

Исследование тангенса угла механических потерь и прочности вибропоглощающих материалов на основе этиленвинилацетата, модифицированных каучуками

А.Н. Волоцкой, Ю.В. Юркин, В.В. Авдонин

Вятский государственный университет, Киров

Аннотация: Данная работа посвящена проблеме разработки вибропоглощающих полимерных материалов с высокими демпфирующими свойствами в широком диапазоне температур. Цель статьи заключается в изучении тангенса угла механических потерь и прочности полимерных материалов на основе этиленвинилацетата при добавлении в них дополнительных полимеров в виде каучуков. Ключевыми методами к исследованию данной проблемы является метод динамического механического анализа, направленный на получение информации об изменении динамических свойств полимерных материалов, подвергнутых осциллирующим нагрузкам в зависимости от частоты и температуры, а также стандартная разрывная машина. Благодаря установленным экспериментальным зависимостям удалось определить тип дополнительного полимера, расширяющего температурный участок эффективного вибропоглощения и повышающего прочность при растяжении композитов на основе этиленвинилацетата. Установлено процентное содержание по объему дополнительного полимера, при котором его эффективность на динамические и механические свойства композитов на основе этиленвинилацетата будет наибольшей.

Ключевые слова: этиленвинилацетат, полимер, хлорбутилкаучук, бутадиен-нитрильный каучук, прочность, вибропоглощение, температура стеклования, динамический механический анализ

1. Введение

Современное развитие техники и технологии приводит к возрастанию акустического воздействия на окружающую среду и человека. Данная проблема наиболее остро стоит в строительстве, машиностроении. В жилых и общественных зданиях элементами, находящимися под действием вибрационной нагрузки являются: климатическое оборудование, трубопроводы систем отопления и вентиляции, полы, лифтовые установки.

Одним из путей снижения уровня воздействия вибрации является применение современных полимерных композиционных материалов, эффективно работающих в широком интервале температур.

Полимерные материалы нередко находят свое применение во многих отраслях промышленности, поскольку обладают рядом преимуществ перед традиционными материалами [1, 2]. Вязкоупругие свойства полимеров делают их наиболее подходящими компонентами для использования в качестве основы вибропоглощающих материалов (ВМ). Особенность полимеров заключается в наличии у них переходной области от стеклообразного до эластичного состояния, которая имеет большой потенциал в плане гашения вибрации. Эффективность вибропоглощения полимерных материалов определяется высотой и шириной пика тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) и величиной динамического модуля упругости. Однако полимеры показывают эффективные вибропоглощающие свойства ($tg\delta > 0,3$) в узком температурном диапазоне ($20\div 30^\circ\text{C}$) вблизи температуры стеклования (T_c) полимера [3, 4]. Существует большое количество методов, направленных на усиление эффективности вибропоглощающих свойств полимерных материалов [5]. Например, для повышения тангенса угла механических потерь рекомендуется добавлять различные модификаторы в виде олигомеров [6, 7]. Эффективным методом, направленным на расширение температурного участка эффективного вибропоглощения является использование мультикомпонентной полимерной системы (два и более полимера) в составе ВМ [8, 9].

Этиленвинилацетат (ЭВА) представляет собой сополимер этилена и винилацетата. Величина максимума $tg\delta$ этиленвинилацетата зависит от содержания в нем полярных винилацетатных звеньев. С ростом содержания винилацетатных звеньев в цепях увеличивается полярность макромолекул, интенсивность внутри- и межмолекулярных взаимодействий. В результате происходит увеличение максимума $tg\delta$ в ЭВА в ходе циклического деформирования [5]. Таким образом, этиленвинилацетат обладает высокими диссипативными свойствами благодаря наличию в своей структуре полярных

сложных эфиров винилацетата в виде боковых групп, а тангенс угла механических потерь может достигать порядка 1 у.е. [10]. Хлорбутилкаучук и бутадиен-нитрильный каучук относятся к полярным каучукам и применяются в качестве полимерной основы для вибропоглощающих материалов из-за их высокого значения тангенса угла механических потерь. Таким образом, ожидается, что смешивание полярного ЭВА с хлорбутилкаучуком или бутадиен-нитрильным каучуком позволит расширить температурный диапазон эффективного демпфирования и улучшить механические свойства вибропоглощающего полимерного материала на основе ЭВА.

