

Динамические механические характеристики композитов на основе блок-сополимеров стирол-изопрен-стирола, полибутилметакрилата и термопластичного полиуретана

Д.А. Варанкина¹, Ю.В. Юркин¹, Е.С. Широкова¹, Р.С. Рогожкин¹

В.В. Авдонин²

¹Вятский государственный университет

²Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва

Аннотация: В статье изучены динамические-механические характеристики блок-сополимеров типа стирол-изопрен-стирол, полибутилметакрилата, термопластичного полиуретана и их смесей методом динамического механического анализа. Выявлено, что смешение нескольких типов полимеров позволяет расширить температурный диапазон эффективного вибропоглощения. Определена комбинация полимеров, обладающая высокими демпфирующими свойствами в широком температурно-частотном диапазоне. Исследовано влияние частоты колебаний на динамические-механические свойства композитов.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, динамический механический анализ, полибутилметакрилат, термопластичный полиуретан, блок-сополимер типа стирол-изопрен-стирол, вибропоглощение, демпфирующий материал, температура стеклования.

Введение

Материалы с высокими демпфирующими свойствами находят применение во многих областях науки и техники, а особенно в машиностроении и строительстве [1]. Вибрации приводят к ухудшению эксплуатационных характеристик, снижению надежности, а иногда и к усталостному разрушению различных конструкций. Для обеспечения вибрационной безопасности наиболее перспективным методом является использование систем пассивного рассеивания энергии [2,3].

В пассивных системах сейсмозащиты для снижения уровня вибрации успешно применяются вибропоглощающие полимерные композиционные материалы (ПКМ). Полимеры выделяются из числа прочих материалов своей способностью к эффективному вибродемпфированию благодаря их вязкоупругому поведению [4]. Полимеры рассеивают в виде тепла часть

энергии внешнего механического поля, затрачиваемой на колебания, вследствие релаксационных явлений, происходящих в них при циклических нагрузках [5].

Долгое время демпфирующие ПКМ изготавливались из резин на основе каучуков [6]. Однако, в последние годы в ряду многокомпонентных полимерных систем наибольшее развитие получили новые материалы, относящиеся к классу термопластичных эластомеров - термоэластопласты (ТЭП). Термоэластопласты способны в процессе эксплуатации к значительным обратимым деформациям, что свойственно резинам, однако при этом пригодны к вторичной переработке, что свойственно пластикам [7,8].

Термоэластопласты применяются в тех же областях, где и традиционная резина. При этом замещение резин термоэластопластами снижает энерго- и трудозатраты на 30% (ввиду отсутствия необходимости изготовления заготовок, вулканизации, удаления облоя), уменьшает газовыделение в 10-20 раз и обеспечивает полную утилизацию отходов. Также происходит увеличение производительности труда и съема изделий с производств в 2-2,5 раза при снижении материалоемкости изделий на 25-30% (ввиду снижения удельного веса материала) [9,10].

Теоретический анализ

Аналитический анализ демпфирующих свойств ПКМ показал, что для таких материалов демпфирующие свойства в основном определяются диссипативными свойствами полимерного вяжущего. Таким образом, разработку состава композита целесообразно начинать с выбора полимерной основы.

Эффективность вибропоглощения ПКМ обусловлена широкой областью перехода полимеров от высокоэластичного состояния к стеклообразному, где материалы демонстрируют максимальные

механические потери энергии. Однако, данные свойства высокомолекулярные соединения проявляют в узком диапазоне температур - вблизи их температуры стеклования (T_g) [11,12]. Поэтому при выборе функционального полимерного материала для композита важным фактором становится ожидаемый диапазон рабочих температур [13]. Температурный интервал определяет диапазон эффективного применения вибропоглощающих ПКМ. Известно, что гомополимеры демонстрируют эффективное демпфирование в узком температурном диапазоне вблизи их температуры стеклования, в пределах которого полимеры имеют ярко выраженную диссипацию механической энергии в виде тепла [14]. Для расширения температурного диапазона эффективного вибропоглощения были рассмотрены комбинации полимеров типа стирол-изопрен-стирол (СИС) марки SIS Vector 4113 NS, полибутилметакрилат (ПБМА) (по ТУ 6-01-958-89) и термопластичный полиуретан (ТПУ) марки МК3092.

