

**Демпфирующие материалы на основе пластифицированных
полибутилметакрилата, полиметилметакрилата и поливинилацетата**
**Damping materials based on plasticized
polybutyl methacrylate, polymethyl methacrylate and polyvinyl acetate**

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

A.I. SYATKOVSKIY¹, I.D. SIMONOV-EMELYANOV²

¹ ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург

² МИРЭА – Российский технологический университет (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), Москва

¹ Plastpolymer JSC, St Petersburg, Russia

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

nauka@plastpolymer.com

Целью представленной работы является исследование методом ДМА влияния состава наполненных и ненаполненных пластифицированных композиций на основе поливинилацетата (ПВА), полибутилметакрилата (ПБМА) и полиметилметакрилата (ПММА) на их демпфирующие характеристики. Установлено, что при введении пластификатора в полимер величина коэффициента механических потерь сначала возрастает, достигает своего максимального значения, и при дальнейшем увеличении содержания пластификатора начинает снижаться. Максимальный эффект наблюдается при объемных соотношениях пластификатор/полимер 0,2–0,4. Сходным образом ведут себя две другие диссипативные характеристики исследованных полимерных композиций: температурный интервал эффективного демпфирования и интегральный коэффициент механических потерь. Установлено, что добавки хлорсодержащих парафинов в композиции на основе ПВА и ПБМА позволяют существенно улучшить их характеристики вибропоглощения. При введении в композиции наполнителя (слюды) увеличивается модуль упругости материалов во всем температурном диапазоне (особенно существенно для композиций с большим содержанием пластификатора), незначительно снижается коэффициент механических потерь и практически не изменяется температура, при которой наблюдается максимальное демпфирование. Возникновения дополнительных механизмов релаксации не наблюдается.

Ключевые слова: поливинилацетат, полибутилметакрилат, полиметилметакрилат, пластифицированные композиции, вибропоглощающие свойства, демпфирующие материалы

The purpose of the presented work is to investigate by DMA method the influence of the composition of filled and unfilled plasticized compositions based on polyvinyl acetate (PVA), polybutyl methacrylate (PBMA) and polymethyl methacrylate (PMMA) on their damping characteristics. It was found that when plasticizer is introduced into the polymer, the value of the mechanical loss coefficient first increases, reaches its maximum, and begins to decrease with further increase in the plasticizer content. The maximum effect is observed at a plasticizer/polymer volume ratio of 0.2–0.4. Two other dissipative characteristics, the temperature interval of effective damping and the integral coefficient of mechanical losses, are changing similarly. It is established that the additives of chlorinated paraffins in compositions based on PVA and PBMA can significantly improve their vibration absorbing characteristics. Introduction of mica filler into the composition of plasticized compositions based on PVA and PBMA does not lead to the appearance of additional relaxation mechanisms. With increasing of the content of mica, the elastic modulus of compositions increases in the entire temperature range (especially significantly for compositions with a high content of plasticizer), the coefficient of mechanical losses slightly decreases, and the temperature practically does not change at which the maximum damping is observed.

Keywords: polyvinyl acetat, polybutyl methacrylate, polymethyl methacrylate, plasticized compositions, damping properties, damping materials

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-11-12-26-30

Одной из наиболее эффективных технологий вибродемпфирования является использование армированных и слоистых композиционных материалов, в которых вязкоупругие полимерные слои распределены между жесткими упругими слоями металлов или пластмасс. В такого рода конструкциях внешние слои воспринимают силовые воздействия, а внутренний вязкоупругий слой обеспечивает рассеивание колебательной энергии. Для характеристики демпфирующих свойств полимерных материалов обычно используется коэффициент механических потерь η и модуль механических потерь E'' . Между этими величинами существует простая взаимосвязь $E'' = \eta E'$, где E' — динамический модуль упругости полимера. Многочисленные исследования сэндвичевых структур, содержащих внутренние слои из вязкоупругих полимерных материалов и вибродемпфирующих покрытий с металлическим армирующим слоем, показали, что коэффициент механических потерь в подобных конструкциях прямо пропорционален коэффициенту механических потерь внутреннего полимер-

ного слоя [1, 2]. Разрабатываемые нами материалы предназначены исключительно для использования в качестве внутренних вибропоглощающих слоев сэндвичевых конструкций, для которых определяющими демпфирование характеристиками являются η и E' . Поэтому в работе исследуются и обсуждаются температурные зависимости только этих параметров. С увеличением температуры (или со снижением частоты) динамический модуль упругости полимера E' монотонно уменьшается, тогда как его коэффициент механических потерь η достигает максимального значения η_{\max} при определенной температуре $T_{\eta\max}$ и уменьшается до очень малых величин при отклонениях в обе стороны от оптимального значения [1, 2]. Как следствие, в слоистых структурах, содержащих полимеры в качестве внутренних слоев, эффективное демпфирование достигается в определенном для каждого полимера интервале частот и температур. Далее в тексте мы будем использовать сокращенные термины: η — коэффициент потерь, $T_{\eta\max}$ — температура максимального демпфирования, E' — модуль упругости.

