

**ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКОЙ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПВА-ДИСПЕРСИЙ**

Трифонова И.П., Румянцева Д.Е., Грубов Д. А., Бурмистров В.А.

Трифонова Ирина Павловна ORCID:0000-0002-0892-6233,
Румянцева Дарья Евгеньевна, Грубов Дмитрий Александрович,
Бурмистров Владимир Александрович ORCID: 0000-0003-0320-7819
Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново
Россия, Ивановская обл., г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7
E-mail: trifonova@isuct.ru, burmistrov@isuct.ru

Статья посвящена исследованию теплофизических и демпфирующих свойств полимерных композиционных материалов на основе ПВА-дисперсий. Дисперсии ПВА благодаря своим технологическим и эксплуатационным свойствам имеют хороший потенциал в создании вибропоглощающих композиций за счет простоты регулирования вязкоупругих свойств путем введения пластификаторов и наполнителей. Физическая модификация дисперсии путем введения пластификатора флоторагента Оксаль и наполнителей природного происхождения (пеностеклокерамика и трепел) была использована для получения композиций с высокой адгезией к различным поверхностям и хорошим уровнем демпфирующих свойств. Пластификация Оксалем приводит к расширению температурного и частотного диапазона эффективного демпфирования. Наполнение пеностеклокерамикой значительно увеличивает механические потери на октавных частотах. Полученные результаты показывают возможность применения недорогого отечественного сырья, такого как пластификатор Оксаль и наполнители пеностеклокерамика и трепел, для создания композиций с хорошими вибропоглощающими свойствами.

Ключевые слова: ПВА, Оксаль, пеностеклокерамика, трепел

**DAMPING PROPERTIES OF FOAM GLASS CERAMICS-FILLED COMPOSITIONS
BASED ON PVA DISPERSIONS**

Trifonova I.P., Rumyantseva D.E., Grubov D.A., Burmistrov V.A.

Trifonova Irina Pavlovna ORCID: 0000-0002-0892-6233,
Rumyantseva Daria Evgenievna, Grubov Dmitry Aleksandrovich,
Burmistrov Vladimir Aleksandrovich ORCID: 0000-0003-0320-7819
Ivanovo State University of Chemical Technology,
Ivanovo, Russia Ivanovo region, Ivanovo, pr. Sheremetevsky, 7

The article is devoted to the study of thermophysical and damping properties of polymer composite materials based on PVA dispersions. Due to their technological and operational properties, PVA dispersions have good potential in the creation of vibration-absorbing compositions due to the simplicity of regulating viscoelastic properties by introducing plasticizers and fillers. Physical modification of the dispersion by introducing the plasticizer flotation agent Oxal and fillers of natural origin (foam glass ceramics and zeolite) was used to obtain compositions with high adhesion to various surfaces and a good level of damping properties. Plasticization with Oxal leads to an expansion of the temperature and frequency range of effective damping. Filling with foam glass ceramics significantly increases mechanical losses at octave frequencies. The obtained results show the possibility of using inexpensive domestic raw materials, such as the plasticizer Oxal and the fillers foam glass ceramics and zeolite, to create compositions with good vibration-absorbing properties.

Keywords: PVA, Oxal, foam glass ceramics, zeolite

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время с ростом использования машин и механизмов во всех отраслях механическая вибрация становится серьезной проблемой [1]. Негативное воздействие вибрации, проявляющееся в виде развития различных патологий, стоит на втором месте (после пылевых) среди профессиональных заболеваний [2]. Снижение или даже устранение вибрации и шума становится все более и более важным для безопасности труда и здоровья людей. Вязкоупругие материалы широко используются для шумоподавления и изоляции от продолжительной вибрации. Полимеры являются наиболее перспективными материалами для создания вибропоглощающих композиций, поскольку обладают большим внутренним рассеиванием энергии механических колебаний [3,4]. Свойства этих материалов зависят от температуры и частоты возбуждения, молекулярной структуры основного полимера и наполнителей.

