

УДК 539.2+544.236.4+534.28

Роль температуры приведения при построении обобщенных вязкоупругих функций для прогнозирования демпфирующих свойств эпоксидного полимера

Н.В. Бабкина, М.Г. Ткалич, А.А. Бровко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Методом динамического механического анализа получены температурные и частотные зависимости вязкоупругих характеристик эпоксидного полимера. Используя принцип температурно-временной суперпозиции и метод приведенных переменных, построены обобщенные вязкоупругие функции для трех температур приведения: 80, 95 и 110 °С. Показана эффективность применения принципа температурно-временной суперпозиции для прогнозирования демпфирующих свойств эпоксидного полимерного материала в широком диапазоне частот, который намного превышает экспериментальные возможности. Проанализирована роль температуры приведения при построении обобщенной кривой. Установлено, что для корректного прогнозирования демпфирующих свойств полимера температура приведения должна соответствовать температуре его эксплуатации.

Ключевые слова: эпоксидный полимер, вязкоупругие свойства, демпфирующие свойства, температурно-временная суперпозиция, температура приведения.

Введение.

Эпоксидные полимеры представляют класс густо-сетчатых полимеров [1–3], отличающихся высокой механической прочностью, хорошей термической и химической стабильностью. Полимерные материалы на основе эпоксидных соединений являются хорошими диэлектриками и удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к изоляционным материалам для трансформаторов и электрических машин [4–6]. Одним из таких требований является высокая стойкость к нагреванию, по которой электроизоляционные материалы разделяют на семь классов, определяющихся длительно допускающимися температурами (90, 115, 120, 130, 150, 180 и более 180 °С). Использование того или иного класса изоляционных материалов в электрических машинах обусловлено условиями эксплуатации, включая и температурный режим.

Однако в процессе работы электрических машин изоляционные материалы подвергаются вибрации, большим механическим напряжениям при резких изменениях тока, а на изоляцию вращающихся деталей действуют центробежные силы. Поэтому кроме высокой механической прочности немаловажным фактором для электроизоляционных материалов является их эффективная демпфирующая способность, т.е. способность поглощать механическую энергию и превращать ее в тепло. Демпфирующие свойства являются важной эксплуатационной характеристикой полимерного

материала и, как правило, для снижения уровня вибраций или шумов выбирают полимеры, обладающие значительной величиной механических потерь в определенном температурном или частотном интервале [7–9].

Исследование вязкоупругости полимеров позволяет получить объективную информацию механических свойств (модуль упругости) и оценить демпфирующую способность материала, исходя из значений механических потерь. Как правило, вследствие ограничений возможностей экспериментальной техники измерение вязкоупругих характеристик осуществляется в некотором узком частотном диапазоне, так называемом «экспериментальном окне» [10], который не превышает 5–7 порядков значений частоты. Однако часто эксплуатационные условия использования полимерного материала находятся далеко за пределами такого «экспериментального окна». Поэтому прогнозирование вязкоупругих характеристик полимерного материала, исходя из минимальной информации, полученной для данного полимера экспериментально, является актуальной задачей.

Применение метода температурно-временной суперпозиции позволяет расширить эффективный интервал времен или частот за пределы экспериментальных измерений [11]. Данный метод основан на том, что частотные зависимости вязкоупругих функций,