Цель данной работы:

1. Определить возможность расширения диапазона эффективного вибропоглощения путем смешения разных типов полимеров;
2. Выявить комбинацию полимеров, обеспечивающую высокие демпфирующие свойства композита (более 0,2 у.е.) в широком температурно-частотном диапазоне;
3. Установить зависимость динамических-механических свойств композита от частоты колебаний в широком температурно-частотном диапазоне.

Методика

Материалы. Блок-сополимеры типа СИС, ПБМА и ТПУ можно рассматривать, как базовые полимеры с уникальным сочетанием прочности и эластичности. Сочетания этих полимеров могут обеспечить высокую демпфирующую способность композита в широком температурно-частотном

диапазоне. В температурном диапазоне испытаний от -80°C до $+80^{\circ}\text{C}$ максимальная демпфирующая способность полимеров достигается при пониженных температурах для блок-сополимеров типа СИС, ТПУ и при повышенных температурах для ПБМА.

В качестве базового полимера были использованы:

- блок-сополимеры типа стирол-изопрен-стирол (СИС) марки SIS Vector 4113 NS (Производство «TRSC Specialty Materials LLC»);
- полибутилметакрилат (ПБМА) (по ТУ 6-01-958-89);
- термопластичный полиуретан (ТПУ) марки МК3092 (Производство «МК полимер»).

Приготовление композиций. Для испытаний были подготовлены образцы чистых полимеров, а также подготовлены смеси блок-сополимеров СИС/ПБМА, СИС/ТПУ, ТПУ/ПБМА в соотношениях 75/25, 50/50 и 25/75 массовых частей полимера. Компоненты были смешаны в микромиксере типа Brabender. Температура смешения - 180°C , время - 6 минут.

Образцы для последующих испытаний отливались на лабораторном термопластавтомате серии SZS. Температура литья - 190°C , давление впрыска - 5 атмосфер. В результате были получены образцы светлого цвета с гладкой ровной поверхностью. Для композиций на основе СИС и ТПУ отмечена низкая адгезия к металлу. В композициях с ПБМА адгезия увеличивалась с ростом количества ПБМА в смеси.

Коэффициент механических потерь полимеров определяет эффективность гашения вибраций и не является константой. Данный коэффициент значительно зависит от температуры и частоты колебаний. В полимерах максимальные потери механической энергии ($\text{tg}\delta_{\text{max}}$) происходят в зоне перехода материала из стеклообразного состояния в высокоэластическое, т.е. в зоне размораживания сегментальной подвижности, положение которой на температурной шкале определяется

температурой стеклования ($T_{ст}$) [15]. Температуру стеклования и основные вязкоупругие свойства полимеров определяли методом динамического механического анализа (ДМА).

ДМА проводили согласно ASTM D7028-07(2015) на динамическом механическом анализаторе DMA 242C/1/F, фирма NETZSCH. Для проведения испытаний подготавливали образцы размерами не менее 5 мм в диаметре и 2 мм толщиной.

Режим испытания образцов: температурный диапазон испытаний – от -80°C до $+80^{\circ}\text{C}$; изменение температуры – 1-2 градуса в минуту; частота испытаний – 0,1; 1; 10; 50 Гц; нагрузка на образец – 5 Н.

В ходе испытаний фиксировались температура, соответствующая максимальному значению коэффициента механических потерь – T при $\text{tg}\delta_{\text{max}}$, а также зависимость изменения удельной демпфирующей способности $\text{tg}\delta$ и модуля упругости E' от температуры.

Результаты

Для каждого типа полимера и их композиций в различных соотношениях были проведены испытания на динамическом механическом анализаторе.