Особенность полимеров, резко выделяющая их среди других материалов, - способность в зависимости от скорости приложения силы вести себя как жидкость или как твердое упругое тело, или же одновременно проявлять свойства того и другого. Эта особенность определяется структурой полимеров, состоящих из длинных цепных молекул, участки которых, так называемые звенья, находятся в хаотическом тепловом движении. Приложение внешней силы приводит к некоторой ориентации звеньев в направлении внешней силы. Величина этой ориентации и, следовательно, деформация полимера зависят не только от величины силы, но и от ее скорости. Ориентация звеньев связана с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия, которые тем слабее, чем энергичнее тепловое движение, т.е. чем выше температура. Эти обстоятельства обуславливают резкую зависимость механических свойств полимеров от скорости (частоты) деформирования и температуры [5]. Можно выделить три зоны - высокоэластичного, стеклообразного (или кристаллического) состояния и переходную зону. Каждый аморфный полимер, в зависимости от температуры и частоты колебаний, может находиться в одном из этих состояний (или вязкотекучем). Например, жесткие пластмассы при нормальных условиях - это полимеры в области стеклообразного или кристаллического состояния, а резины и другие каучукоподобные материалы - полимеры в области высокоэластического состояния. В качестве основы вибропоглощающих полимерных материалов могут выбираться не любые полимеры, а только те, физико-механическое состояние которых соот-

ветствует переходной зоне, так как при этом полимер имеет максимальные демпфирующие свойства. Упругие и демпфирующие свойства полимеров в этой зоне резко изменяются, так коэффициент механических потерь увеличивается от 0,01 до $1 \div 2$. При использовании полимеров в качестве ВПМ необходимо также учитывать зависимость физико-механических свойств полимеров от частоты вибраций и особенно от температуры.

Способность к релаксации, а соответственно и к вибропоглощению, у всех полимеров сильно различается [5,6]. Полимеры по величине коэффициента потерь $\text{tg} \delta$ можно условно разделить на три группы [7].

Первая группа: полимеры с наиболее высоким значением коэффициента потерь ($\text{tg} \delta \geq 1,4$). К таким полимерам следует отнести сложные и простые эфиры поливинилового спирта. В данной группе полимеров столь значительное рассеивание энергии колебаний можно объяснить оптимальным соотношением гибкости молекулярной цепи и межмолекулярного взаимодействия, а также явлением диссипации приложенной энергии в результате трения частиц вещества между собой (вязкое или жидкое трение). Данная группа полимеров и материалы на их основе нашли свое применение в различных отраслях техники в виде вибропоглощающих покрытий и мастик. Температура эффективной работы – выше плюс 10°C .

Вторая группа: полимеры со значением тангенса угла механических потерь $\text{tg} \delta$ в диапазоне от 0,8 до 1,4. К данной группе относятся различные синтетические каучуки и резины, поливинилхлорид и его пластифицированные композиции. Эти полимеры в своем составе содержат сильнополярные молекулы и группы типа Cl^- , F^- , CN^- и др., а также большие по объему заместители типа C_6H_5^- (фенильный радикал). Сегментальная подвижность молекулярной цепи полимера уменьшается в первом случае за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия, а во втором - за счет возникновения стерических препятствий при вращении макромолекул [7]. Третья группа: полимеры с высокой степенью кристалличности, например, полиэтилен, политетрафторэтилен, эпоксидные смолы и прочее [7]. Значение тангенса угла потерь $\text{tg} \delta$ для данных материалов в пределах от 0,1 до 0,2, редко до 0,5. Проявление вибропоглощающих свойств сетчатыми полимерами связано с сегментальной подвижностью, и прежде всего с гибкостью межузлового фрагмента, т.е. с изменением межузловых расстояний, с наличием внутреннего вращения.

Наиболее эффективно применение полимерных материалов в зоне повышенных температур (выше плюс 50°C).

В качестве полимерной матрицы в составе вибропоглощающих полимерных композиционных материалов часто используют поливинилацетат (ПВА) [3]. Температура стеклования ПВА около 28°C, следовательно, при комнатной, а тем более при пониженной температуре полимер находится в стеклообразном состоянии.