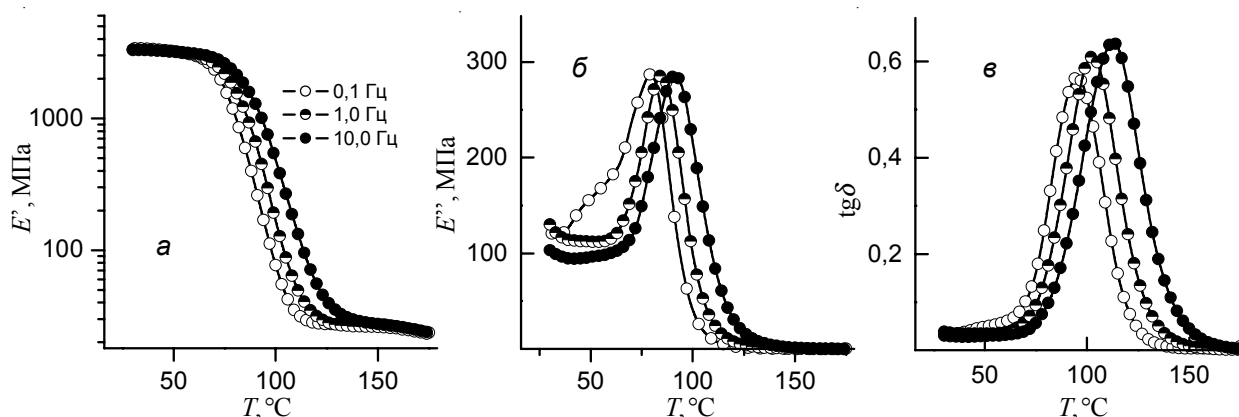


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля упругости (а), модуля механических потерь (б) и тангенса механических потерь (в) для эпоксидного полимера при разных частотах

полученные при различных температурах, подобны друг другу по форме и могут быть совмещены сдвигом вдоль оси частот. Такая суперпозиция экспериментальных кривых образует единую обобщенную кривую, охватывающую более широкий частотный диапазон, нежели это доступно при непосредственном эксперименте. Принцип построения обобщенной кривой основан на методе приведенных переменных [12], согласно которому смещение экспериментальных кривых производится относительно одной базовой кривой при определенной температуре, которую называют температурой приведения ($T_{пр}$). Выбор таковой может быть произвольным, но в большинстве случаев в качестве таковой выбирается температура вблизи либо выше температуры стеклования на 50 °С [11].

Однако корректное прогнозирование поведения полимерного материала в конкретных условиях возможно лишь при более точном определении этих условий, в том числе и температуры эксплуатации. Цель данной работы показать, на примере эпоксидного полимера, как выбор температуры приведения при построении обобщенных вязкоупругих функций влияет на прогнозирование вязкоупругих свойств и демпфирующей способности полимеров.

Экспериментальная часть.

В качестве объекта исследования был выбран полимер на основе эпоксидной смолы ЭД-20 (24,76 % эпоксидных групп). Как отвердитель использовали полиэтиленполиамин (ПЕПА). Соотношение компонентов в композиции ЭД-20:ПЕПА = 10:1 (% мас.). Формирование эпоксидной сетки проводили на протяжении суток при комнатной температуре, и 5 ч при температуре 100 °С. Образцы свободных пленок готовили, используя стеклянную форму, которая состояла из двух стеклянных пластин, предварительно обработанных антиадгезивом – раствором диметилдихлорсилана в толуоле, и тефлоновых прокладок.

Пленки отвержденного эпоксидного полимера исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе TA Instruments DMA Q800 в

режиме растяжения. Измерения динамического модуля упругости (E'), модуля механических потерь (E'') и тангенса механических потерь ($\text{tg}\delta$) проводили в диапазоне температур от 20 до 200 °С в режиме вынужденных синусоидальных колебаний с частотой 0,1; 1,0 и 10,0 Гц при скорости нагрева 2 град/мин. В области «экспериментального окна» (0,1÷10,0 Гц) был построен набор изотермических зависимостей E' , из которого путем сдвига экспериментальных кривых вдоль оси частот были построены обобщенные кривые при температурах приведения 80, 95 и 110 °С. Также для эпоксидного полимера были измерены частотные зависимости вязкоупругих характеристик при температурах 80, 95 и 110 °С в диапазоне частот от 0,05 до 200,00 Гц.

Значения T_c определяли из температурных зависимостей механических потерь по положению максимума $\text{tg}\delta$. Для расчета молекулярной массы отрезков цепей между узлами сшивок (M_c) использовали уравнение:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{в.э.}}$$

где: ρ – плотность полимера; R – универсальная газовая постоянная; T – значение абсолютной температуры; $E_{в.э.}$ – значение равновесного модуля упругости в области плато высокоэластичности. Значение $E_{в.э.}$ определяли из температурных зависимостей E' . Следует отметить, что приведенное уравнение для расчета M_c следует из теории высокоэластичности для каучукоподобных систем, и возможно, применение его для эпоксидных полимеров имеет некоторые ограничения, однако предполагается, что для относительной оценки молекулярной массы отрезков цепей между узлами сшивок использование данного уравнения может быть полезным и для густосшитых систем.

