

УДК 541.64:539.2

## ЯВЛЕНИЕ АНТИПЛАСТИФИКАЦИИ И СОСТОЯНИЕ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПОЛИКАПРОАМИДА

*Перепечко И. И., Яковенко С. С.*

Установлено пластифицирующее и «антипластифицирующее» влияние влаги на поликапроамид. Введение влаги приводит к смещению температуры стеклования  $T_c$  полимера в сторону более низких температур и к уменьшению динамического модуля сдвига  $G'$  выше  $T_c$ , что характерно для пластификации. Ниже  $T_c$ , наоборот, введение влаги приводит к увеличению  $G'$ , т. е. к явлению, типичному для «антипластификации». На основании анализа температурных зависимостей низкочастотной скорости звука  $c_t$  и механических потерь  $\tan \delta$  в области стеклования предложено несколько уровней надмолекулярной организации в пластифицированном влагой ПКА ниже  $T_c$ .

Известно, что вопрос о характере надмолекулярной организации аморфных областей кристаллических полимеров являлся предметом многочисленных исследований [1–4]. Однако результаты прямых структурных исследований не позволяют получить достаточно полную информацию по этому вопросу. В связи с этим в последние годы проявляется большой интерес к изучению различных видов молекулярного движения, которые могут осуществляться в аморфных областях. Понятно, что основные характеристики молекулярной подвижности, по-видимому, существенно зависят от характера надмолекулярной организации аморфных областей в кристаллических полимерах.

Наибольший интерес с этой точки зрения представляет изучение сегментальной подвижности, размораживание которой происходит в области перехода аморфных областей из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Так как этот процесс носит главным образом кооперативный характер, то, изучая его, можно получить некоторые сведения о характере надмолекулярной организации аморфных областей кристаллического полимера.

Один из наиболее чувствительных методов изучения молекулярной подвижности, в том числе и подвижности сегментального типа, заключается в использовании результатов низкочастотных акустических измерений [5]. Нами были измерены динамический модуль сдвига  $G'$ , тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  и низкочастотная скорость сдвиговых волн  $c_t = \sqrt{G'/\rho}$ , ( $\rho$  – плотность) в поликапроамиде, пластифицированном введением в него влаги.

Акустические измерения были проведены на обратном крутильном маятнике [5, 6] на частоте  $\sim 1$  Гц в интервале температур от  $-196$  до  $230^\circ$ . Система термостатирования позволяла поддерживать температуру образца с точностью до  $0,1^\circ$ . Градиент температуры по длине образца не превышал  $1^\circ$  во всем интервале температур. Относительная погрешность в определении  $G'$  составляла  $\sim 3\%$ ,  $c_t \sim 1,5\%$  и  $\tan \delta \sim 5\%$ .

Образцы поликапроамида ( $\rho = 1,129$  г/см<sup>3</sup>,  $M = 23\,000$ ), предварительно высушенные в вакууме при  $60^\circ$  в течение 5 ч, выдерживали различное время в воде при  $25^\circ$ . Содержание влаги определяли путем сравнения масс образцов до и после набухания

в воде, причем взвешивание производили после удаления влаги с поверхности образца фильтровальной бумагой.

О молекулярной подвижности судили по изменению температурного коэффициента скорости звука  $\Delta c_i / \Delta T$  на графике  $c_i = f(T)$  и по пикам механических потерь на зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  [5].

Наибольший интерес представляли результаты, полученные нами при исследовании поликарбамида в области перехода аморфных областей из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Анализ зависимости  $c_i = f(T)$  показывает, что в области стеклования наблюдаются два температурных перехода релаксационного типа, регистрируемые по изломам

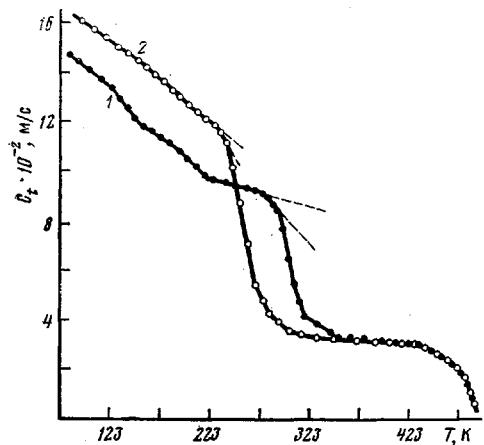


Рис. 1. Зависимость  $c_i = f(T)$  для исходного (1) и содержащего 5,5% воды (2) образцов поликарбамида