На рис. 1 приведены удельная демпфирующая способность и модуль упругости соответственно для чистых полимеров СИС, ПБМА, ТПУ.

Согласно проведенным исследованиям гомополимер типа стирол-изопрен-стирол марки SIS Vector 4113 NS демонстрирует максимальное значение коэффициента механических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ 1,58 при температуре стеклования $T_{ст}$ -76°C . Полибутилметакрилат (ПБМА) имеет коэффициент механических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ 1,25 при температуре стеклования $T_{ст}$ $+55^{\circ}\text{C}$. Для термопластичного полиуретана (ТПУ) марки МК3092 коэффициент механических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ равен 0,28 при температуре стеклования $T_{ст}$ -22°C . Таким образом, пики коэффициента механических потерь для всех

полимеров лежат в разных зонах температурной шкалы, а смешение этих полимеров может обеспечить широкий температурный диапазон эффективного вибропоглощения. Максимальный модуль упругости E' продемонстрировал полибутилметакрилат (ПБМА).

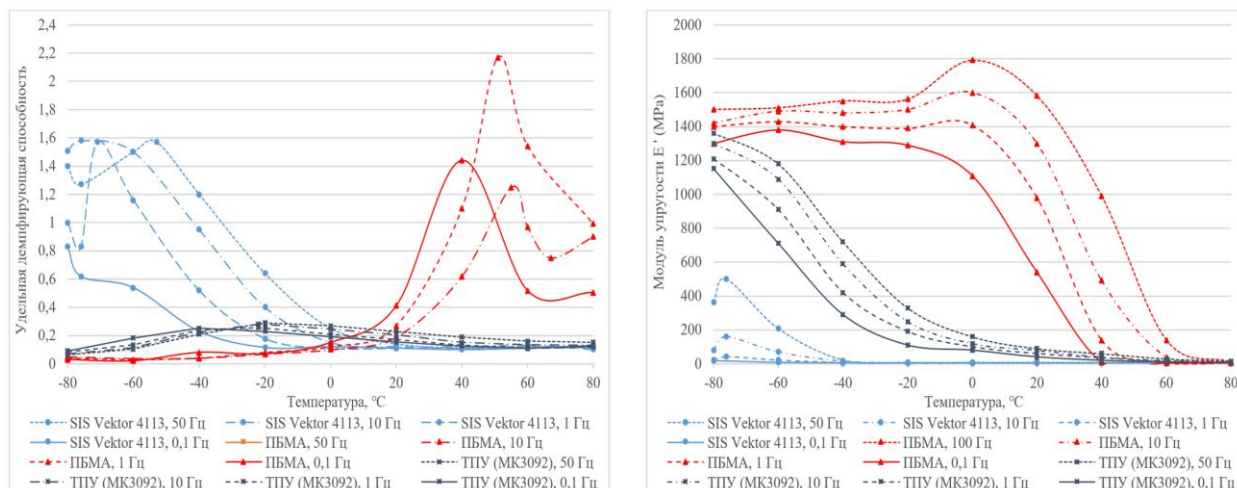


Рис. 1. – Удельная демпфирующая способность и модуль упругости материалов на основе чистого СИС, ПБМА, ТПУ при частоте 0,1; 1; 10 и 50 Гц.

Согласно проведенным исследованиям, гомополимер типа стирол-изопрен-стирол марки SIS Vector 4113 NS демонстрирует максимальное значение коэффициента механических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ 1,58 при температуре стеклования $T_{\text{ст}}$ -76°C . Полибутилметакрилат (ПБМА) имеет коэффициент механических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ 1,25 при температуре стеклования $T_{\text{ст}}$ $+55^{\circ}\text{C}$. Для термопластичного полиуретана (ТПУ) марки МК3092 коэффициент механических потерь $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ равен 0,28 при температуре стеклования $T_{\text{ст}}$ -22°C . Таким образом, пики коэффициента механических потерь для всех полимеров лежат в разных зонах температурной шкалы, а смешение этих полимеров может обеспечить широкий температурный диапазон эффективного вибропоглощения. Максимальный модуль упругости E' продемонстрировал полибутилметакрилат (ПБМА).