При сравнениях демпфирующих свойств различных полимерных материалов иногда сопоставляются не их абсолютно максимальные значения параметра η_{\max} , а значения площадей под соответствующими температурными зависимостями $\eta = \eta(T)$ в ДМА спектрах, обозначаемые ТА. Такой подход впервые был предложен в работе [3] и позднее успешно использован для сравнительного анализа диссипативных свойств целого ряда гомополимеров и статистических сополимеров [4, 5].

Кроме того, для количественной оценки способности полимерного материала осуществлять эффективное демпфирование в некотором интервале температур принято использовать величину $\Delta T_{0,3}$ – температурный интервал, внутри которого величина коэффициента механических потерь η превышает значение 0,3 [2, 6].

Гомополимеры обычно имеют высокий коэффициент потерь, но относительно узкий спектр времен релаксации, и поэтому интенсивно поглощают колебательную энергию в сравнительно узком диапазоне температур и частот. Этот эффект, обусловленный физико-химическими свойствами высокомолекулярных гомополимеров, является принципиальным недостатком рассматриваемого способа демпфирования, и поиск путей его преодоления зачастую является одной из основных проблем [1–3].

Одним из путей решения этой проблемы является создание «типорядов» сходных по строению вязкоупругих материалов, подбираемых под требуемые условия, и в то же время перекрывающих широкий диапазон температур эксплуатации. Конкретные материалы из этого «типоряда» эффективны в сравнительно узком температурно-частотном интервале, но дают возможность расширить диапазон эффективного демпфирования за счет использования различных комбинаций из этих материалов и варьирования способов их размещения во внутреннем демпфирующем слое сэндвичевой конструкции [2, 7–9]. С практической точки зрения создание таких «типорядов» сводится к разработке ряда сходных по строению и составу полимерных материалов, отличающихся между собой температурой максимального демпфирования $T_{\eta_{\max}}$ и обладающих высокими коэффициентами потерь. При этом температурный интервал эффективного вибропоглощения, перекрываемый одним материалом, должен составлять порядка 40–50°C, а на границах этого температурного интервала должны обеспечиваться минимальные значения коэффициентов потерь [9].

Введение в состав композиций низкомолекулярных пластификаторов является классическим способом снижения температуры стеклования полимеров и, соответственно, температуры максимального демпфирования. Влияние пластификаторов на динамические механические свойства полимеров наиболее подробно исследовалось на примере поливинилхлорида (ПВХ) [10]. Было показано, что с увеличением содержания пластификаторов в композициях ПВХ до объемного содержания $\approx 40\%$ происходит расширение индивидуальных пиков на температурных зависимостях коэффициентов механических потерь и снижение их максимальных значений, причем эффект расширения более ярко выражен для «плоских» растворителей (пластификаторов). При дальнейшем увеличении содержания пластификаторов в композициях с ПВХ происходит сужение соответствующих пиков и увеличение их максимальных значений [10]. Описано также влияние хлорсодержащих парафинов (ХП) на динамические механические свойства хлорированного полиэтилена. Показано, что при введении ХП в полимер во всех случаях величина η_{\max} возрастает, тогда как направление изменения $T_{\eta_{\max}}$ в композиции зависит от вида ХП [11]. В работе [6] установлено, что введение 15% поливинилхлорида в состав смеси композиции этилен-винилацетатный каучук + полилактоновая кислота приводит к увеличению значения η_{\max} на 0,06, а также смещает $T_{\eta_{\max}}$ на 9° в область высоких температур. Авторы работы [12], исследовавшие влияние пластификатора на диссипативные свойства этилен-винилацетатного каучука, обращают внимание на увеличение η_{\max} на 0,04 в композициях с хлорсодержащим пластификатором ХП-52. Значительно более сильный эффект увеличения параметров η_{\max} и ТА наблюдается при введении в акрилатные полимеры ряда пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ), способных образовывать водородные связи с карбонильными группами полиакрилатов. Воз-

растание диссипативных свойств композиции зависит как от структуры полимера, так и от вида и содержания ПЗФ [5, 11, 13]. Однако такие композиции достаточно быстро разрушаются из-за самоагрегации и кристаллизации небольших молекул ПЗФ в полимерной матрице, что делает их малоприменимыми для создания на их основе демпфирующих материалов [5, 13].