В работе было исследовано влияние дополнительных полимеров (хлорбутилкаучука и бутадиен-нитрильного каучука) на динамические механические свойства вибропоглощающих полимерных материалов на основе этиленвинилацетата с целью разработки ВМ с высокими прочностными, вибропоглощающими свойствами и эффективными в широком диапазоне температур.

2. Материалы и методы исследования

Свойства этиленвинилацетата зависят от процентного содержания в нем винилацетатных (ВА) звеньев. Основные характеристики ЭВА с различным содержанием ВА звеньев представлены в табл.1.

Таблица №1

Свойства этиленвинилацетата с различным содержанием ВА звеньев

№ п/п	Марка	Содержание ВА звеньев, %	Температура плавления, °С	Предел прочности при растяжении, МПа
1	EA19150	19	80	7
2	ES28005	28	72	13,5
3	EA40055	40	53	4,8

Этиленвинилацетат с содержанием ВА звеньев 19 и 28% имеет высокую температуру плавления, однако ЭВА с содержанием ВА звеньев 19% обладает низким пределом прочности при растяжении. Этиленвинилацетат с содержанием ВА звеньев 40% имеет самые низкие характеристики прочности и температуры плавления. Таким образом, в качестве полимерной основы был выбран этиленвинилацетат LG EVA ES 28005 («LG Chem», Южная Корея) с содержанием ВА звеньев 28%.

В качестве пластификатора использовался хлорпарафин ХП-470(ХП) ТУ 2493-379-05763441-2002 (ВитаХим, Россия). Объемное содержание хлорпарафина в составе смеси 40%.

Мел («ГЕОКОМ», Россия) применялся как инертный наполнитель. Объемное содержание наполнителя в составе полимерной композиции $50 \pm 1\%$.

Эфир канифоли глицериновый (ЭК) ТУ 2435-063-05788576-2008 (ОАО «ОРГСИНТЕЗ», г. Нижний Новгород) использовался в качестве модифицирующей добавки.

В качестве дополнительных полимеров применялись каучуки следующих марок: бутадиен-нитрильный каучук СКН-40, хлорбутилкаучук ХБК-139 объемным содержанием 10, 20 и 30 % по объему.

Полимерные смеси изготавливали при помощи лабораторного смесителя периодического действия с тангенциальными роторами. Первоначально перемешивали основной полимер при температуре 120°C при числе оборотов 44 об/мин в течение 20 минут. Далее полимер смешивали с пластификатором, добавляли наполнитель, модификатор и дополнительный полимер, а затем раскатывали на вальцах до получения материала однородной толщины.

Составы и марки исследуемых композитов приведены в табл.2.

Таблица № 2

Составы и марки исследуемых композитов на основе этиленвинилацетата

№ п/п	Марка композита	Структурообразующий компонент					
		ЭВА	ХП	Мел	ЭК	СКН-40	ХБК-139
		Содержание в мас. ч.					
1	Без пластификатора	27	-	89,5	7,55	-	-
2	Без каучука	15,2	13,4	84,7	7,15	-	-
3	СКН-10%	13,7	13,4	84,7	7,15	1,52	-
4	СКН-20%	12,2	13,4	84,7	7,15	3,04	-
5	СКН-30%	10,6	13,4	84,7	7,15	4,56	-
6	ХБК-10%	13,7	13,4	84,7	7,15	-	1,52
7	ХБК-20%	12,2	13,4	84,7	7,15	-	3,04
8	ХБК-30%	10,6	13,4	84,7	7,15	-	4,56

Динамический механический анализ (ДМА)

Динамический механический анализ является эффективным методом для исследования вязкоупругих характеристик полимерных материалов. При осциллирующей нагрузке между деформацией и напряжением возникает фазовое запаздывание (δ) которое является мерой вязкоупругой работы материала и выражается отношением:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1)$$

где E'' – модуль потерь материала, МПа; E' – модуль накопления или динамический модуль упругости материала, МПа.

ДМА экспериментальных образцов в виде диска толщиной 2 мм был выполнен с использованием прибора Netzsch DMA 242 C в соответствии с ASTM D4065-12 «Стандартная методика для пластмасс: динамико-механические свойства: определение и отчет о процедурах». Модуль упругости и тангенс угла механических потерь определяли в диапазоне температур от -70°C до $+60^{\circ}\text{C}$ при частоте 1 Гц.