Результаты исследований и их обсуждение.

Вязкоупругие характеристики эпоксидного полимера, исследованного методом ДМА на частотах 0,1; 1,0 и 10,0 Гц, представлены температурными зависимостями E' (рис. 1а), E'' (рис. 1б) и $\text{tg}\delta$ (рис. 1в). Из рис. 1 видно, что увеличение частоты на десятичный

Таблица 1. Параметры вязкоупругих характеристик и демпфирующих свойств эпоксидного полимера, исследованного при разных частотах

f , Гц	T_c , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max}}$	$\Delta T_{\text{tg}\delta > 0,3}$, °C*	M_c
0,1	94	0,569	30 (80÷110)	425
1,0	102	0,604	30 (87÷117)	445
10	112	0,637	35 (95÷130)	420

* $\Delta T_{\text{tg}\delta > 0,3}$ – область температур, в которой $\text{tg}\delta > 0,3$.

порядок приводит к повышению T_c на 8–10 °C, однако расчет значений M_c показал, что плотность сшивки эпоксидного полимера практически не зависит от частоты исследования (табл. 1).

Известно, что демпфирующая способность полимерного материала определяется интенсивностью и шириной релаксационного перехода на зависимости $E''(T)$ или $\text{tg}\delta(T)$ [3]. Как правило, основным критерием эффективного демпфирования является $\text{tg}\delta$ при T_c ($\text{tg}\delta_{\text{max}}$) и область температур, в которой $\text{tg}\delta > 0,3$ ($\Delta T_{\text{tg}\delta > 0,3}$) [13–15]. Исходя из этого критерия, температурный интервал эффективного демпфирования для исследуемого эпоксидного полимера составляет 30–35 °C и находится в области температур от 80÷110 °C при частоте 0,1 Гц до 95÷130 °C при частоте 10 Гц (табл.1). Однако следует учитывать, что критический показатель механических потерь не обязательно должен быть равен 0,3, а может иметь и иное числовое значение в зависимости от условий эксплуатации демпфирующего материала [16].

На основании данных температурных зависимостей E' при разных частотах (рис. 1а) построены частотные зависимости E' при разных температурах, что дает ряд кривых в диапазоне частот от 10^{-1} до 10^1 Гц (рис. 2). Кривая, соответствующая самой низкой температуре, расположена выше всех остальных, и, соответственно, кривая, соответствующая самой высокой температуре, находится внизу. Из рис. 2 видно, что кривые $E'(f)$

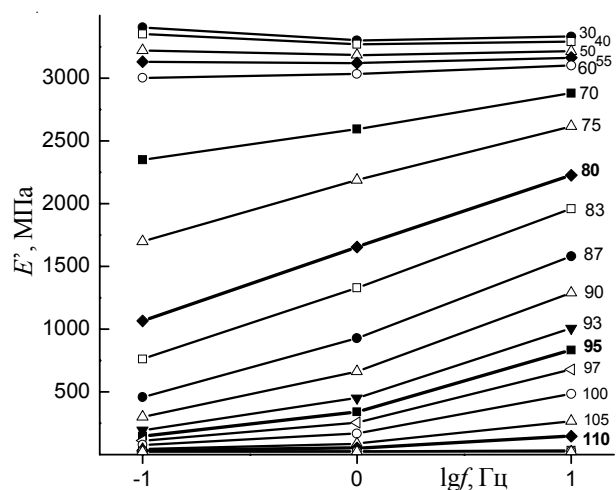


Рис. 2. Зависимости модуля упругости для эпоксидного полимера от частоты при различных температурах (указаны возле кривых)

отличаются одна от другой не только расположением по вертикали, но и формой, которая постепенно изменяется с температурой. Кривые этого ряда можно сдвигать горизонтально вдоль оси частот таким образом, чтобы все кривые образовали одну единственную обобщенную кривую при определенной температуре приведения. В некоторых случаях необходимо учитывать поправку на изменение плотности материала при различных температурах, и тогда необходим еще и вертикальный сдвиг кривых [12]. В данной работе фактор изменения плотности эпоксидного полимера при изменении температуры не учитывали.