С увеличением частоты колебаний росли и удельная демпфирующая способность, и модуль упругости полимера. Также с ростом частоты пик исследуемых характеристик смещался в сторону положительных температур. Характер изменения динамических-механических характеристик в зависимости от частоты был одинаков для всех смесей полимеров, поэтому на графиках будут представлены полученные характеристики при частоте в 10 Гц.

На рис. 2 представлены результаты испытаний при частоте в 10 Гц для смеси полимеров типа СИС (стирол-изопрен-стирол) марки SIS Vector 4113 NS и полибутилметакрилата (ПБМА) в соотношениях 75/25, 50/50 и 25/75 массовых частей полимера.

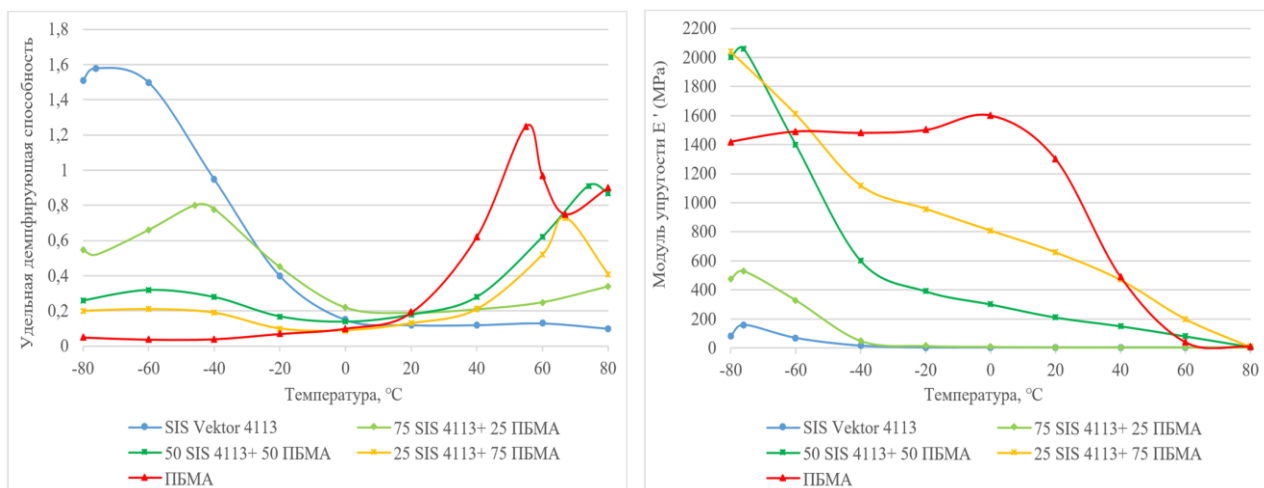


Рис. 2. – Удельная демпфирующая способность и модуль упругости материалов на основе чистого СИС, ПБМА и их комбинаций при частоте в 10 Гц.

Комбинация полимеров позволила расширить температурный диапазон эффективного вибропоглощения. Наиболее перспективным оказался композит, состоящий из 75 м.ч. SIS Vector 4113 NS и 25 м.ч. полибутилметакрилата (ПБМА). Для этого материала удельная демпфирующая способность во всем температурном диапазоне от -60°C до

+60°C составила более 0,2. Модуль упругости E' увеличивается с ростом доли ПБМА в смеси.

На рис. 3 представлены результаты испытаний при частоте в 10 Гц для смеси полимеров типа СИС (стирол-изопрен-стирол) марки SIS Vector 4113 NS и термопластичного полиуретана (ТПУ) марки МК3092 в соотношениях 75/25, 50/50 и 25/75 массовых частей полимера соответственно.