Условная прочность при растяжении

Условную прочности при растяжении определяли по ГОСТ Р 54553-2011 «Резина и термопластичные эластомеры. Определение упругопрочностных свойств при растяжении».

3. Результаты исследования и их обсуждение

Влияние СКН-40 на вибропоглощающие свойства композитов на основе ЭВА показано на рис.1а. Максимум $tg\delta$ для ЭВА наблюдается при температуре стеклования -34°C , а для СКН-40 при -32°C (см. табл.3).

Таблица № 3

Характеристики полимеров

№ п/п	Марка полимера	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Температура стеклования, $^{\circ}\text{C}$
1	СКН-40	30	550	-32 [11]
2	ХБК-139	12,6	450	-39 [12]
3	ЭВА ES28005	13,5	800	-34 [13]

На рис.1а видно, что два максимума $tg\delta$ для ЭВА/СКН-40 совмещаются в одном максимуме $tg\delta$, что соответствует одному релаксационному переходу. У композита без дополнительного максимум $tg\delta$ составляет 0,463. При добавлении СКН-40 содержанием от 10 до 20 процентов по объему к композиту максимум $tg\delta$ возрастает на 0,104-0,172, а соответствующая этому максимуму температура стеклования остается неизменной. Возрастание максимума $tg\delta$ может быть связано с увеличением в композите доли полимера, неограниченного наполнителем (см. рис.1а). Постоянство температуры стеклования может быть обусловлено тем, что СКН-40 имеет T_c примерно такую же как и композит без добавления данного каучука (см. табл.3, рис.1а). Повышение содержания СКН-40 до 30 процентов по объему приводит к смещению максимума $tg\delta$ в область положительных температур на 6°C и его снижению на 0,035 относительно композита без

дополнительного полимера (см. рис.1а). При этом наличие СКН-40 в композите приводит к существенному расширению температурной области эффективного вибропоглощения ($tg\delta$ не менее 0,3) с 80°C до 110°C и больше за счет увеличения $tg\delta$ в области положительных температур.

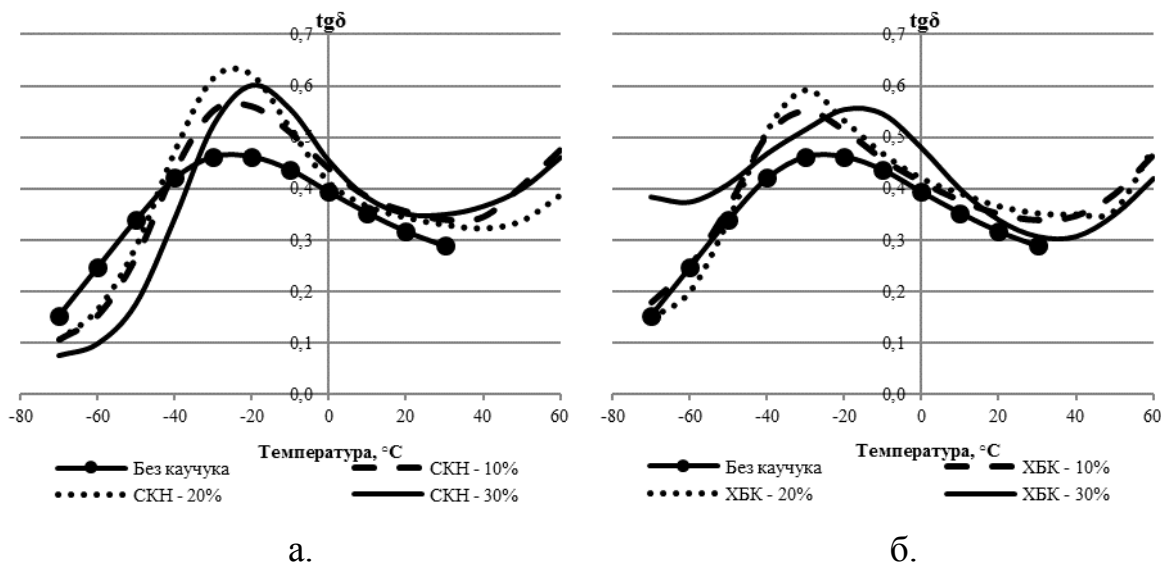


Рис. 1.– Сравнение $tg\delta$ композитов на основе ЭВА при добавлении дополнительного полимера: а. СКН-40; б. ХБК-139

