УДК 678

**ВЛИЯНИЕ ТИПА НАПОЛНИТЕЛЯ НА ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА****Волоцкой А.Н., Юркин Ю.В., Авдонин В.В.***ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет», Киров, e-mail: alexeyqwerty@mail.ru*

Данная работа посвящена проблеме разработки вибропоглощающих полимерных материалов, эффективных в широком температурно-частотном диапазоне. В связи с тем, что эффективность демпфирования колебаний в композите главным образом определяется свойствами полимерной матрицы, изучение ее свойств в зависимости от типа структурообразующих параметров является актуальной задачей. Цель статьи заключается в определении изменений динамических свойств этиленвинилацетата при добавлении в него наполнителей различного типа. Ведущим методом исследования данной проблемы является метод динамического механического анализа, позволяющий получить информацию об изменении динамических характеристик под действием динамической нагрузки и контролируемой температуры и частоты. С помощью выявленных закономерностей удалось определить тип наполнителя, существенно смещающего температуру стеклования пластифицированного этиленвинилацетата в сторону положительных температур. Выявлен тип наполнителя, при котором максимум механических потерь принимает наибольшие значения. Полученные зависимости могут быть использованы в качестве исходных данных для аналитического прогнозирования динамических механических свойств композитов, а также для разработки вибропоглощающих полимерных композиционных материалов на основе этиленвинилацетата, эффективных в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: этиленвинилацетат, слюда, тальк, технический углерод, динамические свойства, наполнитель**INFLUENCE OF FILLER TYPE ON DYNAMIC PROPERTIES OF DAMPING POLYMER
COMPOSITIONAL MATERIALS BASED ON ETHYLENE-VINYL ACETATE****Volotskoy A.N., Yurkin Yu.V., Avdonin V.V.***Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Vyatka State University», Kirov,
e-mail: alexeyqwerty@mail.ru*

This article is devoted to the actual problem of the development of damping polymer materials which are effective in a wide range of working capacity. Effectiveness of a vibration damping in a composite is mainly defined by properties of a polymeric matrix, that's why studying of its properties depending on type of gel-forming parameters is an urgent task. The purpose of this article is to determine the changes in the dynamic properties of the polymer ethylene-vinyl acetate with the addition of fillers in it various type. The leading method to investigate this problem is the method of dynamic mechanical analysis, which allows to obtain information about changes in dynamic characteristics under the influence of dynamic load and controlled temperature. According to the received regularities it was possible to define the filler type significantly displaces glass transition of plasticized ethylene-vinyl acetate towards positive temperatures. The type of filler is established at which the maximum of mechanical losses assumes high values. The received dependences can be used as input data for analytical prediction of dynamic mechanical properties of composites, as well as for the development of damping polymer composite materials based on ethylene-vinyl acetate, effective in a wide temperature range.

Keywords: ethylene-vinyl acetate, mica, talc, carbon black, dynamic properties, filler

Вибрация зачастую приводит к нежелательным последствиям, таким как неприятный звук, динамические напряжения, которые в свою очередь вызывают усталость и разрушение конструкции, снижают надежность и прочностные характеристики [1, 2]. Наиболее эффективными материалами, снижающими вибрацию в конструкциях, являются полимерные композиционные материалы. Наивысшие демпфирующие свойства у таких материалов проявляются при температурах, при которых полимер, из которого состоит композит, находится вблизи температуры стеклования [3, 4]. В пределах данной температуры у полимеров ярко выражена диссипация механической энергии в тепло из-за наступления координированного движения молекулярных цепей [5, 6].

Эффективность полимерных композиционных материалов, поглощающих энергию колебаний, по сравнению с другими типами композиционных материалов (керамические, металлические и т.д.) обусловлена тем, что у полимеров наблюдается более широкая переходная область от высокоэластичного состояния к стеклообразному, в которой наблюдаются максимальные механические потери. Этот интервал температур определяет диапазон наиболее эффективного применения вибропоглощающих полимерных композиционных материалов. Однако высокомолекулярные соединения проявляют данные свойства в недостаточно широком диапазоне температур – 20–30 °C вблизи их температуры стеклования (T_g). Поэтому полимеры не используются в чистом

виде для производства вибропоглощающих композиционных материалов. Существует несколько методов модифицирования динамических свойств полимеров [7–10]. Например, одним из таких методов является добавление различных видов наполнителей к полимерной матрице [11–13].