Для анализа влияния температуры приведения ($T_{\text{пр}}$) выбрано три, равные 80, 95 и 110 °C. Данные $T_{\text{пр}}$ близки к T_c эпоксидного полимера, и могут соответствовать реальным рабочим температурам, например, для электрических машин. Способ построения обобщенной кривой путем эмпирического смещения зависимостей вязкоупругих функций, полученных при различных температурах, вдоль оси частот известен как метод приведенных переменных [11]. При построении обобщенной кривой направление сдвига кривых относительно базовой кривой зависит от $T_{\text{пр}}$. Так, если выбранная $T_{\text{пр}}$ находится в середине температурного интервала измерений, например, в случае данных исследований, когда $T_{\text{пр}}$ равна 80 или 95 °C, кривые, соответствующие более низким температурам, последовательно «вручную» сдвигаются вправо, в область более высоких частот, до тех пор, пока конец сдвигаемой кривой не соприкоснется или частично перекроется с примыкающей кривой. Точное согласование формы смежных кривых является основным критерием применимости метода приведенных переменных. Величина смещения таких смежных кривых называется фактором сдвига (a_t) и зависит от температуры [11, 12]. Аналогичным образом, кривые, соответствующие более высоким температурам, сдвигаются влево. При $T_{\text{пр}} = 110$ °C практически все кривые из ряда частотных зависимостей E' (рис. 2) сдвигаются вправо.

Сформированные приведенные кривые, образованные комбинацией или суперпозицией отдельных экспериментальных кривых, перекрывают гораздо более широкий диапазон частот, чем каждая из них в отдельности (рис. 3). Таким образом, представление результатов измерений в ограниченном диапазоне частот, но при различных температурах приводит к расширению частотной области. Такое преобразование данных с использованием метода приведенных переменных известно как температурно-временная суперпозиция Вильямс-Лендела-Ферри (ВЛФ), названное в честь ученых, которые теоретически обосновали эмпирическую процедуру сдвига кривых [11]. Температурная зависимость a_t , необходимого для совмещения кривых, выражается функцией $\lg a_t(T)$. На рис. 4 показаны зависимости a_t для выбранных $T_{\text{пр}}$. Зависимость $\lg a_t$ от температуры имеет вид плавно ниспадающей

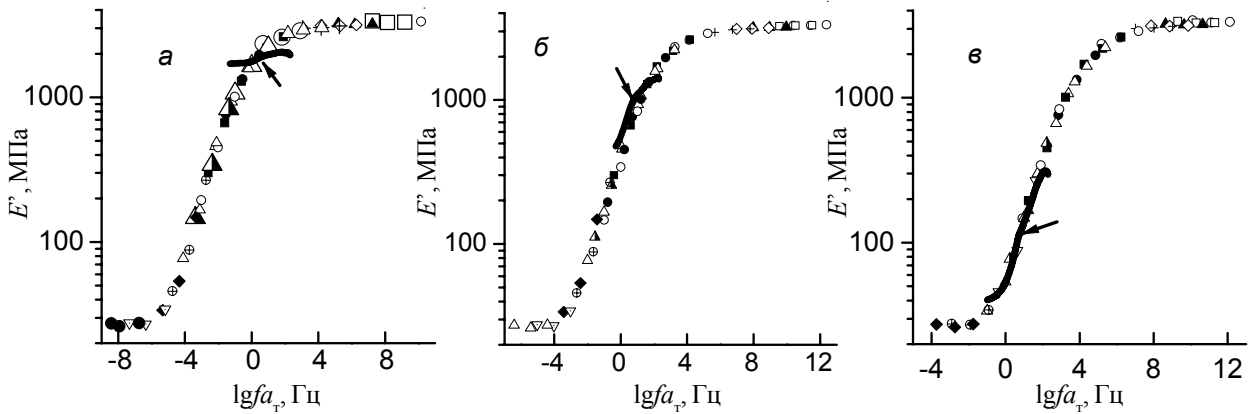


Рис. 3. Обобщенные кривые модуля упругости (символьные обозначения) и экспериментальные частотные зависимости (сплошная линия указана стрелкой) для эпоксидного полимера при температуре приведения 80 (а), 95 (б) и 110 °С (в)