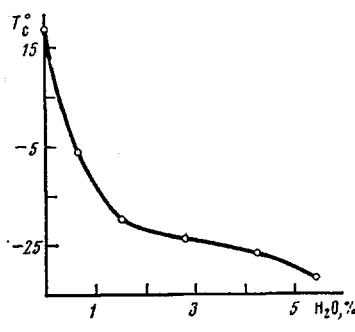


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования  $T_c$  поликарбамида от концентрации влаги

на графике  $c_i = f(T)$  (рис. 1). Такой двойной температурный переход в области стеклования наблюдался у аморфных линейных полимеров [7]. Принято считать, что более высокотемпературный из этих переходов (у исходного поликарбамида он наблюдается при  $T_1=19^\circ$ ) обусловлен размораживанием сегментальной подвижности в упорядоченных областях аморфной прослойки полимера. На существование таких областей (кластеров) с промежуточным уровнем упорядоченности между совершенно неупорядоченной аморфной фазой и кристаллитами указывалось и ранее [5]. Более низкотемпературный переход, наблюдавшийся в области стеклования, обычно связывают с размораживанием сегментальной подвижности в неупорядоченной матрице аморфного полимера (в исходном поликарбамиде он наблюдается при  $T_2=8^\circ$ ).

С ростом концентрации влаги в поликарбамиде оба перехода смещаются в сторону низких температур, и у образца, содержащего 5,5% воды,  $T_1=-32$  и  $T_2=-42^\circ$ . Таким образом, наличие 5,5% воды приводит к смещению температуры стеклования  $T_c=T_1$  (обычно под температурой стеклования понимают температуру, выше которой происходит наиболее резкое изменение  $\Delta c_i / \Delta T$  [5]) более чем на  $50^\circ$  в сторону низких температур. Следует отметить, что изменение  $T_c$  с ростом концентрации влаги происходит неравномерно. Наиболее сильно уменьшается  $T_c$  при малых концентрациях влаги (рис. 2). При концентрации влаги более 1,6% процесс изменения  $T_c$  замедляется, что находится в хорошем соответствии с результатами работы [8].

Это связано, по-видимому, с тем, что молекулы воды легче проникают в наиболее неупорядоченные области аморфной прослойки поликарбамида, включая и более «дефектные» кластеры. Взаимодействие молекул воды с полярными амидными группами приводит к уменьшению межцепочечного

взаимодействия выше температуры стеклования и к снижению  $T_1$  и  $T_2$ . При дальнейшем увеличении концентрации влаги в полимере молекулы воды начинают проникать внутрь упорядоченных областей, образованных только фрагментами полимерных цепей, приводя к их разрушению. Так как проникновение молекул воды в упорядоченные области в известной степени затруднено [9], то при увеличении концентрации влаги более 1,6%, темп изменения  $T_c$  замедляется. Таким образом, можно ожидать, что с увеличением влаги в поликарбонате уменьшается общее число повторяющихся звеньев, находящихся в упорядоченных областях, состоящих из фрагментов полимерных цепей, в которых отсутствуют молекулы пластификатора, и все большая часть их пополняет неупорядоченные области, в которые легче проникают молекулы воды.

По-видимому, в поликарбонате, содержащем влагу и находящемся при температуре ниже  $T_c$ , существуют следующие уровни надмолекулярной организации: 1) кристаллиты, в которые не проникают молекулы пластификатора; 2) упорядоченные области, состоящие из фрагментов полимерных цепей, в которые не успели проникнуть молекулы пластификатора; 3) неупорядоченные области, в которых находится часть молекул пластификатора; 4) упорядоченные области, состоящие из фрагментов полимерных цепей, связанных с молекулами пластификатора, в данном случае — с молекулами воды.

Можно ожидать, что с увеличением концентрации пластификатора упорядоченные области, возникающие в аморфной прослойке и состоящие из фрагментов полимерных цепей и молекул пластификатора, начинают расти за счет уменьшения неупорядоченных областей, а при дальнейшем увеличении концентрации пластификатора — и за счет разрушения упорядоченных областей, в которых нет молекул пластификатора. Очевидно, что выше  $T_c$  упорядоченные некристаллизующиеся области разрушаются. При уменьшении температуры ниже  $T_c$  в пластифицированном поликарбонате, по-видимому, имеют место все четыре рассмотренные выше уровня надмолекулярной организации.