Другим классическим методом направленной модификации свойств полимерных материалов является их смешение с различного вида наполнителями. В работах Ю.С. Липатова было показано, что данное явление обусловлено тем, что при введении в полимер наполнителей вокруг частиц последнего происходит снижение подвижности макромолекул и образование граничного или межфазного слоя. Это может приводить к появлению дополнительных релаксационных переходов, определяющих диссипативные процессы в полимере; расширению температурного интервала эффективного демпфирования, к возрастанию модуля упругости E' и модуля потерь E'' . Было установлено, что наиболее перспективными наполнителями для получения вибропоглощающих полимеров являются неактивные наполнители чешуйчатой или пластинчатой морфологии, такие как слюда или графит [10, 14]. Проблема расширения температурного интервала эффективного демпфирования является ключевой при разработке демпфирующих материалов на основе гомополимеров, поэтому в работе приведены экспериментальные данные по влиянию количества наполнителя (слюда) на диссипативные характеристики пластифицированных композиций на основе ПБМА и ПВА.

Некоторые результаты исследования диссипативных свойств полимерных пленочных материалов на основе ПВА и ПБМА опубликованы в наших более ранних работах [15, 16]. В них основное внимание уделялось описанию свойств композитных материалов вида металл-полимер-металл, включающих в качестве внутреннего слоя ненаполненные термопластичные пленки из ПВА и ПБМА. Целью представленной работы является количественный анализ влияния состава наполненных и ненаполненных пластифицированных композиций на основе ПВА, ПБМА и ПММА на их диссипативные характеристики: $T_{\eta_{\max}}$, η_{\max} , ТА и $\Delta T_{0,3}$, а также поиск путей их улучшения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных полимеров использовали ПБМА (ТУ 6-01-958—89), ПВА марки М100 (ТУ 2215-001-98514529—2007) и ПММА MASCON PM-002 со следующими молекулярно-массовыми характеристиками:

ПБМА: $M_W = 222800$, $M_n = 95500$, $M_W/M_n = 2,33$.

ПВА: $M_W = 601000$, $M_n = 99700$, $M_W/M_n = 6,03$.

ПММА: $M_W = 94150$, $M_n = 49000$, $M_W/M_n = 1,92$.

Молекулярные массы определяли методом ГЖХ на хроматографе Waters 2414 при температуре 35°C.

Пластифицированные пленочные материалы получали путем смешения ПБМА, ПММА или ПВА с пластификаторами и другими добавками в смесителе или на вальцах с последующим экструдированием расплавов через лабораторную шнековую машину в пленки. Отдельные образцы получали прессованием на лабораторном прессе. Содержание пластификаторов варьировали в интервале объемных соотношений пластификатор / полимер от 0 до 1; использовали полностью совместимые с соответствующими полимерами пластификаторы: трихлорэтилфосфат – ТХЭФ (ГОСТ 31385–2016); трибутилфосфат – ТБФ (ТУ 2435-305-05763458–01); дибутилфталат – ДБФ, диоктилфталат – ДОФ (ГОСТ 8728–88); хлорпарафины ХП-52 (массовая доля хлора $\approx 52\%$; ТУ2493-277-00203312—2007) и ХП-66Т (массовая доля хлора $\geq 70\%$; СТО 00203275-212 – 2008). Пластификаторы использовались без дополнительной очистки. В качестве наполнителя использовали слюду СМФ-160 (ГОСТ 855 – 74).

Измерения механических показателей образцов осуществляли на приборе ДМА 8000 фирмы PerkinElmer в режимах «динамическое растяжение» с постоянной частотой 1 Гц, в интервале температур от минус 50°C до +150°C, в режиме нагревания со скоростью 1°C в минуту. Размеры образцов 60×20×10 мм. Экспериментальные данные по динамическим механическим свойствам полимеров получают в виде зависимостей параметров E' , E''

и η от температуры при фиксированной частоте. По этим экспериментальным зависимостям определяли величины η_{\max} , $T_{\eta_{\max}}$, E' и вычисляли значения параметров TA и $\Delta T_{0,3}$. Поскольку чрезмерное размягчение отдельных образцов приводило к тому, что они при повышенной температуре не соответствовали спецификациям прибора ДМА 8000 PerkinElmer, на высокотемпературном конце перехода была использована экстраполяция кривых до базовой линии. Значения параметров η_{\max} , TA и $\Delta T_{0,3}$ были скорректированы на инструментальные фоновые эффекты, которые для каждого образца определялись как минимальное постоянное значение коэффициента механических потерь η_0 , достигаемое на низкотемпературной ветви зависимостей $\eta = \eta(T)$ [3, 4].

Влияние пластификаторов на диссипативные свойства пластифицированных композиций на основе ПВА, ПБМА и ПММА.

Возможность создания «типорядов» вибропоглощающих пленочных материалов из пластифицированных композиций на основе ПВА и ПБМА была показана в работах [15, 16]. Следует отметить, что речь идет о вибродемпфирующих материалах, которые используются в качестве внутренних слоев конструкций или армированных покрытий, и их взаимодействие с внешней средой возможно исключительно по кромке слоистого материала. Учитывая, что в большинстве практических случаев в конструкциях дополнительно используется специальная герметизация кромок, изменения свойств композиций во времени из-за миграции пластификаторов или их летучести не происходит.

