
ФИЗИКА

УДК 534.8.081.7

© Ф. М. Бетеньков, А. Д. Насонов, П. Д. Голубь

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методом динамического механического анализа было проведено исследование влияния криогенного термоциклирования на вязкоупругие свойства полимерных материалов. В качестве объектов исследования были выбраны следующие материалы: конструкционные стеклопластики на основе смолы Epikote-828, наполненные волластонитом; высоконаполненные эластомерные полимерные материалы, модифицированные кислотными модификаторами; базисные акриловые пластмассы для стоматологического протезирования «Этакрил», «Протакрил».

Ключевые слова: динамический модуль сдвига, температура стеклования, метод динамического механического анализа, криогенное термоциклирование, эластомерные материалы

F. M. Betenkov, A. D. Nasonov, P. D. Golub

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CYCLIC EXPOSURE OF CRYOGENIC TEMPERATURES TO THE VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMERIC MATERIALS

The effect of cryogenic thermal cycling on the viscoelastic properties of polymeric materials was studied by dynamic mechanical analysis. The objects of the investigation were the following: structural fiberglass resin Epikote-828 filled with wollastonite; highly filled elastomeric polymeric materials modified acidic modifiers; basic acrylic plastics for dental prosthetics "Etakril", "Protakril".

Keywords: dynamic shear modulus, glass transition temperature, method of dynamic mechanical analysis, cryogenic thermal cycling, elastomeric materials

На сегодняшний день различные полимерные материалы достаточно широко используются практически во всех отраслях современного производства, в том числе и в качестве сырья для изготовления деталей и комплектующих для криогенных систем и аппаратов, а также деталей и элементов механизмов и устройств, работающих при низких температурах в циклическом режиме («охлаждение-нагрев»). Такими полимерными материалами могут быть различные пластики, композиты на основе сетчатых и линейных полимеров с различными наполнителями и модификаторами.

Согласно литературным данным [1-12], циклическое воздействие криогенных температур на полимерные композитные материалы (ПКМ)

приводит к изменению показателей их прочности и теплостойкости. Одна из причин такого влияния криогенного термоциклирования на свойства полимерных материалов, связана с образованием в них трещин и действием адсорбируемой из окружающего воздуха влаги. Многие авторы предлагают бороться с такими деструктивными процессами путем модификации поверхности наполнителей и введения различных модификаторов в полимерную матрицу [13, 14].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны следующие материалы:

- стеклопластики на основе эпоксидной смолы Epikote-828 (зарубежный аналог эпоксидной смолы ЭД-20) и стеклоткани ЭЗ-200. В качестве наполнителя использовался воластонит марки Воксил-100М. Степень наполнения составила 0-30% от массы связующего. Готовая композиция проходила многостадийный процесс отверждения:

- высоконаполненные эластомеры на основе каучука СКД, модифицированные олеиновой кислотой (ОК) в количестве 1 м.д. (массовой доли) и ортофталевой кислотой (ОФК) в количестве 3 м.д.;

- базисные стоматологические пластмассы на акриловой основе: «Этакрил» и «Протакрил» изготавливались в строгом соответствии с инструкциями фирм-производителей по технологическому режиму - прессование в кювете под давлением в водной среде. Данные материалы относятся к стоматологическим пластмассам типа 1 (горячей обработки) класса 1 (порошок + жидкость) по стандарту ISO 1567 [15-18].

Исследуемые образцы были подвергнуты циклическому криогенному воздействию. Их выдерживали в среде жидкого азота в течение 7 мин, затем извлекали и оставляли при комнатной температуре до полного прогревания. Когда температура образца становилась комнатной, его вновь помещали в жидкий азот. Количество циклов составило соответственно - 0, 4, 8, 16.

Для исследования вязкоупругих характеристик представленных полимерных материалов использовался метод динамического механического анализа (ДМА) [19].

Метод ДМА хорошо зарекомендовал себя при исследовании свойств полимеров. Результаты, полученные с помощью данного метода, содержат широкий спектр информации, что делает его весьма привлекательным для исследования материалов такого класса. Во-первых, динамический механический анализ дает сведения о механических показателях в стеклообразном и высокоэластическом состояниях полимера (динамический модуль сдвига G' и тангенс угла механических потерь $tg\delta$), включаемых в регистрационные сертификаты материалов. Во-вторых, с его помощью получается информация о молекулярной подвижности, фазовых и релаксационных переходах, физических и химических процессах, происходящих в композите.

Погрешность измерения G' для полимеров с $G' \geq 10^8$ Па составляет 3%. В случае, когда $G' = 10^5-10^6$ Па, погрешность возрастает до 7%. Точность поддержания температуры в «термокриокамере» - $0,5^{\circ}\text{C}$. Погрешность измерения $\text{tg}\delta$ для полимеров с $G' \geq 10^8$ Па составляет 3%.