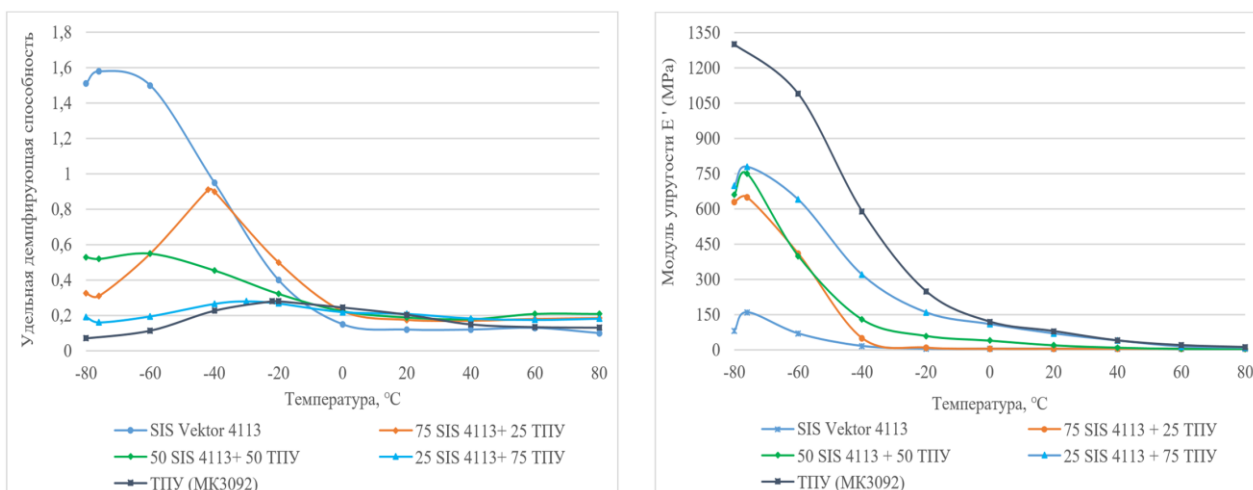


Рис. 3. – Удельная демпфирующая способность и модуль упругости материалов на основе чистого СИС, ТПУ и их комбинаций при частоте в 10 Гц.

Комбинация полимеров позволила увеличить удельную демпфирующую способность композита в области положительных температур по сравнению с гомополимером SIS Vector 4113 NS. Однако, значения лежат в области 0,2 и ниже, что является неудовлетворительным результатом. Модуль упругости E' увеличивается с ростом доли ТПУ в смеси.

На рис. 4 представлены результаты испытаний при частоте в 10 Гц для смеси полимеров полибутилметакрилата (ПБМА) и термопластичного полиуретана (ТПУ) марки МК3092 в соотношениях 75/25, 50/50 и 25/75 массовых частей полимера соответственно.

Комбинация полимеров позволила увеличить демпфирующую способность композиции в области отрицательных температур по сравнению с чистым ПБМА. Однако, значения лежат в области 0,2 и ниже, что является неудовлетворительным результатом. Модуль упругости E' в области положительных температур выше для материалов с большим содержанием ПБМА, в области отрицательных температур - для материалов с большим содержанием ТПУ.