В таблице 1 (Т1) и 2 (Т2) приведены данные по влиянию вида и количества введенного пластификатора на диссипативные свойства композиций на основе ПВА (Т1), ПММА (Т2) и ПБМА (Т2).

Таблица 1. Диссипативные свойства пластифицированных композиций из ПВА.

ПВА								
№	Основной пластификатор	Основной пластификатор*	Дополнительный пластификатор*	$T_{\eta_{\max}}$, °C	η_{\max}	TA, °K	$\Delta T_{0,3}$, °K	$E' **$, МПа
1	–	–	–	43,1	2,5	39,2	31	25,0
2	ТХЭФ	0,16	–	30,5	2,7	44,4	37	18,0
3	ТХЭФ	0,25	–	23,0	2,9	45,5	39	11,0
4	ТХЭФ	0,32	–	15,2	2,7	45,7	38	8,0
5	ТХЭФ	0,37	–	12,4	2,7	44,0	32	16,0
6	ТХЭФ	0,44	–	9,5	2,8	40,7	30	9,0
7	ТХЭФ	0,72	–	-3,2	2,4	43,2	29	2,0
8	ТХЭФ	1,00	–	-14,7	1,9	35,8	28	0,7
9	ДБФ	0,37	–	11,3	2,6	47,1	33	5,5
10	ХП-52	0,25	–	36,0	2,6	41,6	33	16,0
11	ХП-52	0,37	–	31,0	2,5	45,3	35	12,0
12	ХП-52	0,43	–	31,0	2,6	43,9	37	13,0
13	ТХЭФ	0,37	+ 0,15 ХП-52	7,6	3,1	54,6	35	9,0
14	ТХЭФ	0,37	+ 0,30 ХП-52	3,6	3,2	54,8	34	7,8
15	ТХЭФ	0,37	+ 0,15 ХП-66	16,8	3,0	48,9	34	6,9
16	ТХЭФ	0,37	+ 0,30 ХП-66	18,8	2,9	49,0	38	9,6
ПВА + наполнитель (слода)								
			% слоды ***					
17	ТХЭФ	0,30	–	19,3	2,8	48,0	35	7,5
18	ТХЭФ	0,30	20	19,1	2,6	46,5	38	13,0
19	ТХЭФ	0,30	40	18,7	2,3	46,0	39	17,2
20	ТХЭФ	0,72	40	-4,6	2,2	43,0	34	11,4

Анализ экспериментальных результатов, представленных в таблицах 1 и 2, позволяет сделать следующие общие выводы о диссипативных свойствах исследованных пластифицированных композиций:

- введение пластификаторов приводит к снижению $T_{\eta_{\max}}$ для всех полимеров, причем уменьшение $T_{\eta_{\max}}$ прямо пропорционально объемной доле пластификатора [16], что свидетельствует о

полной совместимости в системах полимер-пластификатор, в исследованных пределах;

- введение пластификатора в исследованные полимеры влияет не только на $T_{\eta_{\max}}$, но также и на величины характеристик η_{\max} , TA и $\Delta T_{0,3}$, причем этот эффект наблюдается для всех исследованных полимеров и пластификаторов;

- при введении пластификатора в полимер величина η_{\max} сначала возрастает, достигает своего максимального значения, а при дальнейшем увеличении содержания пластификатора начинает снижаться. Для наиболее подробно исследованных композиций ПВА + ТХЭФ (№1–8, Т1) и ПБМА + ДОФ (№25–30, Т2) максимальный эффект ($\eta_{\max} = 2,9$ для ПВА, 1,6 для ПБМА, 1,7 для ПММА) наблюдается при содержании пластификаторов 0,2–0,4 об.%. Сходным образом ведут себя две другие характеристики исследованных полимерных композиций: TA и $\Delta T_{0,3}$; - модули упругости E' , определенные при температуре $T_{\eta_{\max}}$, с увеличением содержания пластификатора монотонно уменьшаются и имеют максимальное значение для непластифицированного полимера.

Таблица 2. Диссипативные свойства пластифицированных композиций из ПММА и ПБМА.