Определение температуры стеклования производилось при помощи метода аппроксимации зависимости G' от температуры и последующего нахождения первой и второй производных от функции, выражающей данную зависимость.

Методика расчетов перечисленных величин была описана ранее [20]. Суть данной методики заключается в следующем:

- методом «сплайн»-аппроксимации строится сглаживающая кривая функции $G' = f(T)$;
- методом наименьших квадратов определяется зависимость $(dG'/T) = f_1(T)$;
- точка минимума на графике функции $f_1(T)$ будет являться характеристической температурой - T_c (температура стеклования);
- методом наименьших квадратов определяется зависимость $(d^2G'/dT^2) = f_2(T)$;
- область перехода функции $f_2(T)$ из минимума в максимум будет являться областью стеклования, а точки экстремумов – границами области стеклования ($T_n - T_k$).

Результаты и обсуждение

Анализ, полученных в ходе эксперимента, температурных зависимостей G' и $\text{tg}\delta$ показал, что криогенное термоциклирование оказывает определенное влияние на вязкоупругие свойства полимерных материалов.

Таблица 1

Влияние содержания наполнителя на стойкость конструкционных стеклопластиков к циклическому влиянию криогенных температур

Вязкоупругие характеристики стеклопластика	Количество циклов	Концентрация наполнителя – n, %						
		0	5	10	15	20	25	30
G'_o , ГПа	0	2.75	2.19	2.05	2.93	3.10	2.76	2.51
	4	2.65	2.44	2.22	2.96	3.16	4.50	2.95
	8	2.73	2.57	2.32	2.79	2.82	3.28	3.18
	16	2.93	2.45	2.62	2.68	2.76	2.83	2.62
T_c , $^{\circ}\text{C}$	0	119	121	120	122	122	124	126
	4	118	119	119	122	123	120	124
	8	120	119	120	119	118	126	124
	16	120	120	121	120	122	125	123

Известно, что величина динамического модуля сдвига в области стеклообразного состояния является одним из показателей прочности ПКМ

Согласно данным, представленным в табл. 1, с увеличением числа циклов происходит заметное уменьшение величины G_o' . При небольшом количестве циклов такой характер изменения виден недостаточно отчетливо, зависимость носит ярко выраженный экстремальный характер. С увеличением количества циклов наблюдается совсем иная картина, происходит достаточно слабое изменение величины G_o' , что говорит о стабилизации данного показателя прочности. Такой характер изменения прочностных свойств стеклопластиков при циклическом воздействии криогенных температур, согласно литературным данным [1-10], связан с накоплением дефектов в структуре ПКМ (разрушение межфазного слоя между матрицей и наполнителем; микротрещины, образовавшиеся в результате многократного замерзания влаги и др.), которые, в свою очередь, мы попытались устранить путем введения в ПКМ дисперсного минерального наполнителя волластонита [21-23]. Таким образом, как видно из табл. 1, содержание в стеклопластике волластонита в количестве 15% даёт самый оптимальный результат в плане стабилизации прочностных свойств стеклопластиков. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя в стеклопластике приводит к потере стабильности прочностных показателей последнего.

С увеличением количества циклов, происходит экстремальное изменение величины характеристической температуры T_c , которое впоследствии, сопровождается стабилизацией. Стабильностью температуры стеклования характеризуется композиция с содержанием 30% наполнителя.

Также в качестве экспериментальных образцов были выбраны высоконаполненные эластомерные полимерные материалы (ВЭПМ), применяемые для изготовления тормозных колодок легковых автомобилей. Для данных материалов наиболее важной характеристикой является теплостойкость. В табл. 2 представлены экспериментальные данные, характеризующие теплостойкость данных ВЭПМ, модифицированных жирными кислотами.

Согласно данным, представленным табл. 2, следует отметить, что воздействие циклов «криогенное охлаждение-нагрев» приводит к уменьшению температуры стеклования и снижению теплостойкости.

Вид и количество кислотного модификатора влияет на степень стабилизации и характер изменения вязкоупругих характеристик ВЭПМ, подвергнутого циклическому воздействию криогенных температур. С другой стороны, очевидно, что степень стабилизации характеризуется количеством циклов «криогенное охлаждение-нагрев», после которого начинает наблюдаться стабильность вязкоупругих свойств.

