использованы низкотемпературные пластификаторы из группы сложных эфиров или хлорпарафины (рис. 2). Температуры максимального демпфирования для ПВА и ПБМА пленок снижаются в зависимости от вида и количества введенного пластификатора (рис. 3), тогда как значение коэффициента механических потерь остается на том же уровне, что и при использовании ТХЭФ и ТБФ. Таким образом, все три группы пластификаторов способны давать в смесях с ПВА и ПБМА эффективные демпфирующие пленочные материалы.

Рис. 1. Зависимость модуля упругости (а) и коэффициента потерь (б) от температуры при динамическом растяжении с частотой 1 Гц для полимерных пленок на основе ПВА (1, 2, 3) и ПБМА (4, 5, 6), непластифицированных (1, 4) и пластифицированных трихлорэтилфосфатом (2, 3) и трибутилфосфатом (5, 6) при соотношении пластификатор/полимер 0,25 (2, 5) и 0,37 (3, 6).

Рис. 2. Зависимость коэффициента потерь от температуры при динамическом растяжении с частотой 1 Гц для полимерных пленок на основе ПВА (1, 2) и ПБМА (3, 4), пластифицированных хлорпарафинами ХП-52 (1) и ХП-470 (3), дибутилфталатом (2) и диоктилфталатом (4) при соотношении пластификатор/полимер 0,37.

Специальная работа была проведена для оценки влияния типа пластификатора на водостойкость пленок из ПВА и ПБМА. На первом этапе проводилось сравнение водопоглощающих свойств исходных, не содержащих пластификаторов полимеров ПВА и ПБМА. Равновесное водопоглощение (соотношение массы погло-

щенной воды к массе полимера), определенное за 90 суток, составило 0,07 для ПВА и 0,003 для ПБМА. На втором этапе работ сравнивались водопоглощающие свойства ПВА и ПБМА пленок, содержащих пластификаторы различной природы. Используемые на практике экструзионные вибропоглощающие пленки содержат до 50% пластификаторов, что в отсутствии поперечного «сшивания» существенно «разрыхляет» структуру обоих полимеров [9]. При контакте с водой таких материалов следует ожидать одновременного протекания двух взаимосвязанных процессов: вымывания пластификатора из полимера и сорбции воды в полимерную фазу, содержащую пластификатор. При этом количество воды, сорбированное полимерной пленкой, может существенно превышать предельные величины водопоглощения, определенные для исходных, не пластифицированных полимеров. Следовательно, оценивать водостойкость пластифицированных пленок на основании только данных по изменению их массы при контакте с водой некорректно.

Рис. 3. Зависимость температуры максимального вибропоглощения от содержания пластификатора при динамическом растяжении с частотой 1 Гц для полимерных пленок на основе ПВА (1, 2) и ПБМА (3, 4, 5), пластифицированных различными пластификаторами: трихлорэтилфосфатом (1), хлорпарафином ХП-52 (2, 5), трибутилфосфатом (3), диоктилфталатом (4).

Рис. 4. Зависимость остаточного пластификатора (а) и поглощенной воды (б) от времени контакта с водой для полимерных пленок на основе ПВА (1, 2, 3) и ПБМА (4, 5, 6, 7, 8, 9), пластифицированных различными пластификаторами: трихлорэтилфосфатом (1, 4), дибутилфталатом (2, 5), хлорпарафинами ХП-52 (3, 6) и ХП-470 (8), трибутилфосфатом (7), диоктилфталатом (9) (расшифровка обозначений P_1 и P_2 – в тексте).

Данные, характеризующие влияние типа пластификатора на его уменьшение в полимере при контакте с водой, представлены на рис. 4а, а по поглощению воды пластифицированными пленками – на рис. 4б. Для удобства сравнения приведены экспериментальные данные для

пленок с одинаковым исходным содержанием пластификаторов: массовое соотношение пластификатор/полимер равно 0,37.