ПММА								
№	Основной пластификатор	Основной пластификатор*	Дополнительный пластификатор*	$T_{\eta_{\max}}$, °C	η_{\max}	TA, °K	$\Delta T_{0,3}$, °K	$E' **$, МПа
21	–	–	–	120,8	1,5	33	40	15,7
22	ДБФ	0,13	–	80,6	1,7	38	41	7,8
23	ДБФ	0,26	–	68,2	1,6	38	42	10,5
24	ДБФ	0,50	–	48,8	1,4	34	34	3,7
ПБМА								
25	–	–	–	51,5	1,2	34	48	10,0
26	ДОФ	0,11	–	31,2	1,5	51	52	10,0
27	ДОФ	0,22	–	20,1	1,5	52	50	7,5
28	ДОФ	0,29	–	12,1	1,5	53	53	4,5
29	ДОФ	0,40	–	4,1	1,4	41	42	5,8
30	ДОФ	0,54	–	-4,4	1,3	33	43	3,6
31	ХП-52	0,31	–	21,0	1,5	57	54	7,4
32	ХП-66	0,37	–	51,6	2,1	56	52	12,1
33	ДОФ	0,29	+0,15 ХП-52	3,1	1,7	55	54	4,8
34	ДОФ	0,29	+0,30 ХП-52	-3,0	1,7	55	53	4,0
35	ДОФ	0,29	+0,15 ХП-66	18,3	1,8	66	66	4,4
36	ДОФ	0,29	+0,30 ХП-66	19,7	2,1	70	67	4,1
37	ДОФ	0,40	+0,14 ХП-66	9,9	1,9	58	50	3,9
ПБМА + наполнитель (слода)								
			% слоды ***					
38	ТБФ	0,27	–	15,0	1,5	54	53	2,5
39	ТБФ	0,27	10	15,0	1,4	53	53	8,4
40	ТБФ	0,27	20	15,4	1,3	51	56	14,0
41	ТБФ	0,27	30	16,1	1,3	50	60	20,2

* – указано объемное соотношение пластификатор/полимер;

** – значение модуля упругости E' при температуре максимального демпфирования $T_{\eta_{\max}}$, °C

*** – указан массовый % наполнителя к сумме масс (полимер + пластификатор).

Из сопоставления данных, приведенных в таблицах 1 и 2, можно выделить особенности, характерные для пластифицированных композиций каждого вида. Так, пластифицированные композиции на основе ПБМА могут быть использованы для изготовления сэндвичевых демпфирующих материалов, работающих в интервале температур +50 ÷ +120, тогда как композиции на основе ПВА и ПБМА – для температур минус 10 ÷ +50. Интервал

температур эффективного демпфирования $\Delta T_{0,3}$ составляет $\sim 30\text{--}38^\circ$ для композиций на основе ПВА, $\sim 40^\circ$ для композиций на основе ПММА и $48\text{--}50^\circ$ – для ПБМА-композиций, при этом значения величин T_A для композиций на основе ПВА и ПБМА достаточно близки между собой. Таким образом, при разработке демпфирующих материалов и сэндвичевых демпфирующих конструкций, работающих в узком диапазоне температур и частот, в качестве вязкоупругого внутреннего слоя целесообразно использовать ПВА-композиции, в других позициях предпочтительно использование пленок на основе пластифицированного ПБМА, которые имеют перед ПВА ряд дополнительных преимуществ [17].

Влияние наполнителя на диссипативные свойства пластифицированных композиций на основе ПВА и ПБМА.

Наиболее перспективными наполнителями для получения вибропоглощающих полимерных композиций являются неактивные наполнители чешуйчатой или пластинчатой морфологии, такие как слюда или графит [14]. На рис. 1 представлены экспериментальные данные по влиянию количества введенного наполнителя (слюда СМФ-160) на температурные зависимости динамических механических характеристик пластифицированных композиций на основе ПБМА. Данные по влиянию количества введенной слюды на величины η_{\max} , T_A , $\Delta T_{0,3}$ и E_1^{**} приведены также и в Т2).

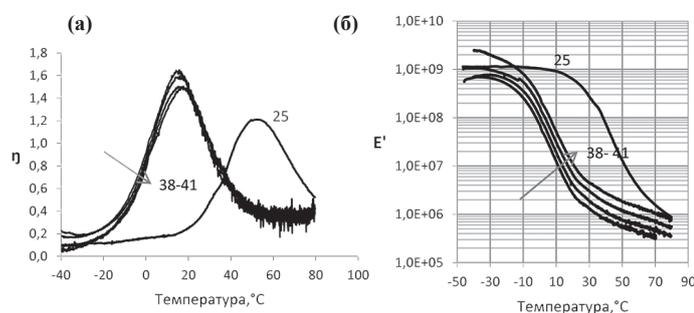


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента потерь (а) и модуля упругости (б) для ПБМА с различным содержанием слюды, пластификатор ТБФ. Обозначения соответствуют нумерации образцов в табл. 2.

Из данных, представленных на рис. 1, можно сделать следующий вывод: увеличение содержания слюды в композиции ПБМА приводит к незначительному увеличению динамического модуля упругости композиции во всем температурном диапазоне, незначительно снижает коэффициент механических потерь и практически не влияет на температуру максимального демпфирования (№38–41, Т2). Аналогичные зависимости наблюдаются и для пластифицированных наполненных слюдой композиций на основе ПВА, содержащих пластификатор в концентрациях до 40 об.% (рис. 2, №17, 19, Т1). Следует отметить, что при больших содержаниях пластификатора введение слюды приводит к заметному увеличению модуля упругости во всем температурном диапазоне (рис. 2, №7, 20, Т1).