Для изготовления полных и частичных съёмных пластиночных протезов в ортопедической стоматологии предлагается множество современных базисных материалов. Несмотря на это, первенство удерживают пластмассы

Таблица 2

Влияние числа циклов «криогенное охлаждение-нагрев» на изменение температуры стеклования высоконаполненных эластомеров (образец 1 – ВЭПМ, модифицированный 1 м.д. ОК; образец 2 – ВЭПМ, модифицированный 3 м.д. ОФК)

Кол-во циклов «криогенное охлаждение- нагрев»	T _c , °C	
	образец 1	образец 2
0	30	-6
4	-27	-12
8	-14	-35
16	-15	38

на основе производных акриловой и метакриловой кислот, такие как «Протакрил» и «Этакрил». Однако многолетний опыт применения данных материалов, описанный в современной литературе, не дает сведений о влиянии факторов внешней среды на физико-механические свойства базисных акриловых материалов. Особый интерес представляют изменения механических свойств материалов при эксплуатации при циклическом влиянии низких температур (ношение зубных протезов в зимнее время, принятие контрастной пищи).

Согласно представленным данным в табл. 3 следует сделать вывод о том, что представленные базисные пластмассы слабо подвержены криогенной деструкции и таким образом, хорошо переносят резкие перепады температур. Также следует отметить, что криогенное термоциклирование достаточно сильно влияет на изменение температуры стеклования «Этакрила» и «Протакрила», тем самым снижает их теплостойкость [24, 25].

Таблица 3

Сводная таблица вязкоупругих характеристик акриловых базисных пластмасс, применяемых в стоматологическом протезировании

Название	Кол-во циклов «криогенное охлаждение-нагрев»			
	0	4	8	16
T _c , °C				
Протакрил	77	65	70	73
Этакрил	99	92	82	80
G ₀ , ГПа (динамический модуль сдвига при комнатной температуре)				
Протакрил	0,005	0,005	0,008	0,009
Этакрил	0,009	0,012	0,012	0,009

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований, следует отметить, что влияние криогенного термоциклирования на структуру и свойства полимерных материалов, может носить как деструктивный характер, так и практически не влиять на последние, а также может приводить к стабильности свойств с увеличением количества циклов. Также следует отметить, что при увеличении числа циклов основные вязкоупругие характеристики - G_o' , T_c полимерных материалов существенно изменяются.

Вследствие этого, предлагается использовать наполнители и модификаторы в качестве стабилизаторов вязкоупругих свойств полимерных материалов, которые подвержены циклическому влиянию низких температур.

Литература

1. Зезин Ю. П., Козырев Ю. И., Малинин Н. И., Барт Ю. Я., Тунда М. А. Влияние температуры и скорости нагружения на свойства полимерных материалов // Механика композитных материалов. – 1985. - № 2. - С. 207-210
2. Натрусов В. И., Викулов В. Ф., Кондратьева Э. Л. Влияние поверхностной обработки на прочность стеклопластиков при низких температурах // Механика композитных материалов. – 1988. - № 2. - С. 201-205
3. Николаев А. Ф., Каркозов В. Г., Дроздов В. В. и др. Физико-механические свойства отвержденных эпоксидно-новолачных материалов при криогенной температуре // Пластические массы. – 1983. - № 10. - С. 22-23
4. Танаева С. А., Домород Л. С., Евсеева Л. Е. Теплофизические свойства органоволоконитов в интервале температур 5-400 К // Пластические массы. – 1984. - № 6. - С. 30-32
5. Натрусов В. И., Викулов В. Ф., Першин В. А., Дрейцер В. И. Влияние пористости на свойства ориентированных стеклопластиков при криогенных температурах // Пластические массы. – 1985. - № 1. - С. 61-62
6. Викулов В. Ф., Натрусов В. И. Влияние низких температур на структуру эпоксидных стеклопластиков // Пластические массы. – 1987. - № 10. - С. 54-62
7. Танаева С. А., Евсеева Л. Е., Моргун В. А., Мисерек Х. Термический коэффициент линейного расширения эпоксидных полимеров в интервале температур 4,2-300 К // Пластические массы. – 1988. - № 3. - С. 37-38
8. Степанова И. С., Липская В. А., Строганов В. Ф. и др. Гибкость эпоксиполимеров при низкой температуре // Пластические массы. – 1988. - № 8. - С. 23-24
9. Викулов В. Ф., Зубарева М. О., Коган В. В. и др. Механические свойства полимерных материалов при низких температурах // Пластические массы. – 1988. - № 8. - С. 63-69

10. Викулов В. Ф., Натрусов В. И., Савин В. А. Влияние поверхности раздела фаз на прочность эпоксидных стеклопластиков при криогенных температурах // Пластические массы. – 1988. - № 9. - С. 34-35

11. Бетеньков Ф. М., Насонов А. Д., Голубь П. Д. Исследование влияния воздействия криогенных температур на вязкоупругие свойства высоконаполненных эластомерных композиционных материалов // Актуальные проблемы технологического и профессионально-педагогического образования: сб. науч. статей. Ч.1. - Курск, 2010. – С. 81-86

12. Бетеньков Ф. М., Насонов А. Д., Голубь П. Д. Исследование криогенной деструкции высоконаполненных эластомерных полимерных материалов // Вестник Бурятского госуниверситета. - 2012. - № 3. - С. 160-164.