Дисперсии ПВА с точки зрения технологических и эксплуатационных свойств имеют хороший потенциал в создании вибропоглощающих композиций за счет простоты регулирования вязкоупругих свойств путем введения пластификаторов и наполнителей [8]. Непластифицированная ПВА-дисперсия при высыхании образует хрупкие пленки, что не позволяет ее использовать для получения покрытий. Для пластификации ПВА используются различные пластификаторы, с увеличением содержания которых в полимере повышается эластичность поливинилацетата, выражаемая относительным удлинением при растяжении, но одновременно снижается его механическая прочность [9]. Чаще других для пластификации ПВА-дисперсий используют дибутилфталат. В настоящее время на рынке появились дисперсии пластифицированные флотореагентом Оксаль [10].

Физическая модификация дисперсии поливинилацетата (ПВА) путем введения пластификатора флотореагента Оксаль и наполнителей природного происхождения (пеностеклокерамика (ПСК) и трепел) была использована для получения композиций с высокой адгезией к различным поверхностям и хорошим уровнем демпфирующих свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве основы для композиционного материала была выбрана гомополимерная, грубодисперсная, поливинилацетатная дисперсия ДФ51, стабилизированная поливиниловым спиртом. Свойства дисперсии соответствуют ГОСТ 18992-80. Флотореагент оксаль Т-92 – прозрачная, не расслаивающаяся маслянистая жидкость от желтого до светло – коричневого цвета со слабым ароматическим запахом. В своем составе содержит более 50 % диоксановых эфиров, а также 50 % смеси 1, 2 и 3 – х атомных спиртов. Получают в процессе производства изопрена. Пеностеклокерамика (ПСК) – универсальный пеностеклокерамический пористый наполнитель неорганической природы с закрытыми порами на основе высококремнистой (85-90%) стеклофазы с кристалличе-

скими частицами кварца. Трепел (цеолит) – природный материал, представляющий собой осадочную породу, в состав которой входит аморфный кремнезем (45–65%) и глинистая часть, представленная монтмориллонитом (35-55%). Частицы наполнителя округлой формы, без острых граней.

Образцы в виде пленок формовали из композиций на основе дисперсии ПВА, пластификатора Оксаль и наполнителей. Для получения более однородных по толщине и свойствам пленок обезвоженные образцы прессовали при температуре 120°C и давлении 7,6 МПа в течение 3 мин. Толщина пленок составляла $0,5 \pm 0,1$ мм.

Дисперсность наполнителей и свойства их поверхности были изучены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Методом динамического механического анализа [11] на приборе «EPLXOR 20» фирмы «NETZSCH» были получены зависимости модуля Юнга E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от температуры при различных частотах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вязкость и формруемость наполненных композиций на основе ПВА-дисперсий зависят от взаимодействия как пластификаторов, так и водной фазы с поверхностью частиц твердых наполнителей. Такие взаимодействия можно рассматривать как адсорбцию, смачивание, растекание. Большое влияние на эти процессы оказывает дисперсность наполнителя и наличие пор на поверхности частиц. На рисунке 1 представлены снимки, полученные с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-211 (увеличение в 75,6 раз) и сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 (увеличение до 106 раз). Изучение поверхности наполнителей с использованием электронной микроскопии показало, что у трепела преобладают частицы с размером до 0,063 мкм (71%). Размеры пор частицы трепела (диатомита) составляют от нескольких микрон до 1 мкм, что значительно увеличивает внутреннюю поверхность материала и, соответственно, поверхность взаимодействия с матричным полимером. Для ПСК наибольшую массовую долю имеют фракции с размером частиц от 0,2 до 0,8 мм (до 92%), крупные шарообразные частицы наполнителя имеют большое количество закрытых пор.

Для определения температурного интервала работоспособности образцов композитов, содержащих наполнитель и пластификатор, получены зависимости модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь в зависимости от температуры (рис. 2 и 3).