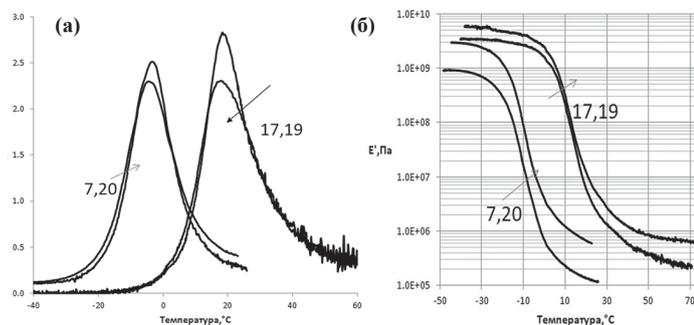


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента потерь η (а) и динамического модуля упругости E' (б) для ПВА с различным содержанием пластификатора ТХЭФ и слюды. Обозначения соответствуют нумерации образцов в таблице 1.

Форма и ширина кривых $\eta = \eta(T)$ для обоих видов полимерных композиций не зависят от содержания наполнителя; возникновения дополнительных механизмов релаксации не наблюдается. Использование высоких содержаний неактивных пластинчатых наполнителей в пластифицированных композициях на основе ПВА и ПБМА без существенного изменения их динамических свойств

привлекательно с экономической точки зрения, но приводит к снижению их адгезионных характеристик, что осложняет изготовление из них слоистых демпфирующих конструкций вида металл-полимер-металл. Тем не менее, при получении композиций с очень высоким содержанием пластификатора (выше 50 об.%), даже незначительное увеличение модуля упругости при введении увеличенного количества пластинчатого наполнителя типа слюды (до 40 масс.%) имеет большое практическое значение для решения ряда технологических проблем, связанных с повышенной липкостью таких пленок.

Регулирование демпфирующих свойств пластифицированных композиций ПВА и ПБМА введением хлорпарафинов.

Учитывая, что введение низкомолекулярных хлорсодержащих соединений в полимеры может приводить к улучшению их диссипативных свойств [10], нами проводилось исследование влияния добавок хлорпарафинов ХП-52 и ХП-66 на механические динамические свойства пластифицированных композиций ПВА и ПБМА. На первом этапе сопоставляли диссипативные характеристики непластифицированных ПВА и ПБМА с характеристиками их композиций, содержащих только пластификаторы ХП-52 и ХП-66. Соответствующие результаты представлены на рис. 3.

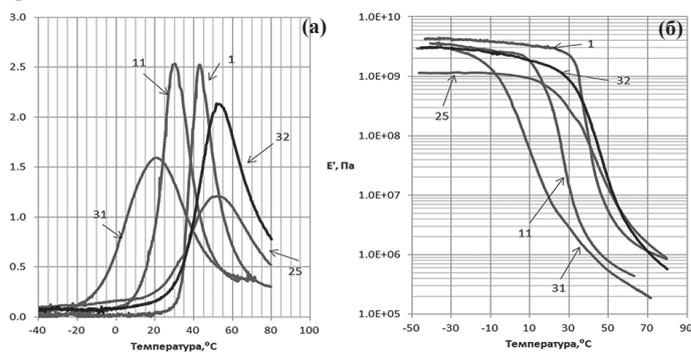


Рис. 3. Влияние хлорпарафиновых пластификаторов на температурные зависимости коэффициента потерь (а) и модуля упругости (б) для ПВА (№№ 1, 11) и ПБМА (№№ 25, 31, 32). Обозначения композиций приведены в таблице 1 и 2.

Из представленных на рис. 3 и в таблицах 1 и 2 данных видно, что ХП оказывают существенное влияние как на модуль упругости ПБМА, так и на его диссипативные характеристики; для ПВА введение ХП-52 влияет на модуль упругости, но слабо влияет на его диссипативные характеристики.

Известно, что величина η_{\max} в конкретной композиции прямо пропорциональна «модулю релаксации» E_p , который определяется как

$$E_p = (E'_{ст} - E'_{эл}) / E'_{эл} \approx E'_{ст} / E'_{эл} \quad (1), \text{ т.к. } E'_{ст} \gg E'_{эл}$$