Влияние ХБК-139 на вибропоглощающие свойства композитов на основе ЭВА показано на рис.1б. После добавления ХБК-139 новый максимум $tg\delta$ для ХБК-139 при температуре -39°C не наблюдается (для ХБК $T_c = -39^\circ\text{C}$). При добавлении ХБК-139 содержанием от 10 до 20 процентов по объему к композиту наблюдается смещение максимума $tg\delta$ в область отрицательных температур на 4-5°C и его увеличение на 0,087-0,131, а также расширение температурной области эффективного вибропоглощения с 80°C до 110°C и больше (см. рис.1б). Композиты с ХБК-139 содержанием 20 процентов по объему имеют наибольшее значение максимума тангенса угла механических потерь при этом кривая на графике имеет «заостренную форму» около экстремума $tg\delta$. При увеличении содержания ХБК-139 в составе полимерной композиции с 20 до 30 процентов по объему кривая зависимости $tg\delta$ от температуры принимает более пологий вид, происходит

уменьшение механических потерь в области положительных температур (от +12 до +60°C) и смещение максимума $tg\delta$ в сторону положительных температур на 15°C, что может быть обусловлено повышением вязкости композита.

Таким образом, можно сделать заключение, что СКН-40 и ХБК-139 полностью совмещаются с ЭВА, расширяя при этом диапазон эффективного вибропоглощения композита на основе ЭВА.

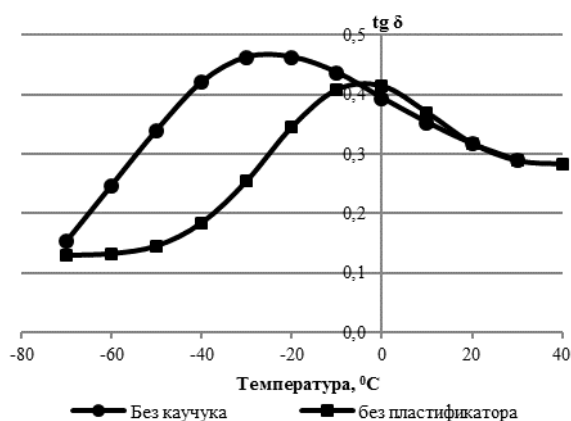


Рис. 2. – Сравнение $tg\delta$ композитов на основе ЭВА с пластификатором и без пластификатора

Вибропоглощающий полимерный материал на основе ЭВА без дополнительного полимера имеет условную прочность при растяжении не более 1,38 МПа. Наличие пластификатора (хлорпарафина) в вибропоглощающем полимерном материале вызывает уменьшение прочности при разрыве. Отсутствие хлорпарафина в ВМ приводит к увеличению прочности при разрыве примерно в 8 раз (см. табл.4). Однако при этом наблюдается сужение температурного диапазона эффективного вибропоглощения (см. рис.2).

Таблица № 4

Прочность композитов

№ п/п	Наименование	Условная прочность при растяжении, МПа
1	Без каучука	1,38
2	Без пластификатора	11,12