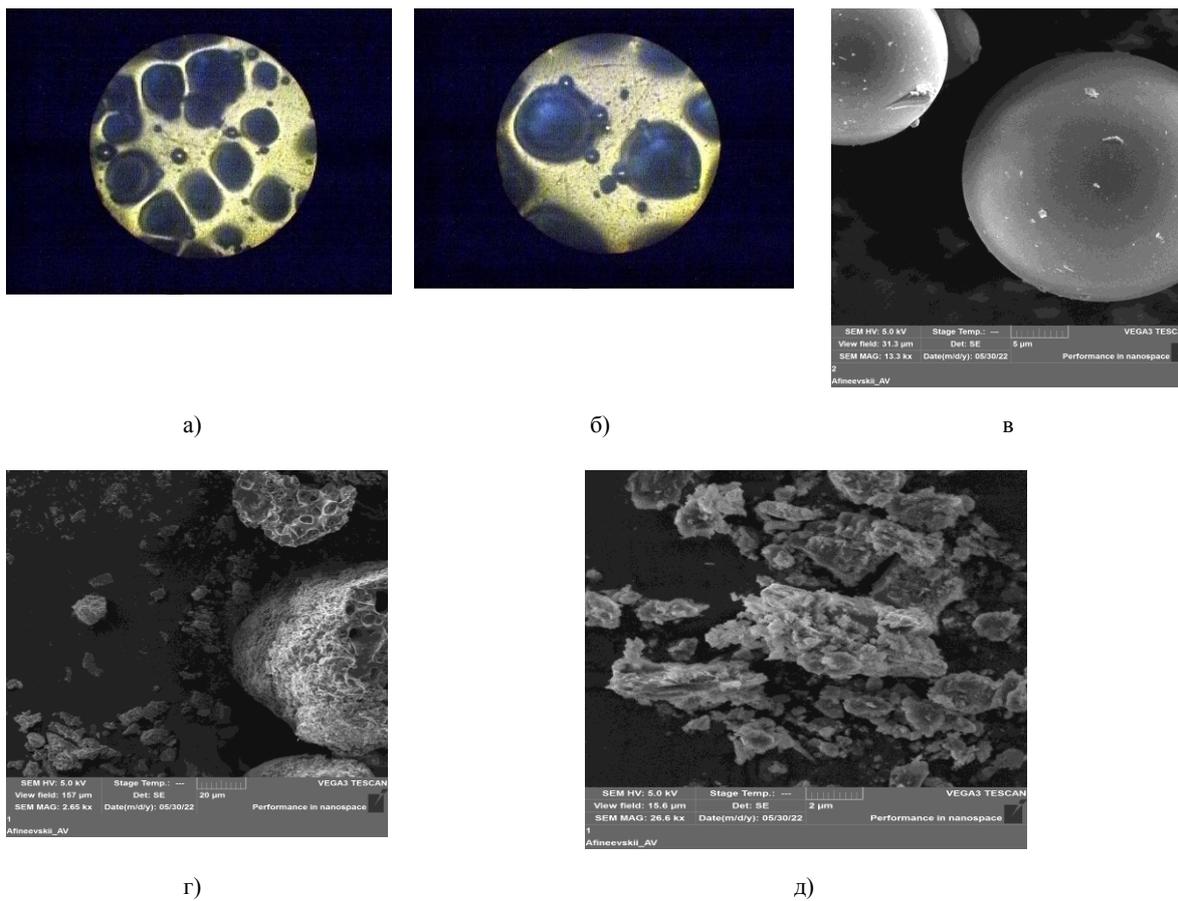


Рис.1 Микрофотографии частиц ПСК: а) фракция ПСК с размером частиц от 0,315 до 0,5 мм; б) фракция ПСК с размером частиц от 0,5 до 0,8 мм; в) частица ПСК размером 0,02мм, г)Трепел -агрегаты с размером частиц до 0,1 мм; д) Трепел- агрегаты с размером частиц до 0,08 мм.