где $E'_{ст}$ – модуль упругости в стеклообразном состоянии, $E'_{эл}$ – среднее значение модуля упругости материала в высокоэластичном состоянии и $E'_{ст} \gg E'_{эл}$ (для термопластичных материалов, у которых отсутствует выраженное плато эластичности, в качестве $E'_{эл}$ используют значение E' при одной температуре, в нашем случае, например при $T = +60^\circ\text{C}$) [11, 18]. Представленные на рис. 3б данные свидетельствуют, что в случае ПБМА (№№31, 32), пластифицированного ХП-52 и ХП-66, величины $E'_{ст}$ выше, а величины $E'_{эл}$ ниже, чем соответствующая величина для гомополимера (№25). Результатом, в соответствии с выражением (1), является существенное увеличение η_{\max} для пластифицированных композиций. Величины T_A и $\Delta T_{0,3}$ для обоих полимеров увеличиваются по сравнению с непластифицированным полимером, но это увеличение сопоставимо с эффектами, полученными при использовании других пластификаторов. В случае ПВА (кривые №1 и №11 на рис. 3б) столь же существенной разницы в модуле релаксации E_p не наблюдается. Аналогичный вывод можно сделать, сопоставляя экспериментальные данные, представленные под соответствующими номерами в таблицах 1 и 2.

Сравнительно высокая температура заморозки пластификатора ХП-52 ($T_z = \text{минус } 15^\circ\text{C}$) и его ограниченная совместимость как с ПВА, так и с ПБМА, не позволяет варьировать в широких пределах параметр $T_{\eta_{\max}}$, поэтому на втором этапе мы исследовали смеси

двух пластификаторов. В качестве исходных были выбраны композиции ПВА + 0,31 ТХЭФ (№5, табл. 1) и ПБМА + 0,29 ДОФ (№28, табл. 2). Температуры $T_{\eta_{\max}}$ для исходных композиций составляли 12°C и 12,1°C, соответственно. Экспериментальные результаты представлены на рис. 4 и 5, а также в таблице 1 (№№ 5, 13–16) и таблице 2 (№№ 28, 29, 32–36).

Из данных, представленных на рис. 4 и рис. 5, видно, что введение в композицию ХП-52, имеющего температуру замерзания минус 15°C, сдвигает $T_{\eta_{\max}}$ модифицированных композиций в низкотемпературную область, тогда как добавка ХП-66 (температура плавления + 70°C) сдвигает температуру максимального демпфирования модифицированных композиций в область более высоких температур. Причем величина температурного сдвига в обоих случаях коррелирует с количеством добавленного ХП, аналогично тому, что наблюдалось для хлорированного полиэтилена [11].

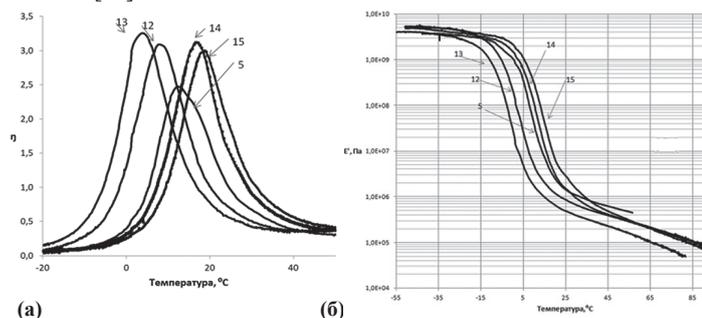


Рис. 4. Влияние добавок ХП на температурные зависимости коэффициента потерь (а) и динамического модуля упругости (б) для композиции ПВА + 0,31 ТХЭФ. Обозначения приведены в таблице 1.

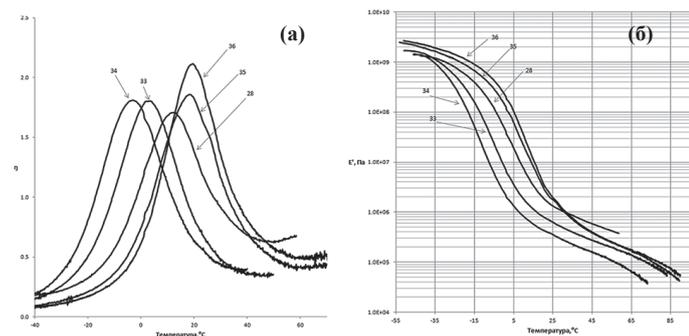


Рис. 5. Влияние добавок ХП на температурные зависимости коэффициентов потерь (а) и модуля упругости (б) для композиции ПБМА + 0,29 ДОФ. Обозначения приведены в таблице 2.

Кроме того, введение как ХП-52, так и ХП-66 в состав пластифицированных композиций не только существенно увеличивает коэффициент механических потерь η_{\max} , но и ведет к существенному увеличению величин ТА для ПВА и ПБМА. Величина $\Delta T_{0,3}$ остается практически неизменной для ПВА, но заметно увеличивается для ПБМА композиций, достигая при использовании ХП-66 значений 66–67° (№№34, 35). При высоких содержаниях ДОФ эффект частично нивелируется (№№29, 37).