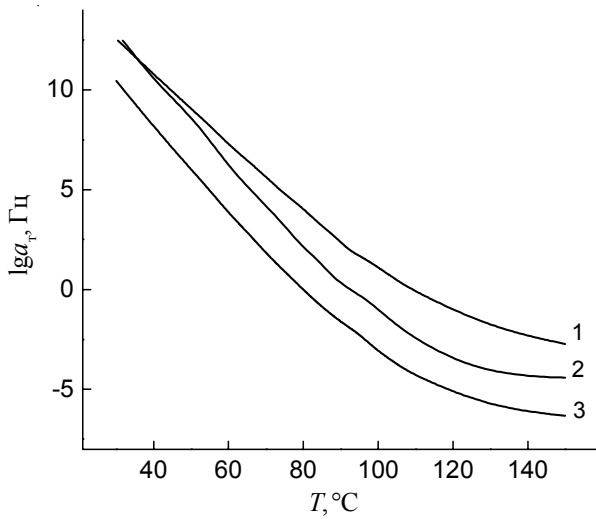


Рис. 4. Зависимость фактора сдвига от температуры для эпоксидного полимера при различных температурах приведения: 110 (1); 95 (2) и 80 °С (3)

кривой, и это является важным критерием применимости метода приведенных переменных для построения обобщенных вязкоупругих функций [11].

Использование метода температурно-временной суперпозиции позволило путем обработки экспериментальных данных, полученных для эпоксидного полимера из зависимостей $E'(T)$ при частотах 10^{-1} , 10^0 и 10^1 Гц, построить приведенную обобщенную кривую, перекрывающую диапазон частот в 16–18 порядков (рис. 3). Получить подобные результаты другим образом невозможно. Так, при $T_{пр} = 80$ °С приведенный частотный диапазон для обобщенной кривой E' распространяется от 10^{-8} до 10^{10} Гц (рис. 3а), при $T_{пр} = 95$ °С от 10^{-6} до 10^{12} Гц (рис. 3б), а при $T_{пр} = 110$ °С от 10^{-4} до 10^{12} Гц (рис. 3в). Вид обобщенной кривой, практически, не зависит от $T_{пр}$, однако с ее увеличением кривая смещается в область более высоких частот. Таким образом, от выбора $T_{пр}$ существенным образом зависит частотный диапазон, в котором полимерный материал находится либо в высокоэластическом состоянии,

либо в переходной области из высокоэластического состояния в стеклообразное. Для эпоксидного полимера при $T_{пр} = 80$ °С переходная область находится в диапазоне приведенных частот от 10^{-6} до 10^2 Гц (рис. 3а), при $T_{пр} = 95$ °С переходная область расположена в интервале от 10^{-4} до 10^4 Гц (рис. 3б), а для $T_{пр} = 110$ °С переходной области соответствует диапазон приведенных частот от 10^{-2} до 10^8 Гц (рис. 3в).

Согласно еще одному определяющему критерию применимости метода приведенных переменных для всех вязкоупругих функций, должны быть одни и те же значения a_T [11]. Это означает, что фактор сдвига $lg a_T(T)$, соответствующий частотной зависимости E' (рис. 3), будет соответствовать и для приведенных частотных зависимостей E'' и $tg \delta$. Учитывая значения фактора сдвига при различных температурах (рис. 4) для эпоксидного полимера были построены обобщенные кривые E'' (рис. 5) и обобщенные кривые $tg \delta$ (рис. 6) при различных $T_{пр}$. Из рис. 5 видно, что для зависимости $E''(lg a_T)$ наблюдается четкое согласование кривых после смещения для всех $T_{пр}$. Для зависимостей $tg \delta(lg a_T)$ встречаются области менее точного совпадения смежных участков кривых, особенно в области максимума $tg \delta$, однако в целом обобщенная кривая механических потерь выражена отчетливо (рис. 6). Для всех $T_{пр}$ на обобщенных кривых E'' и $tg \delta$ наблюдается максимум, соответствующий основному релаксационному переходу из высокоэластического состояния в стеклообразное. С увеличением $T_{пр}$ релаксационный переход смещается в область более высоких частот (рис. 5 и 6).