Цель исследования: установить экспериментальные зависимости тангенса угла механических потерь и модуля упругости в зависимости от типа наполнителя для полимерных композитов на основе этиленвинилацетата для возможности выбора наполнителя исходя из эксплуатационных и других требований, предъявляемых к вибропоглощающему материалу.

Материалы и методы исследования

В качестве полимерной основы использовался этиленвинилацетат марки LG EVA ES 28005 (LG Chem, Южная Корея), содержание винилацетатных звеньев составляет 28%.

В роли пластификатора при изготовлении экспериментальных образцов применялся хлорпарафин ХП-470 (ХП) ТУ 2493-379-05763441-2002 (ВитаХим, Россия). Процентное содержание ЭВА/пластификатор по объему–60/40.

Форма частиц является важным фактором, влияющим на динамические свойства вибропоглощающих полимерных композиционных материалов. Учитывая данный критерий, в качестве наполнителей использовались: слюда, тальк, технический углерод с чешуйчатой, пластинчатой и сферической формами частиц соответственно. Все вибропоглощающие полимерные материалы по степени их наполнения дисперсными наполнителями делят на две группы: мало-наполненные (объемное содержание наполнителя 0–0,3) и высоконаполненные (объемное содержание наполнителя 0,3–0,7) композиты [14]. Первые обладают повышенной деформативностью, вторые имеют более высокий модуль упругости и соответственно прочность относительно ненаполненного полимера. Исходя из этих условий было принято 40% содержание наполнителя по объему в составе композита.

Полимерные смеси изготавливали при помощи лабораторного смесителя периодического действия с тангенциальными роторами. Первоначально перемешивали полимер при температуре 120 °С при числе оборотов 44 об/мин в течение 20 мин. Далее полимер совмещали с пластификатором при аналогичных параметрах смешения и добавляли наполнитель. Полу-

ченную смесь затем раскатывали на вальцах до получения материала в виде листов толщиной 2 мм.

Составы и марки исследуемых композитов приведены в табл. 1.

Для получения динамических свойств исследуемых композитов применяли динамический механический анализ (ДМА). DMA экспериментальных образцов в виде диска толщиной и диаметром 2 мм был выполнен с использованием прибора Netzsch DMA 242 С. Динамический модуль упругости и тангенс угла механических потерь определяли в диапазоне температур от –70 °С до +10 °С при частоте 1 Гц, 10 Гц.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты изменения тангенса угла механических потерь ($tg\delta$) и динамического модуля упругости (E') от температуры для различных наполненных композитов и пластифицированной смеси показаны на рис. 1, 2.

Из рис. 1 видно, что все наполнители закономерно увеличивают температуру стеклования композитов на основе ЭВА и смещают максимум тангенса угла механических потерь в сторону положительных температур относительно бинарной смеси ЭХ. Например, при частоте 1 Гц у этиленвинилацетата, пластифицированного хлорпарафином, T_g равна –60 °С, а температура стеклования композитов, наполненных слюдой, тальком и техническим углеродом, составляет –54 °С, –52 °С и –31 °С соответственно.

Наибольшее смещение температуры стеклования и соответственно максимума $tg\delta$ в область более высоких температур при 1 Гц наблюдается у композита, наполненного техническим углеродом, и составляет 29 °С (рис. 1, а). При частоте 1 Гц максимум тангенса угла механических потерь ненаполненного ЭВА существенно больше максимальных значений $tg\delta$ наполненных композитов. При переходе к положительным температурам наибольшие значения тангенса угла механических потерь наблюдаются у наполненных композитов. Например при частоте 1 Гц и температуре 0 °С тангенс угла механических потерь композитов с тальком, слюдой и техническим

Таблица 1

Составы и марки исследуемых композитов

Структурообразующий компонент	Марка композита			
	ЭХ	ЭХ + С	ЭХ + Т	ЭХ + У
	Содержание в процентах по объему (содержание в масс. ч.)			
ЭВА	60 (75)	36 (75)	36 (75)	36 (75)
ХП	40 (66)	24 (66)	24 (66)	24 (66)
Слюда	–	40 (252)	–	–
Тальк	–	–	40 (236)	–
Технический углерод	–	–	–	40 (125)

углеродом составляет 0,197, 0,193 и 0,211 соответственно, а для системы ЭВА/пластификатор $tg\delta$ равен 0,128 при той же температуре. Эти зависимости хорошо согласуются с теоретическими данными, согласно которым введение наполнителей приводит к увеличению относительных потерь в областях выше температуры стеклования [15].