Экспериментальные данные, представленные на рис. 4(б) и 5(б) показывают, что в модифицированных ХП-52 и ХП-66 композициях значения $E'_{\text{сб}}$ по крайней мере не ниже, чем для исходной композиции, тогда как значения $E'_{\text{эл}}$ (определенные, например, при температуре +45°) для модифицированных композиций ниже, чем в исходных. Таким образом, и в случае добавления ХП к уже пластифицированным композициям модуль релаксации, определяемый по формуле (1), увеличивается. Достигаемые эффекты увеличения диссипативных свойств композиций сохраняются неизменными во времени, хотя по абсолютному значению они не столь впечатляющие, как при введении ПЗФ [5, 10, 12]. Таким образом, используя смеси пластификаторов, можно существенно улучшить демпфирующие свойства пластифицированных композиций на основе ПВА и ПБМА.

Литература

1. E.M. Kerwin, Jr., E.E. Ungar. Requirement Imposed on Polymer Materials by Structural Damping Application. // Sound and Vibration Damping with Polymers. ACS Symp. Ser. Am. Chem. Soc. Washington, DC, 1990, P. 317–345.
2. Chakraborty B.C., Debdatta Ratna. Polymer for vibration damping applications // Elsevier. 2020. P. 348. eBook ISBN: 9780128192535.
3. M.C.O. Chang, D.A. Thomas, L.H. Sperling. Characterization of Area Under Loss Modulus and Tan δ -Temperature Curves: Acrylic Polymers and Their Sequential Interpenetrating Polymer Networks // J. Appl. Polym. Sci., 1987, Vol. 34, P. 409–422.
4. T. Ogawa, T. Yamada. A Numerical Prediction on Peak Area in Loss Factor for Polymers // J. Appl. Polym. Sci., 1994, Vol. 53, P. 1663–1666.
5. X. Yin, Ch. Liu, Y. Lin, A. Guan, G. Wu. Influence of hydrogen bonding interaction on the damping properties of poly (n-butyl methacrylate)/small molecule hybrids // J. Appl. Polym. Sci., 2015, 132, 41954. DOI: 10.1002/app.41954.
6. X. He, M. Qu, X. Shi. Damping Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Rubber/ Polylactic Acid Blends // Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2016, 4, 15–22. <http://dx.doi.org/10.4236/msce.2016.43003>.
7. R.A.S. Moreira, J. Dias Rodrigues. Multilayer Damping Treatments: Modeling and Experimental Assessment. // Journal of Sandwich Structures and Materials. 2010, Vol. 12, P. 181–198.
8. H. Zhang, X. Ding, Q. Wang, W. Ni, H. Li. Topology optimization of composite material with high broadband damping. // Computers and Structures, 2020, 239, 106331. <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2020.106331> 0045-7949.
9. Ионов А.В. Средства снижения вибрации и шума на судах. СПб: ЦНИИ им. акад. А. Н. Крылова, 2000. – 368 с.
10. Laurence E. Nilsen, Robert. F. Landel. Mechanical Properties of Polymers and Composites. 2nd., ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1994.
11. Chifei Wu. Organic Hybrid of Chlorinated Polyethylene and Hindered Phenol. IV. Modification on Dynamic Mechanical Properties by Chlorinated Paraffin. // J. of Polymer Sci.; Part B: Polymer Physics, 2001, Vol. 39, P. 23–31.
12. Волоцкий А.Н., Юркин Ю.В., Черкасов В.Д., Авдонин В.В., Мансурова И.А. Оценка влияния полярности пластификатора на динамические свойства полимерных материалов на основе этиленвинилацетата // Вестник БГТУ им В.Г. Шухова. 2018, №9, С. 15–23. http://doi.org/10.12737/article_5bab4.04154876a18018689.04154876.
13. G. Shi, Y. Liu, G. Wu. β_{fast} Relaxation Governs the Damping Stability of Acrylic Polymer / Hindered Phenol Hybrids. // Macromolecules, <https://dx.doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00255>.
14. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. – 304 с.
15. Скуратова Т.Б., Кириллов С.Е., Сятковский А.И. Диссипативные свойства полимерных пленок и композитных материалов на основе поливинилацетата // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 7. 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 // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. №7. P. 952–957.
16. Сятковский А.И., Скуратова Т.Б., Трофимов Д.Н., Симонов-Емельянов И.Д. Диссипативные свойства термопластичных полимерных пленок и композитных материалов на основе полибутилметакрилата. // Материаловедение. 2021. №11 – С. 10–16. DOI: 10.31044/1684-579X-2021-0-11-10-16.
17. Сятковский А.И., Скуратова Т.Б., Крылова Ю.В., Симонов-Емельянов И.Д. Термопластичные пленки для вибропоглощающих слоистых материалов с улучшенной водостойкостью // Пластические массы. 2021. № 1–2. – С.19–21. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-1-2-19-21>
18. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во ИЛ., 1963. – 535 с.