Учитывая, что при контакте полимерной пленки с водой не происходит растворения высокомолекулярного полимера, можно определить долю пластификатора $P_1(t)$, сохранившегося в пленке после выдержки ее в воде в течение заданного отрезка времени t :

$$P_1(t) = m_1(t)/m_0,$$

где $m_1(t)$ – масса сохранившегося пластификатора в заданный момент времени; m_0 – масса высокомолекулярного полимера.

Независимо можно охарактеризовать эффективность поглощения воды пластифицированной пленкой $P_2(t)$:

$$P_2(t) = m_2(t)/m_0,$$

где $m_2(t)$ – масса сорбированной пленкой воды в заданный момент времени; m_0 – масса высокомолекулярного полимера.

Таким образом, при контакте полимерной пленки с водой в течение времени t масса образца пленки $M(t)$ будет составлять:

$$M(t) = m_0 + P_1(t) \cdot m_0 + P_2(t) \cdot M;$$

при $t = 0$ $P_1 = 0,37$, $P_2 = 0$.

Как видно из данных, представленных на рис. 4а, содержание пластификаторов в полимерных пленках уменьшается при увеличении времени контакта с водой. Особенно активно, как и следовало ожидать, происходит вымывание пластификаторов на основе органических фосфатов (ТХЭФ, ТБФ). Более устойчивы к вымыванию из пленок пластификаторы на основе сложных эфиров (ДБФ, ДОФ). Еще в меньшей степени эффект вымывания пластификатора выражен для полимерных пленок, пластифицированных хлорпарафинами (ХП-52, ХП-470). Пластифицированные хлорпарафинами пленки из ПВА и ПБМА, как следует из результатов, представленных на рис. 4б, в наименьшей степени склонны к поглощению воды. Для полимерных пленок, пластифицированных ТХЭФ и ТБФ, сорбция воды может существенно превышать равновесные значения водопоглощения, полученные для непластифицированных пленок. Для всех исследованных пластификаторов пленки на основе ПБМА обладают лучшей водостойкостью, чем пленки из ПВА. Подводя итог, следует сделать вывод, что наилучшей водостойкостью обладают пленки из ПБМА, пластифицированные хлорпарафинами. Они в наибольшей степени пригодны для использования в качестве внутренних вязкоэластичных слоев в вибропоглощающих слоистых материалах и армированных покрытиях, работающих в контакте с водой.

Литература

- Mohan D. Rao. Recent application of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes. // J. Sound and Vibration. 2003. V. 262. P. 457–474. [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00106-8](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00106-8)
- Nakra B. C. Vibration control in machines and structures using viscoelastic damping. // J. Sound and Vibration. 1998. V.211. N.3. P. 449–465.
- Shedbaile N., Muley P.V. Review on viscoelastic materials used in viscoelastic dampers. // IRJET, 2017. V.04. N.7. P. 3375–3381.
- Dickinson R.C. Materials for noise and vibration control: what causes product variability? // SAE technical paper series 2006-01-3226.
- Скуратова Т.Б., Кириллов С.Е., Сятковский А.И. Диссипативные свойства полимерных пленок и композитных материалов на основе поливинилацетата. // ЖПХ. 2019. Т. 92. N7. С. 881–887. <https://doi.org/10.1134/S0044461819070090>. [Skuratova T.B., Kirillov S.E., Syatkovskii A.I. Dissipative properties of polymer films and composite materials based on polyvinyl acetate. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V.92. N7. P. 952–957.]
- Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. 176 с.
- Ионов А. В. Средства снижения вибрации и шума на судах. СПб: ЦНИИ им. акад. А.Н. Крылова, 2000. 368 с.
- Тиниус К. Пластификаторы / Пер. с нем. под ред. Е. Б.Тростянской. М.: Химия, 1964. 916 с. [Thinius K. Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher. 2-te verbesserte und erweiterte Aufl age. Leipzig. 1963].
- Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Пер. с англ. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1978. 310 с. [Laurence E. Nilsen. Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker, Inc., New York, 1974].