Тангенс угла механических потерь у композитов с тальком и слюдой имеет высоту пика намного больше, по сравнению с максимумом $tg\delta$ композита, наполненного техническим углеродом. Например, при частоте 1 Гц значения $tg\delta$ для композитов наполненных слюдой, тальком и техническим углеродом, составляют 0,315; 0,357 и 0,253 соответственно.

Из графиков на рис. 2 видно, что все наполнители с объемным содержанием 40 % повышают динамический модуль упругости композита относительно ненаполненного ЭВА. Наибольшие значения динамического модуля упругости в высокоэластической области материалов наблюдаются у композита, наполненного техническим углеродом (рис. 2). Как видно из рис. 2, наибольшие значения динамического модуля упругости в переходной области имеет ЭВА, наполненный слюдой. Сравнивая значения динамического модуля упругости и тангенса угла механических потерь композитных систем с тальком и слюдой, можно увидеть, что E' и $tg\delta$ уменьшаются при переходе композитов к положительным температурам (рис. 1, 2).

Рис. 1. $tg\delta$ исследуемых композитов: а) при частоте 1 Гц; б) при частоте 10 Гц

Рис. 2. Динамический модуль упругости исследуемых композитов: а) при частоте 1 Гц; б) при частоте 10 Гц

Таблица 2

Характеристики наполнителей

Удельная поверхность, м ² /г	Показатель	Наполнитель		
	Источник	Технический углерод	Тальк	Слюда
	Метод газопроницаемости Козени и Кармана* [21]	4,65 7–770	1,35 2,6–35	1,04 –

Примечание. *Измерения проводились Белгородским государственным технологическим университетом им. В.Г. Шухова с помощью прибора ПСХ-12. Дата проведения 11.07.2018 г.

Аналогичная ситуация происходит при высоких частотах (рис. 1, б, рис. 2, б).

Для объяснения результатов в данной работе применяется полиструктурная теория композиционных материалов [14]. Вибропоглощающие полимерные материалы с точки зрения данного метода представляют собой трехкомпонентную модель композита, состоящую из матрицы, граничного (межфазного) слоя и наполнителя [16]. Добавление наполнителя в пластифицированный полимер приводит к образованию межфазного слоя, вызывая изменение релаксационных свойств полимера, а именно температуры стеклования, ширины пика тангенса угла механических потерь [17]. Данный процесс обусловлен возникновением адсорбции полимера на поверхности наполнителя, которая в свою очередь приводит к ограничению подвижности макромолекул, изменяет плотность упаковки полимерных цепей, их конформацию и ориентацию вблизи твердой фазы [18]. Таким образом, релаксационные процессы, происходящие в полимерах, зависят от сегментальной подвижности полимерных цепей.

Скорей всего увеличение T_c исследуемых композитов обусловлено тем, что введение наполнителя приводит к ограничению сегментальной подвижности $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_2-$ групп и образованию адгезионной связи «полимер-наполнитель» [19]. Величина смещения температуры стеклования пропорциональна площади поверхности наполнителя и возрастает с уменьшением размеров его частиц или увеличением степени активности [18]. Слюда согласно данным табл. 2 обладает низкой степенью активности по сравнению с другими наполнителями. Замена слюды на более активный наполнитель – тальк приводит к тому, что отношение смещений температур стеклования (ΔT_c) композитов, наполненных тальком и слюдой, пропорционально отношению удельных поверхностей (ΔS) данных наполнителей и составляет 1,3. Аналогично, при замене слюды на технический углерод в композите $\Delta T_c = 4,8$, а $\Delta S = 4,5$.