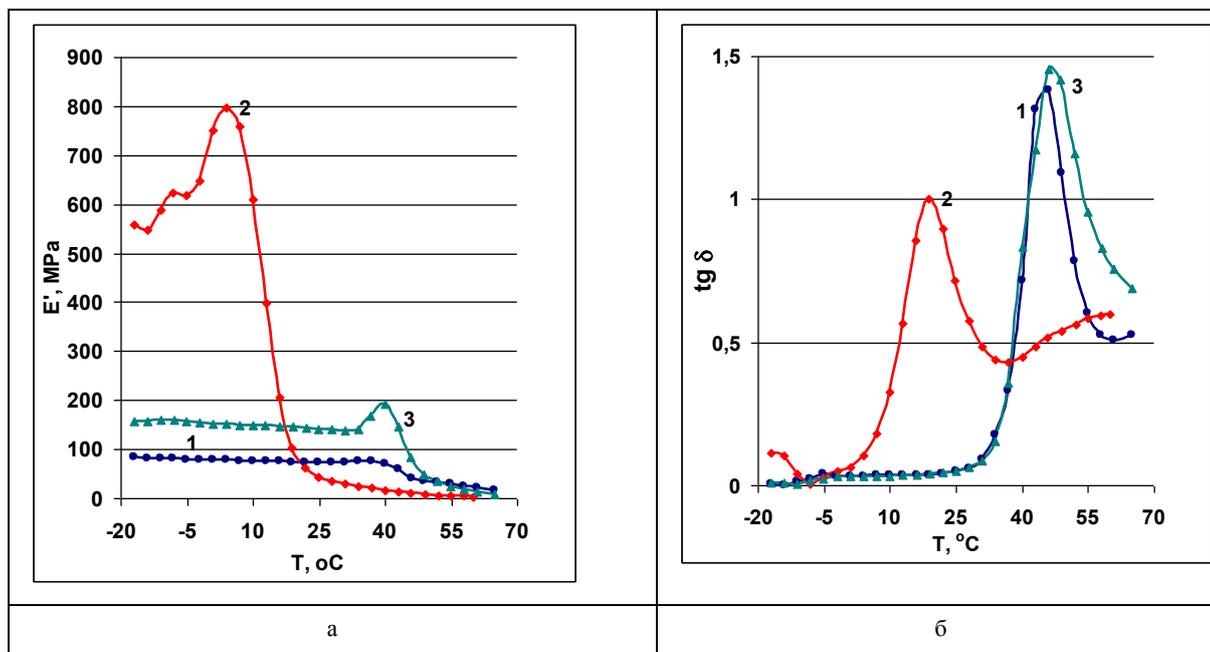


Рис. 2. Зависимость модуля упругости E' (а) и $tg\delta$ (б) от температуры для образцов: 1 – ПВА100, 2 – ПВА-Оксаль 85-15; 3 – ПВА-ПСК 85-15.