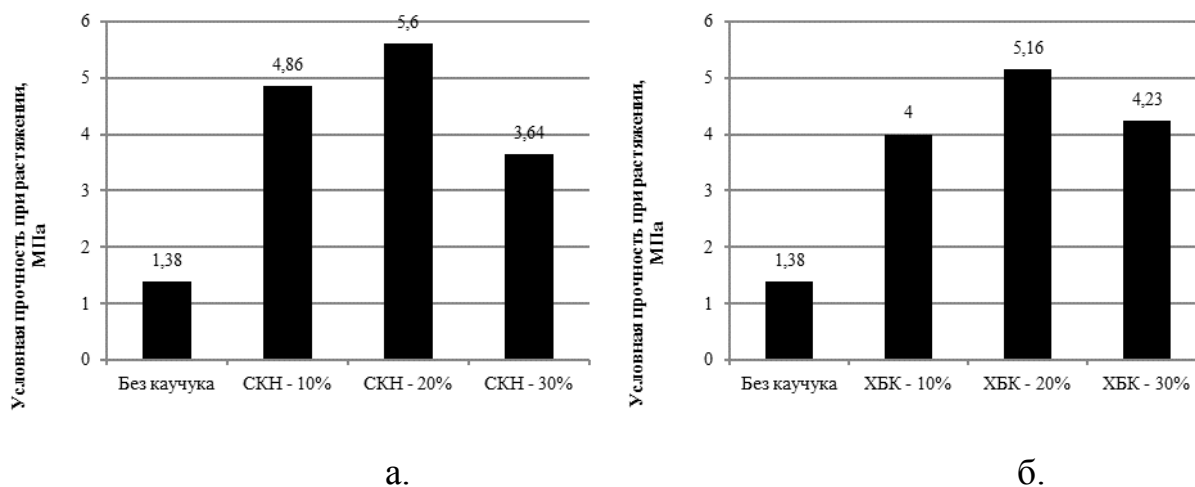


Рис. 3. – Прочность композита на основе ЭВА в зависимости от типа дополнительного полимера: а. – SKN-40; б. – ХБК-139

На рис.3 представлены механические свойства вибропоглощающих полимерных материалов на основе ЭВА при добавлении дополнительных полимеров. Откуда видно, что добавление любого из дополнительных полимеров приводит к увеличению прочности при растяжении композита. При увеличении содержания SKN-40 и ХБК-139 до 20 процентов по объему прочность при растяжении полимерного композита имеет максимальное значение. Повышение содержания дополнительных полимеров в композиции до 30 процентов по объему приводит к снижению прочностных свойств вибропоглощающего материала на основе ЭВА. Возможно, это связано с ухудшением совместимости между некоторыми компонентами в композите [14]. Каучук SKN-40 из всех рассматриваемых вторичных полимеров имеет самое высокое значение прочности при растяжении (см. табл.3) и поэтому композиты с данным каучуком закономерно имеют самые высокие прочностные характеристики. Хлорбутилкаучук имеет прочность при растяжении в 2 раза ниже, чем у SKN-40. Однако композиты с данным каучуком не уступают в прочности композитам с SKN-40, а при увеличении содержания ХБК-139 в композициях до 30 процентов по объему они имеют

самые высокие прочностные показатели (см. рис.3). По-видимому, увеличение прочности при растяжении у композитов с хлорбутилкаучуком связано с более интенсивным физическим взаимодействием системы ЭВА/ХБК-139 с эфиром канифоли посредством водородных связей, возникающих между гидроксильными группами эфира канифоли, С=О группами в ЭВА и атомами хлорида в хлорбутилкаучуке [9, 14].

4. Заключение

По результатам проведенных исследований установлены экспериментальные зависимости тангенса угла механических потерь и условной прочности при разрыве в зависимости от типа и концентрации дополнительного полимера для вибропоглощающих полимерных материалов на основе ЭВА.

Показано, что и СКН-40 и хлорбутилкаучук ХБК-139 способствуют расширению температурного участка эффективного вибропоглощения примерно на 30°C и больше для композитов на основе ЭВА. Кроме того добавление СКН-40 и ХБК-139 приводит к повышению тангенса угла механических потерь композита на основе ЭВА на 0,104-0,174 и на 0,087-0,131 соответственно. Наибольшие значения максимума $tg\delta$ наблюдаются при добавлении СКН-40 содержанием 20 мас. ч. ($tg\delta = 0,635$).

Выяснено, добавление любого из дополнительных полимеров приводит к увеличению условной прочности композита на основе ЭВА.

Таким образом, установлено, что для разработки вибропоглощающих полимерных материалов на основе ЭВА эффективных в широком диапазоне температур наиболее предпочтительно использовать в качестве дополнительного полимера каучуки следующих марок: СКН-40 или ХБК-139 содержанием 20 % по объему, так при таком содержании композиты на основе ЭВА имеют наибольшую прочность при растяжении.



Исследование выполнено при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации (МК-1960.2018.8, Соглашение № 075-15-2019-516 от 15 ноября 2018 г.).