Из всех наполнителей, представленных в работе, технический углерод имеет наименьший размер частиц и соответственно наибольшую удельную поверхность и активность (табл. 2) [20]. Толщина граничного слоя композита напрямую связана с активностью наполнителя и определяется выражением

$$\alpha = \left(1 + \frac{2\delta}{a}\right)^3 - 1, \quad (*)$$

где α – коэффициент, выражающий отношение объема связанного полимера к объему наполнителя (мера активности наполнителя); δ – толщина граничного (межфазного) слоя; a – диаметр частиц наполнителя.

В результате с учетом выражения (*) в межфазный слой переходит большое количество полимера, что приводит к увеличению толщины граничного слоя, усилению адгезионного взаимодействия между полимером и частицами наполнителя, и образованию кластеров в композитной системе, по сравнению с другими наполнителями [14]. Этим объясняются наибольшие значения динамического модуля упругости в высокоэластичной области у композита, наполненного техническим углеродом.

На динамические свойства полимерных композитов значительное влияние могут оказывать гидроксильные группы, содержащиеся в структурообразующих компонентах. Слюда и тальк в отличие от технического углерода содержат OH^- группы, поэтому полярный ЭВА может вступать в физические взаимодействия с поверхностью таких наполнителей, что в свою очередь отражается на изменении прочностных свойств композита. По этой причине у композитов, наполненных слюдой и тальком, динамический модуль упругости в переходной области несколько выше, чем у композита с техническим углеродом. Уменьшение динамического модуля упругости и $\text{tg}\delta$ в высокоэластичной области для композитов с тальком и слюдой может быть обусловлено тем, что водородные связи, которые образуются между структу-

рообразующими компонентами, являются сравнительно слабыми и могут легко нарушаться вследствие высокой подвижности групп при переходе к более высоким температурам [22]. Наличие гидроксильных групп в тальке и слюде оказывает влияние и на значение тангенса угла механических потерь композита на основе ЭВА. Высокие значения максимума $\tan \delta$ для композитов с тальком и слюдой, по-видимому, могут быть обусловлены физическим взаимодействием «полимер – наполнитель» посредством сил Ван-дер-Ваальса.

Заключение

Установлены экспериментальные зависимости тангенса угла механических потерь и модуля упругости в зависимости от типа и наполнителя для полимерных композитов на основе ЭВА, что дает возможность выбрать наполнитель для этиленвинилацетата исходя из эксплуатационных и других требований, предъявляемых к вибропоглощающему материалу.

Показано, что все наполнители вызывают увеличение динамического модуля упругости в рассматриваемом диапазоне температур. Технический углерод в сравнении с другими наполнителями наиболее сильно оказывает влияние на динамический модуль упругости в высокоэластичной области и сильнее всех смещает температуру стеклования бинарной смеси ЭВА/пластификатор.

Обнаружено, что в переходной области из всех наполнителей слюда оказывает существенное влияние на повышение динамического модуля упругости.

Установлено, что величина смещения температуры стеклования пропорциональна площади поверхности наполнителя и возрастает с уменьшением размеров его частиц или увеличением степени активности.

Наибольшее значение тангенса угла механических потерь среди наполненных полимерных систем наблюдается у композита, наполненного тальком, и составляет 0,357.

Установлено, что для разработки вибропоглощающих полимерных материалов на основе ЭВА, эффективных в диапазоне температур от 0 до -40°C , наиболее предпочтительно использовать в качестве наполнителя технический углерод. У таких композитов наиболее сильно выражено адгезионное взаимодействие между наполнителем и полимером при данных температурах. Для разработки вибропоглощающих полимерных материалов на основе ЭВА эффективных в области температур ниже -40°C наиболее предпочтительно использовать в качестве на-

полнителя слюду или тальк. Таким образом, для разработки вибропоглощающих полимерных композиционных материалов на основе ЭВА эффективных в широком диапазоне температур целесообразно использовать два типа наполнителя: технический углерод и слюду или технический углерод и тальк.

Полученные зависимости могут быть использованы в качестве исходных данных для аналитического прогнозирования динамических механических свойств полимерных композиционных материалов, а также для разработки вибропоглощающих полимерных композиционных материалов на основе ЭВА, эффективных в широком диапазоне температур.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента Российской Федерации (Соглашение № 075-02-2018-410 от 15 ноября 2018 г.).