На основании построенных обобщенных кривых $tg \delta$ можно легко прогнозировать при какой частоте эпоксидный полимер будет иметь максимальное значение механических потерь. Если учесть, что $T_{пр}$ соответствует температуре испытания образца, то максимум $tg \delta$ при $T = 80$ °С будет наблюдаться при $f = 10^{-3}$ Гц, при $T = 95$ °С при $f = 10^{-1}$ Гц, а при $T = 110$ °С при $f = 10^1$ Гц (рис. 6). На основании обобщенных кривых механических потерь можно прогнозировать в каком частотном диапазоне

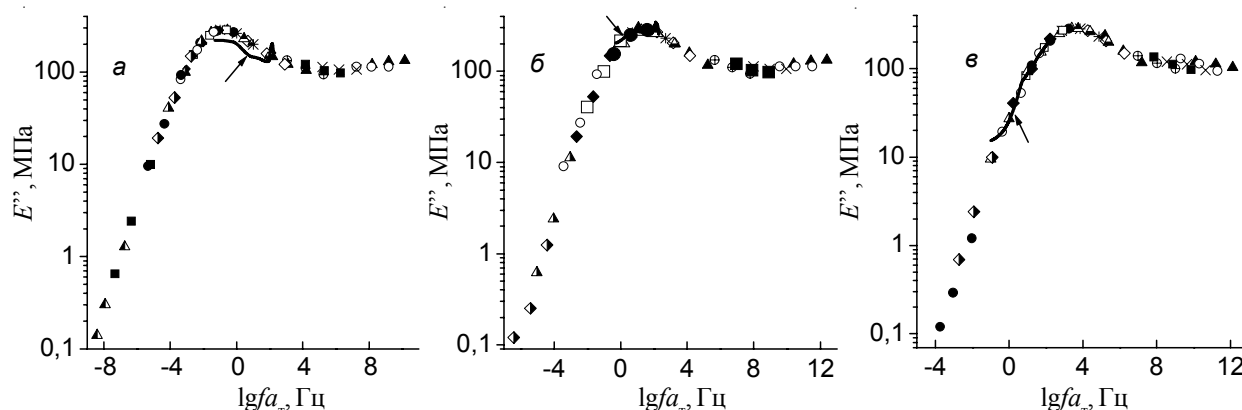


Рис. 5. Обобщенные кривые модуля потерь E'' (символьные обозначения) и экспериментальные частотные зависимости E'' (сплошная линия указана стрелкой) для эпоксидного полимера при температуре приведения 80 (а), 95 (б) и 110 °С (в)