Литература

1. Лившиц А.В. Влияние термоизоляторов на нагрев полимеров при высокочастотной электротермии // Инженерный вестник Дона, 2014, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2348
2. Кулинич И.И., Литвинов В.В., Языев С.Б. Исследование устойчивости неоднородных полимерных стержней в условиях термовязкоупругости // Инженерный вестник Дона, 2012, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/951
3. Wu C., Wei C., Guo W., Wu Ch. Dynamic mechanical properties of acrylic rubber blended with phenolic resin // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 109. №4. pp. 2065–2070.
4. Wu J.H., Li C.H., Chiu H.T., Shong Z.J. Tsai P.A. Reinforcement of dynamically vulcanized EPDM/PP elastomers using organoclay fillers: dynamic properties of rubber vibration isolators and antivibration performance // Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2009. Vol. 22. №5. pp. 503–509.
5. He X., Qu M., Shi X. Damping properties of ethylene-vinyl acetate rubber/polylactic acid blends // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2016. Vol. 4. №3. pp. 15–22.
6. Chang S., Pan H., Lihuan X., Cheng Z. Effects of phenolic oligomer on the dynamic mechanical properties of nitrile butadiene rubber // Advanced Materials Research. 2011. Vol. 335–336. pp. 120–123.
7. Chang S., Cunbin Z., Lihuan X., Cheng Z. Effects of chemical structure of phenolic resin on damping properties of acrylate rubber-based blends // Journal of Macromolecular Science. 2015. Vol. 54. №2. pp. 177–189.
8. Shi X.Y., Bi W.N., Zhao S.G. Study on the damping of EVM based blends // Journal of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 120. №2. pp. 1121–1125.
9. Shi X.Y., Bi W.N., Zhao S.G. DMA analysis of the damping of ethylene–vinyl acetate/acrylonitrile butadiene rubber blends // Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 124. №3. pp. 2234–2239.
10. Liu K., Lv Q., Hua J. Study on damping properties of HVBR/EVM blends prepared by in situ polymerization // Polymer Testing. 2017. Vol. 60. pp. 321–325.

11. Кошелев Ф. Ф. Общая технология резины 4-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978. 528 с.
12. Wyruch G. Handbook of polymers. ChemTec Publishing (Toronto), 2016. 712 p.
13. Волоцкой 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 Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2018. Т. 3. №9. С. 15–23.
14. Sheng Z., Yang S., Wang J., Lu Y., Tang K., Song S. Preparation and properties analysis of chlorinated butyl rubber (CIIR)/organic diatomite damping composites // Materials. 2018. Vol. 11. doi: 10.3390/ma11112172

References

1. Livshits A.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2014, №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2348
 2. Kulinich I.I., Litvinov V.V., Yazyev S.B. Inzhenernyj vestnik Dona, 2012, №3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2012/951
 3. Wu C., Wei C., Guo W., Wu Ch. Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 109. №4. pp. 2065-2070.
 4. Wu J.H., Li C.H., Chiu H.T., Shong Z.J. Tsai P.A. Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2009. Vol. 22. №5. pp. 503-509.
 5. He X., Qu M., Shi X. Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2016. Vol. 4. №3. pp. 15-22.
 6. Chang S., Pan H., Lihuan X., Cheng Z. Advanced Materials Research. 2011. Vol. 335-336. pp. 120-123.
 7. Chang S., Cunbin Z., Lihuan X., Cheng Z. Journal of Macromolecular Science. 2015. Vol. 54. №2. pp. 177-189.
 8. Shi X.Y., Bi W.N., Zhao S.G. Journal of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 120. №2. pp. 1121-1125.
 9. Shi X.Y., Bi W.N., Zhao S.G. Journal of Applied Polymer Science. 2012. Vol. 124. №3. pp. 223-2239.
-



10. Liu K., Lv Q., Hua J. Polymer Testing. 2017. Vol. 60. pp. 321-325.
11. Koshelev F. F. Obshaya tehnologiya reziny [General rubber technology]. M.: Khimiya, 1978. 528 p.
12. Wypych G. Handbook of polymers. ChemTec Publishing (Toronto), 2016. 712 p.
13. Volotskoy A.N., Yurkin Yu.V., Cherkasov V.D., Avdonin V.V., Mansurova I.A. Vestnik Belgorodskogo universiteta im. V.G. Shuhova. 2018. Vol. 3. №9. pp. 15-23.
14. Sheng Z., Yang S., Wang J., Lu Y., Tang K., Song S. Materials. 2018. Vol. 11. doi: 10.3390/ma11112172