Список литературы

1. Wu C.Y., Wei C.Y., Guo W.H., Wu C.F. Dynamic mechanical properties of acrylic rubber blended with phenolic resin. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. vol. 109. no. 4. P. 2065–2070.
2. Ratna D., Manoj N.R., Chandrasekhar L., Chakraborty B.C. Novel epoxy compositions for vibration damping applications. *Polymers for advanced Technologies*. 2004. vol. 15. no. 10. P. 583–586.
3. 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. no. 2. P. 1121–1125.
4. Shih H.H., Hamed G.R. Peel adhesion and viscoelasticity of poly(ethylene-co-vinyl acetate)-based hot melt adhesives. I. The effect of tackifier compatibility. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997. vol. 63. no. 3. P. 323–331.
5. Shi X.Y., Bi W.N., Zhao S.G. Damping properties of blends based on EVM. *Journal of Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2011. vol. 50. no. 10. P. 1928–1938.
6. Shi X., Jia L., Ma Y., Li C. Effects of fillers on the damping property of ethylene vinyl-acetate/poly(lactic acid) blends. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2016. vol. 4. no. 2. P. 89–96. DOI: 10.4236/msce.2016.42010.
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, Part B: Physics*. 2015. vol. 54. no. 2. P. 177–189. DOI: 10.1080/00222348.2014.996463.
8. Xiaozhen H., Ming Q., Xinyan S. Damping properties of ethylene-vinyl acetate rubber/poly(lactic acid) blends. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2016. vol. 4. no. 3. P. 15–22. DOI: 10.4236/msce.2016.43003.
9. Xiang P., Zhao X.Y., Xiao D.L., Lu Y.L., Zhang L. Q. The structure and dynamic properties of nitrile-butadiene rubber/poly(vinyl chloride)/hindered phenol crosslinked composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008. vol. 109. no. 1. P. 106–114.
10. Wang Y., Yan H., Huang Z., Zhang T. Mechanical, dynamic mechanical and electrical properties of conductive carbon black/piezoelectric ceramic/chlorobutyl rubber composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2012. vol. 51. no. 1. P. 105–110.
11. Zhang R., He X., Lai Z. Effect of some inorganic particles on the softening dispersion of the dynamics of butyl rubber. *Polymer Bulletin*. 2017. vol. 74. no. 4. P. 1031–1043.
12. Valentova H., Ilcikova M., Czanikova K., Spitalsk Z., Slouf M., Nedbal J., Omastova M. Dynamic mechanical and

dielectric properties of ethylene vinyl acetate/carbon nanotube composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2014. vol. 53. no. 3. P. 496–512.

13. Ma J.H., Zhang L.Q., Wu Y.P. Characterization of filler-rubber interaction, filler network structure and their effects on viscoelasticity for styrene-butadiene rubber filled with different fillers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2013. vol. 52. no. 8. P. 1128–1141.

14. Соломатов В.И., Бобрышев А. Н., Химмлер К.Г. Полимерные композиционные материалы в строительстве. М.: Стройиздат, 1988. 312 с.

15. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 440 с.

16. Черкасов В.Д., Юркин Ю.В., Авдонин В.В. Прогнозирование демпфирующих свойств композита с учетом температурной зависимости свойств полимера // *Вестник ТГАСУ*. 2012. № 4. С. 216–225.

17. Комова Н.Н., Потапов Е.Э., Гусков А.Д., Заиков Г.Е. Особенности принципа температурно-временной эквивалентности в полиэтилене низкой плотности, наполненном шунгитом // *Вестник МИТХТ*. 2013. Т. 8. № 1. С. 24–35.

18. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 301 с.

19. Галиханов М.Ф., Еремеев Д.А., Дебердеев Р.Я. Влияние наполнителя на поляризуемость полярного полимера в коронном разряде // *Вестник Казанского технологического университета*. 2003. № 2. С. 374–378.

20. Rothon R. Fillers for polymer application. Springer, 2017. 489 p.

21. Wypych G. Handbook of fillers. Fourth edition. ChemTec Publishing, 2016. 922 p.

22. Соломатов В.И., Выровой В.Н., Бобрышев А.Н. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов. Ташкент: Фан, 1991. 345 с.