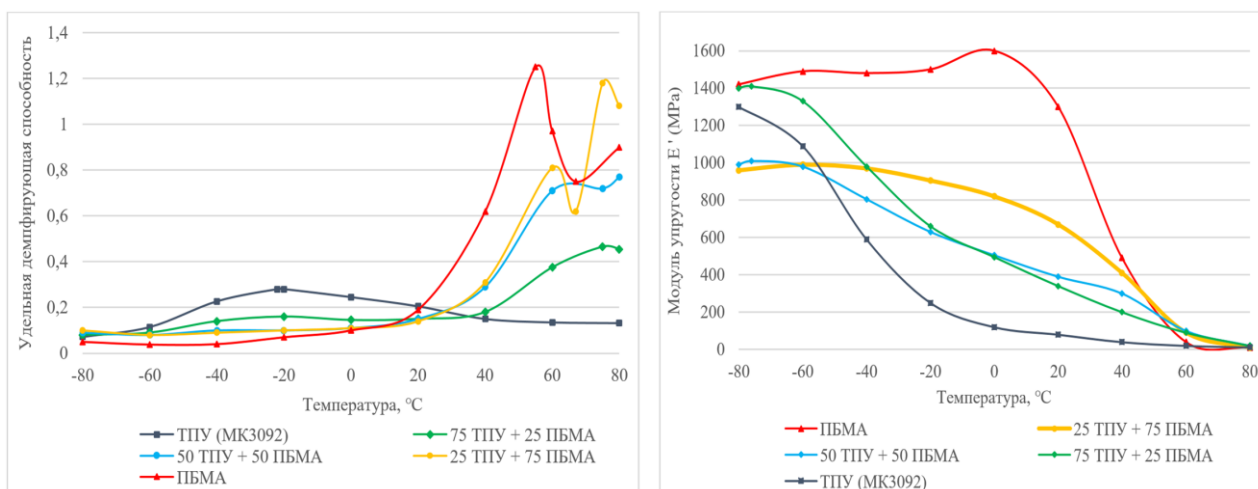


Рис. 4. – Удельная демпфирующая способность и модуль упругости материалов на основе чистого ТПУ, ПБМА и их комбинаций при частоте в 10 Гц.

Заключение

В ходе проведенных исследований для блок-сополимеров типа стирол-изопрен-стирол (СИС) марки SIS Vector 4113NS, полибутилметакрилата (ПБМА) по ТУ 6-01-958-89, термопластичного полиуретана (ТПУ) марки МК-3092, а также их композиций в различных соотношениях были определены динамические-механические характеристики в широком температурном (от -80°C до +80°C) и частотном диапазонах (0,1Гц, 1Гц, 10Гц, 50Гц).

Согласно полученным данным, расширение диапазона эффективного вибропоглощения возможно путем смешения нескольких типов полимеров, температура стеклования которых лежит в разных температурных зонах.

Наиболее перспективной комбинацией полимеров, обеспечивающей высокие демпфирующие свойства в широком температурно-частотном диапазоне, является комбинация полимеров SIS Vector 4113 NS и полибутилметакрилата (ПБМА) в соотношении 75 м.ч. на 25 м.ч. полимера соответственно. Для этого материала удельная демпфирующая способность во всем температурном диапазоне от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$ составила более 0,2.

Увеличение частоты колебаний привело к росту удельной демпфирующей способности и росту модуля упругости композита. Также с ростом частоты пик исследуемых характеристик смещался в сторону положительных температур. Характер изменения динамических-механических характеристик в зависимости от частоты был одинаков для всех смесей полимеров.

Благодарности. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00301, <https://rscf.ru/project/21-79-00301/>.

Литература

1. Fan R., Meng G., Yang J., He C. Experimental study of the effect of viscoelastic damping materials on noise and vibration reduction within railway vehicles // Journal of Sound and Vibration. – 2009. – Vol. 319, № 1-2. – pp. 58-76.

2. Смирнов И.И., Захарова К.В. Обоснование конструктивных особенностей энергопоглотителей для сейсмозащиты сооружений // Инженерный вестник Дона. – 2012. – №4 (2). URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1313.

3. Чипко С.А., Бурцева О.А. Система компенсации колебаний высотного сооружения в сейсмоактивной зоне // Инженерный вестник Дона. – 2014. – №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2249.
 4. Черкасов, В.Д., Юркин Ю.В., Авдонин В.В. Битумно-каучуковое вяжущее для эффективных вибропоглощающих покрытий // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – № 8(43). – С. 7-13.
 5. Авдонин В.В. Вибропоглощающие композиционные покрытия: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.23.05. 2015. – 123 с.
 6. Сагомонова В.А., Долгополов С.С., Сорокин А.Е., Целикин В.В. Оценка возможности применения вибропоглощающего материала на основе полиуретана в качестве уплотнителей // Труды ВИАМ. – 2021. – №10 (104). – С. 28-35.
 7. Kaliyathan A.V., Rane A.V., Kanny K., Maria H.J., Thomas S. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering // Elsevier Inc. – 2022.
 8. Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р. Изменение свойств эластомерных композиций при различных видах старения // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2018. – №2 (2). – С. 30-34.
 9. Abitha V.K., Rane V.A., Kanny K., Hanna J.M., Thomas S. Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers // Elsevier Inc. – 2022. – 3620 p.
 10. Waseem S.K., Eylem A., Md. Nizam U., Asmatulu R. Recycling and Reusing of Engineering Materials // Elsevier Inc. – 2022. – 366 p.
 11. Трифонова И.П., Румянцева Д.Е., Грубов Д.А., Бурмистров В.А. Демпфирующие свойства наполненных пеностеклокерамикой композиций на основе ПВА-дисперсий // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2024. – № 3(79). – С. 102-107.
-