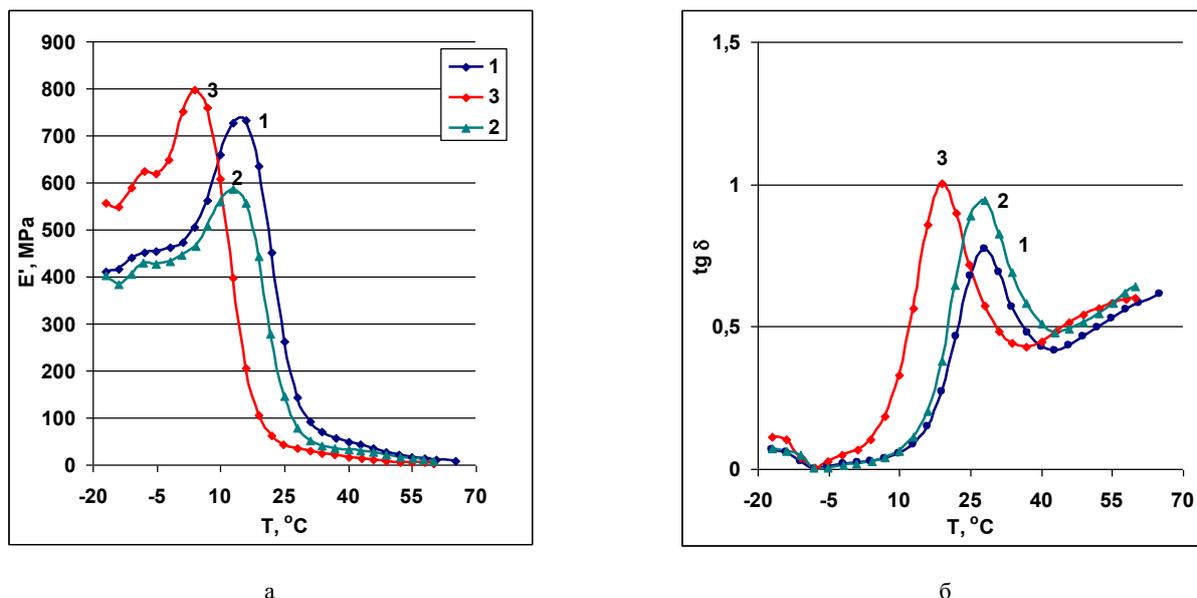


Рис.3. Зависимость модуля упругости E' (а) и $tg\delta$ (б) от температуры для образцов: 1 – ПВА-ПСК-Оксаль 70-15-15; 2 – ПВА-трепел-Оксаль 72,25-15-12,75; 3 – ПВА Оксаль 85-15.

Образец, содержащий 15% пластификатора Оксаль, имеет температуры стеклования более низкие по сравнению с непластифицированным ПВА, 19°C и 43°C соответственно (рис. 2). Таким образом, пластификация ПВА путем введения Оксала приводит к расширению температурного диапазона эффективного демпфирования. Введение наполнителя сдвигает температуру стеклования композиций в область более высоких температур. Считается, что для эффективного демпфирования, коэффициент механических потерь должен быть не менее 0,5[2]. Поэтому эффективного вибропоглощения пластифицированных Оксалем композиций, наполненных трепелом и ПСК, сле-

дует ожидать в температурном интервале от 20°C и выше (рис. 3б). Как видно из представленных на рис.3 зависимостей, введение в пластифицированный ПВА наполнителей положительно влияет на свойства композиции. По сравнению с исходным ПВА увеличивается модуль E' , но $tg\delta$ при этом уменьшается.

Демпфирующие свойства наполненных композиций были оценены путем сравнения экспериментальных зависимостей модуля E' и $tg\delta$ от частоты. Обобщенные результаты в виде механических потерь на октавных частотах представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Механические потери $tg\delta$ композиций ПВА ($tg\delta$) на октавных частотах при 25°C
Mechanical losses of $tg\delta$ PVA compositions ($tg\delta$) at octave frequencies at 25°C

Состав, %	8Гц	16Гц	31,5Гц	63Гц	125Гц	250Гц	500Гц
ПВА-Оксаль- 85-15	0,93	0,89	0,78	0,66	0,20	0,57	1,71
ПВА-Оксаль-трепел 72,25-12,75-15	0,49	0,65	0,6	0,5	0,44	0,4	3,87
ПВА-Оксаль-ПСК 70-15-15	1,3	1,24	1,09	0,9	0,73	0,69	2,51

Данные, приведенные в таблице 1, свидетельствуют о большей эффективности образцов, содержащих наполнитель ПСК, по сравнению с наполненными трепелом (кроме частоты 500Гц).

ВЫВОДЫ

Таким образом, пластифицированные Оксалем композиции на основе ПВА, как содержащие наполнитель, так и ненаполненные могут быть использованы для создания вибропогло-

щающих материалов. Физическая модификация ПВА путем введения пластификатора Оксала приводит к расширению температурного и частотного диапазона эффективного демпфирования.

Полученные результаты показывают возможность применения недорогого отечественного сырья, такого как пластификатор Оксаль и наполнители пеностеклокерамика и трепел, для создания композиций с хорошими вибропоглощающими свойствами.

Работа выполнена в рамках госконтракта
тема № FZZW-2023-0009

The work was carried out under government
contracts FZZW-2023-0009

Исследование проведено с использованием
ресурсов Центра коллективного пользования на-
учным оборудованием ИГХТУ.

The study was performed using the resources

of the Center for the Collective Use of Scientific
Equipment of the ISUCT.