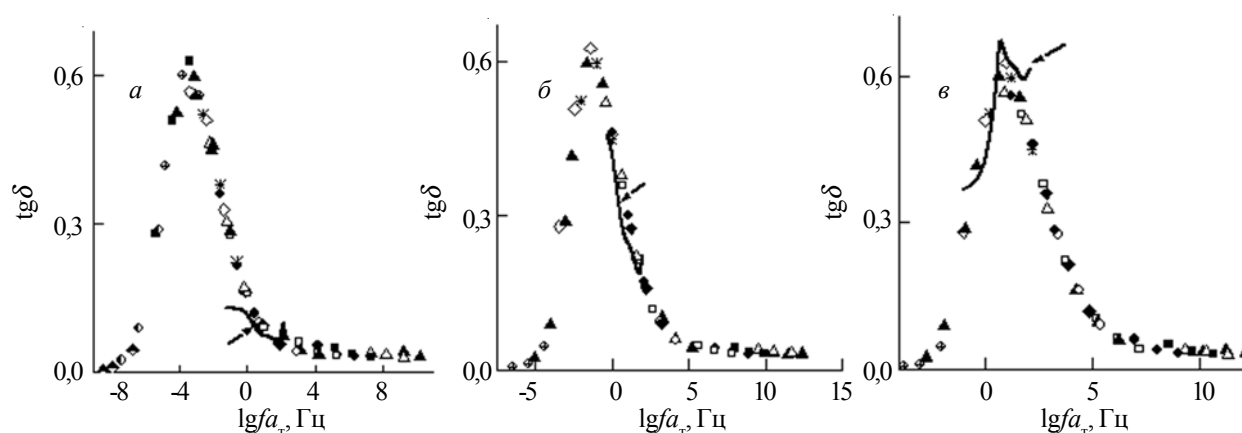


Рис. 6. Обобщенные кривые тангенса механических потерь (символьные обозначения) и экспериментальные частотные зависимости $tg\delta$ (сплошная линия указана стрелкой) для эпоксидного полимера при температуре приведения 80 (а), 95 (б), 110 °С (в)

эпоксидный полимер будет проявлять максимально эффективные демпфирующие свойства, например, когда $tg\delta > 0,3$ (табл. 2). Таким образом, эффективное демпфирование эпоксидного полимера при $T = 80$ °С будет наблюдаться в области частот от 10^{-5} до 10^{-1} Гц. При более высоких частотах, от 10^{-3} до 10^1 Гц, эпоксидный полимер может быть эффективным демпфирующим материалом вблизи $T = 95$ °С. И только вблизи $T = 110$ °С максимальная демпфирующая способность эпоксидного полимера будет проявляться в области частот от 10^{-1} до 10^3 Гц.

Вязкоупругие характеристики эпоксидного полимера были также исследованы в рамках «экспериментального окна», ограниченного возможностями динамического механического анализатора. В интервале частот от 0,05 до 200,00 Гц получены частотные зависимости E' (рис. 3), E'' (рис. 5) и $tg\delta$ (рис. 6) при температурах, соответствующих $T_{пр}$, а именно при $T = 80, 95$ и 110 °С. Показано, что экспериментальные частотные зависимости вязкоупругих функций (на рисунках обозначены сплошной линией) для температур 95 (рис. 3б, 5б, 6б) и 110 °С (рис. 3в, 5в, 6в) достаточно точно совпадают с участками эмпирически построенной

обобщенной кривой с соответствующими $T_{пр}$. Менее выраженное совпадение при сравнении полученных экспериментально и эмпирически вязкоупругих функций наблюдается для $T = 80$ °С (рис. 3а, 5а, 6а). Возможно, это связано с тем, что при данной температуре, соответствующей началу релаксационного перехода (рис. 1), происходит изменение плотности эпоксидного полимера, и при эмпирическом построении обобщенной кривой следовало бы учитывать величину вертикального сдвига коэффициента a_T [11]. Однако, в целом, хорошее совпадение экспериментальных данных вязкоупругих свойств эпоксидного полимера, измеренных в доступном частотном диапазоне, и данных, полученных в результате построения обобщенной

Таблица 2. Прогнозируемый диапазон частот для эпоксидного полимера с показателем демпфирующей способности $tg\delta > 0,3$ при разных температурах эксплуатации

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta f_{tg\delta > 0,3}, \text{Гц}$
80	$10^{-5} \div 10^{-1}$
95	$10^{-3} \div 10^1$
110	$10^{-1} \div 10^3$

кривой, демонстрируют применимость метода приведенных переменных при любом выборе температуры приведения.

Проведенные исследования показали эффективность использования принципа температурно-временной суперпозиции и метода приведенных переменных для построения обобщенной кривой с целью прогнозирования демпфирующих свойств полимерных материалов в широком частотном диапазоне, намного превышающем экспериментальные возможности. Выбор температуры приведения при таком эмпирическом

способе имеет особое значение. Соответствуя температуре испытания, температура приведения может считаться температурой предполагаемой эксплуатации полимера, и установлено, что от выбора этой температуры существенным образом зависит частотная область эффективного демпфирования полимера. Таким образом, для корректного прогнозирования демпфирующих свойств полимерного материала температура приведения при построении обобщенных вязкоупругих функций должна соответствовать температуре его эксплуатации.