12. Волоцкой А.Н., Юркин Ю.В., Авдонин В.В. Влияние типа наполнителя на динамические свойства вибропоглощающих полимерных композиционных материалов на основе этиленвинилацетата // Современные наукоемкие технологии. – 2018. – № 12-1. – С. 31-36.

13. Rao M. D. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes // Journal of Sound and Vibration. – 2003. – Vol. 262. – №. 3. – pp. 457-474.

14. Олейник Э.Ф., Мазо М. А., Стрельников И. А. Механизм пластичности стеклообразных полимеров: картина по результатам компьютерного моделирования // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2018. – Т. 60, № 1. – С. 3-57.

15. Сытый Ю.В., Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Большаков В.А. Вибропоглощающие материалы на основе термоэластопластов // Труды ВИАМ. – 2013. – №3. – С. 51-54.

References

1. Fan R., Meng G., Yang J., He C. Journal of Sound and Vibration. 2009. Vol. 319, № 1-2. pp. 58-76.

2. Smirnov I.I., Zaharova K.V. Inzhenernyj vestnik Dona. 2012. №4 (2). URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p2y2012/1313.

3. Chipko S.A., Burceva O.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2014. №1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2014/2249.

4. Cherkasov, V.D., Yurkin YU.V., Avdonin V.V. Inzhenerno-stroitel'nyy zhurnal. 2013. № 8(43). pp. 7-13.

5. Avdonin V.V. Vibropogloshchayushchiye kompozitsionnyye pokrytiya [Vibration-absorbing composite coatings]. 2015. 123 p.

6. Sagomonova V.A., Dolgopolov S.S., Sorokin A.E., Celikin V.V. Trudy VIAM. 2021. №10 (104). pp. 28-35.



7. Kaliyathan A.V., Rane A.V., Kanny K., Maria H.J., Thomas S. Elsevier Inc. 2022.
8. Dolinskaja R.M., Prokopchuk N.R. Trudy BGTU. Serija 2: Himicheskie tehnologii, biotehnologija, geojekologija. 2018. №2 (2). pp. 30-34.
9. Abitha V.K., Rane V.A., Kanny K., Hanna J.M., Thomas S. Elsevier Inc. 2022. 3620 p.
10. Waseem S.K., Eylem A., Md. Nizam U., Asmatulu R. Elsevier Inc. 2022. 366 p.
11. Trifonova I.P., Rummyantseva D.YE., Grubov D.A., Burmistrov V.A. Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii. Regional'noye prilozheniye. 2024. № 3(79). pp. 102-107.
12. Volotskoy A.N., Yurkin YU.V., Avdonin V.V. Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii. 2018. № 12-1. pp. 31-36.
13. Rao M. D. Journal of Sound and Vibration. 2003. T. 262. №. 3. pp. 457-474.
14. Olejnik Je.F., Mazo M. A., Strel'nikov I. A. Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serija A. 2018. T. 60, № 1. pp. 3-57.
15. Sytyj Ju.V., Sagomonova V.A., Kisljakova V.I., Bol'shakov V.A. Trudy VIAM. 2013. №3. pp. 51-54.

Дата поступления: 23.09.2024

Дата публикации: 31.10.2024