Авторы заявляют об отсутствии кон-
фликта интересов, требующего раскрытия в
данной статье

The authors declare the absence a conflict of
interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Куцубина Н. В., Санников А. А.** Теория виброзащиты и акустической динамики машин: учеб. пособие. Екатеринбург : УГЛТУ, 2014. 167 с.
2. **Соломатов В.И., Черкасов В.Д., Фомин Н.Е.** Вибропоглощающие композиционные материалы. Саранск: Издательство Мордов. ун-та, 2001. 96 с.
3. **Сагомонова В.А., Кислякова В.И., Тюменева Т.Ю., Большаков В.А.** Влияние состава вибропоглощающих материалов на коэффициент механических потерь. Труды ВИАМ. 2015. № 10. С.63-69.
4. **Shaw, M.T. and MacKnight, W.J.** Transitions and Relaxation in Amorphous Polymers. In Introduction to Polymer Viscoelasticity (eds M.T. Shaw and W.J. MacKnight). 2005. John Wiley & Sons. New Jersey, USA. 316 p.
5. **Feng J., Guo Zh.** Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites, Composites Part B: Engineering. 2016. V. 85. P. 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.040>
6. **Christensen R. M.** Theory of Viscoelasticity. An Introduction. Academic Press, New York, NY. 1971. 378 p.
7. **Шелег В. К., Минь Ма, Белоцерковский М. А.** Технология получения и демпфирующие свойства аэрированных полимерных покрытий. Наука и техника. 2021. №5. С.375-382.
8. **Плотникова Р.Н., Корчагин В.И., Попова Л.В.** Исследование вязкости бромсодержащего пластификатора из отходов производства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 83-89. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6658.
9. **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 БГТУ им. В.Г. Шухова. 2018. №9. С. 15–123. DOI: 10.12737/article_5bab4a18018689.04154876
10. **Готлиб Е.М.** Композиционные материалы, пластифицированные ЭДОСом. Издательство Палеотип. 2012. 236с.
11. **Трифонова И.П., Румянцева Д.Е., Бурмистров В.А.** Динамический механический анализ процесса стеклования пластифицированного поливинилацетата, Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2022» г. Минск, Республика Беларусь, 23-24 марта 2022 г., С.540-542

REFERENECES

1. **Kutsubina N. V., Sannikov A. A.** Theory of vibration protection and acoustic dynamics of machines: textbook. Yekaterinburg: USLTU, 2014. 167 p.
2. **Solomatov V. I., Cherkasov V. D., Fomin N. E.** Vibration-absorbing composite materials. Saransk: Publishing House of the Mordov. University, 2001. 96 p.
3. **Sagomonova V. A., Kislyakova V. I., Tyumeneva T. Yu., Bolshakov V. A.** Influence of the composition of vibration-absorbing materials on the mechanical loss coefficient. Proceedings of VIAM. 2015. No. 10. P. 63-69.
4. **Shaw, M.T. and MacKnight, W.J.** Transitions and Relaxation in Amorphous Polymers. In Introduction to Polymer Viscoelasticity (eds M.T. Shaw and W.J. MacKnight). 2005. John Wiley & Sons. New Jersey, USA. 316 p.
5. **Feng J., Guo Zh.** Temperature-frequency-dependent mechanical properties model of epoxy resin and its composites. Composites Part B: Engineering. V. 85. 2016, P. 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.09.040>
6. **Christensen R. M.** Theory of Viscoelasticity. An Introduction. Academic Press, New York, NY, 1971. 378 p.
7. **Sheleg V.K., Min Ma, Belotserkovsky M.A.** Technology of obtaining and damping properties of aerated polymer coatings. Science and Technology. 2021. No. 5. P. 375-382
8. **Plotnikova R.N., Korchagin V.I., Popova L.V.** Study of viscosity of bromine-containing plasticizer from production waste. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol.]* 2022. V. 65. N. 11. P. 83-89. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.6658.
9. **Volotskoy A.N., Yurkin Yu.V., Cherkasov V.D., Avdonin V.V., Mansurova I.A.** Influence estimation of plasticizer polarity on dynamic properties of polymeric materials on the basis of ethylene-vinyl acetate. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov, 2018, no. 9, P. 15–23. DOI: 10.12737/article_5bab4a18018689.04154876
10. **Gotlib E.M.** Composite materials plasticized with EDOS. Paleotype Publishing House. 2012. 236 p.
11. **Trifonova I.P., Rumyantseva D.E., Burmistrov V.A.** Dynamic mechanical analysis of the glass transition process of plasticized polyvinyl acetate, Proceedings of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists "Innovative Materials and Technologies - 2022" Minsk, Republic of Belarus, March 23-24, 2022, P. 540-542

Поступила в редакцию (Received) 10.05.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 10.07.2024