Литература

1. *Пакен А.М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. – Л.: Гос.научно-техн. изд-во хим. л-ры, 1962. – 963с.
2. *Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В.* Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232с.
3. *Хозин В.Г.* Усиление эпоксидных полимеров. – Казань.: Дом печати, 2004. – 446 с.
4. *Sarathi R., Sahu R.K., Rajeshkumar P.* // *Materials Sci. and Eng. Part A.* - 2007. – 445-446. - P. 567-678.
5. *El-Tantawy F., Kamada K., Ohnabe H.* // *Materials Letters.* - 2002. - V.56. - P. 112-126.
6. *Dai C.-F., Weng C.-J., Li P.-R., Yeh J.-M.* // *Polymer Degradation and Stability.* - 2010. - V.95. - P. 600-609.
7. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и их композиций. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
8. *Нашиф А., Джоунс Д., Хендерсон Дж.* Демпфирование колебаний. – М.: Мир, 1988. – 448 с.
9. *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
10. *Малкин А.Я., Исаев А.И.* Реология: концепции, методы, приложения. – Санкт-Петербург.: Профессия, 2010. – 557 с.
11. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. – М.: Изд-во иностр. л-ры, 1963. – 536 с.
12. *Физическая акустика / Под ред. У.Мэзона. Т. II, ч. Б. Свойства полимеров и нелинейная акустика.* – М.: Мир, 1969. – 420с.
13. *Hourston D.J., Schafer F.-U.* Polyurethane/Polystyrene One-shot Interpenetrating Polymer Networks with Good Damping Ability: Transition Broadening through Crosslinking, Internetwork Grafting and Compatibilization // *IPNs Around the World*, ed. by S.C.Kim and L.H.Sperling. - Wiley & Sons Ltd., 1997. - P. 155-171.
14. *Chern Y.C., Tseng S.M., Hsien K.H.* // *J. of Appl.Polym.Sci.* – 1999. - V.74. - P. 328-335.
15. *Бабкина Н.В., Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т.* // *Механика композитных материалов.* – 2006.- **42**, № 4. – С. 545-558.
16. *Смотрова С.А.* // *Пласт.массы.* – 2002. – № 3. – С. 39-45.

Поступила в редакцию 12 июня 2014 г.

Роль температури приведення при побудові узагальнених в'язкопружних функцій для прогнозування демпферних властивостей епоксидного полімеру

Н.В. Бабкіна, М.Г. Ткалич, О.О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методом динамічного механічного аналізу отримано температурні та частотні залежності в'язкопружних характеристик епоксидного полімеру. Використовуючи принцип температурно-часової суперпозиції та метод приведених змінних, побудовані узагальнені криві для трьох температур приведення: 80, 95 і 110 °С. Показано ефективність використання принципу температурно-часової суперпозиції для прогнозування демпферних властивостей полімерного матеріалу в широкому діапазоні частот, що набагато перевищує експериментальні можливості. Проаналізовано роль температури приведення при побудові узагальнених в'язкопружних характеристик. Встановлено, що для коректного прогнозування демпферних властивостей полімеру температура приведення має відповідати температурі його експлуатації.

Ключові слова: епоксидний полімер, в'язкопружні властивості, демпферні властивості, температурно-часова суперпозиція, температура приведення.

The role of the reference temperature in the construction of generalized viscoelastic functions for predicting damping properties of epoxy polymer

N.V. Babkina, M.G. Tkalych, A.A. Brovko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The temperature and frequency dependences of viscoelastic behavior of epoxy polymer were obtained by dynamic mechanical analysis method. Master curves for three reference temperatures 80, 95 and 110 °C were constructed using the principle of time-temperature superposition and the method of reduced variables. The efficiency of time-temperature superposition principle to predict the damping properties of the polymeric material in a wide range of frequencies that considerably exceeds the experimental abilities was shown. The role of reference temperature for construction of the generalized viscoelastic functions was analyzed. The reference temperature it was found should correspond to the temperature of polymer exploitation for a correct prediction of its damping properties.

Keywords: epoxy polymer, viscoelastic properties, damping properties, time-temperature superposition, reference temperature.