13. Бетеньков Ф. М., Насонов А. Д., Голубь П. Д. Исследование влияния дисперсного наполнителя волластонита на вязкоупругие свойства стеклопластиков // Вестник Бурятского госуниверситета. - 2011. - № 3. – С. 244-246

14. Насонов А. Д., Бетеньков Ф. М., Викторов А. А., Белоусов А. М. Акустическое исследование физико-механических свойств фрикционных полимерных композитных материалов // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. науч. трудов. Вып. 33. – Курск, 2006. – С. 45-49

15. Воронов А. П., Лебеденко И. Ю., Воронов И. А. Ортопедическое лечение больных с полным отсутствием зубов. – М.: Медпрессинформ, 2006. – 316 с.

16. Колядо В. Б., Пуховец И. А. Состояние здоровья населения Алтайского края // Медицина труда и промышленности. Экология. – 2006. - № 6. – С. 23-27.

17. Болдырева Р. И., Михайленко Л. В., Маглакелидзе В. В., Трегубов С. И. Применение термопластических материалов в стоматологии. - М., 2007. – 180 с.

18. Болдырева Р. И., Маглакелидзе В. В., Семенченко Е. Г. Использование термопластов в ортопедической стоматологии // Мат-лы 39 краевой науч.-практ. конф. стоматологов «Актуальные вопросы клинической стоматологии». – Ставрополь, 2006. - С. 166-167

19. Исупов В. В., Старцев О. В. Численные методы в динамической механической спектроскопии полимеров // Мат-лы межд. конф. «Математические модели и численные методы механики сплошных сред». – Новосибирск, 1996. – С. 292-293.

20. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. - 295 с.

21. Кайзер А. В., Бетеньков Ф. М. Влияние дисперсного наполнителя на физико-механические свойства композиционных материалов // Мат-лы I-ой Региональной науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Полимер - 2007». – Бийск, 2007. – С. 34-35.

22. Тильнина В. А., Ткач В. Р., Эйрих В. И., Стародубцев Н. П. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. - М.: Руда и металлы, 2003. – 144 с.

23. Насонов А. Д., Бетеньков Ф. М., Кайзер А. В., Кондратенко М. Б. Волластонит - эффективный дисперсный наполнитель для полимерных материалов // Информационный листок № 02-014-07. - Алтайский центр научно-технической информации, 2007. – 6 с.

24. Насонов А. Д., Языкова Е. А., Тупикова Л. Н. и др. Исследование вязкоупругих свойств акриловых базисных пластмасс под влиянием факторов внешней среды // Вестник Бурятского госуниверситета. - 2013. - № 3. - С. 70-72.

25. Бетеньков Ф. М., Насонов А. Д., Гончарова Д. С., Рекина Ю. В., Исследование теплостойкости полимерных материалов, применяемых в стоматологическом протезировании / Фундаментальные проблемы науки и образования: Сб. науч. статей межд. конф. Ломоносовские чтения. – Барнаул, 2015. – С. 1197-1189

Насонов Алексей Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656031, Барнаул, ул. Ядринцева, 130-52.

Голуб Павел Дмитриевич, кандидат физико-математических наук, профессор, кафедра физики и методики обучения физике, Алтайская государственная педагогическая академия, 656056, Барнаул, ул. Чернышевского, 28-41.

Бетеньков Федор Михайлович, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологических дисциплин, Алтайская государственная педагогическая академия, 656066, Барнаул, ул. Малахова, 158-90, e-mail: bfin1982@yandex.ru

Nasonov Alexey Dmitrievich, candidate of physical and mathematical sciences, Professor, Department of Physics and Methodology of Teaching Physics, Altay State Pedagogical Academy, 656031, Barnaul, Yadrintseva St., 130-52.

Golub Pavel Dmitrievich, candidate of physical and mathematical sciences, Professor, Department of Physics and Methodology of Teaching Physics, Altay State Pedagogical Academy, 656056, Barnaul, Chernyshevsky St., 28-41.

Betenkov Fyodor Mikhailovich, candidate of technical sciences, associate Professor, Department of Technological Disciplines, Altay State Pedagogical Academy, Barnaul, Malakhova Str., 158-90, e-mail: bfm1982@yandex.ru