Если это предположение справедливо, то ниже  $T_c$  должна возрастать эффективность межмолекулярного взаимодействия в аморфной прослойке. Это приведет к возрастанию динамического модуля  $G'$  и к низкочастотной скорости сдвиговых волн  $c_s$  ниже  $T_c$ , т. е. к явлениям, типичным для антипластификации. Действительно, нами было обнаружено, что ниже температуры стеклования аморфной прослойки значения  $G'$  и  $c_s$  существенно возрастают при увеличении концентрации влаги в поликарбонате. Величина эффекта антипластификации более чем на порядок превышает возможную погрешность эксперимента. Так, в поликарбонате, содержащем 5,5% воды,  $c_s$ , измеренная при  $T = -50^\circ$ , на 24% больше  $c_s$  исходного поликарбоната. Изменение величины  $G'$  в этом случае составляет 51%. Интересно отметить, что выше температуры стеклования аморфной прослойки  $G'$  и  $c_s$  уменьшаются с ростом концентрации влаги, т. е. имеет место обычная пластификация.

В пользу высказанных выше предположений о наличии различных уровней надмолекулярной организации пластифицированного поликарбоната говорит и анализ температурной зависимости механических потерь в области стеклования. В этой главной релаксационной области у исходного поликарбоната наблюдается широкий, размытый асимметричный максимум  $\text{tg}\delta$  ( $\alpha$ -пик), расположенный при температуре  $T_{\max} = 35^\circ$  (рис. 3). Этот максимум представляет собой, очевидно, результат наложения двух близко расположенных пиков механических потерь, один из которых обусловлен размораживанием сегментальной подвижности в упорядоченных аморфных областях, а другой — в неупорядоченных. При введении в поликарбонат небольшого количества влаги (0,7%) этот пик еще больше расширяется и несколько смешается в сторону низких температур ( $T_{\max} = -32^\circ$ ). Наиболее интересным является то, что при этой концентрации влаги

ги и  $T_c=5^\circ$  появляется новый релаксационный максимум ( $\alpha'$ -пик), величина которого возрастает (рис. 3) с увеличением содержания влаги, а сам  $\alpha'$ -пик смещается в сторону низких температур и при концентрации воды 5,5% наблюдается при  $-10^\circ$ . Интересно, что интенсивность  $\alpha$ -пика потеря при этом убывает, а пик не смещается по шкале температур. При содержании влаги 5,5%  $\alpha$ -пик полностью исчезает.

В свете изложенных выше представлений о нескольких уровнях надмолекулярной организации аморфных областей поликарбоната естественно допустить, что при введении влаги в поликарбонат в аморфной

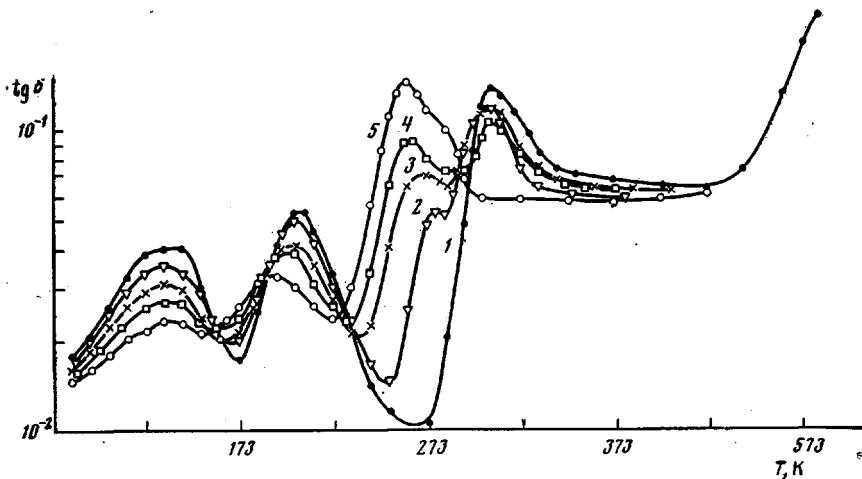


Рис. 3. Зависимость  $\text{tg } \delta=f(T)$  для исходного образца (1) и образцов поликарбоната, содержащих 0,7 (2); 1,6 (3); 2,8 (4) и 5,5% воды (5)

прослойке появляются области (в основном неупорядоченные), в которые уже проникли молекулы воды. При уменьшении температуры ниже  $T_c$  в этих областях происходит более упорядоченное расположение цепей (или более плотная их упаковка), так как молекулы воды, образуя водородные связи с амидными группами поликарбоната, действуют при этом как короткие сшивывающие мостики. Можно полагать, что  $\alpha'$ -пик и обусловлен размораживанием сегментального движения в таких упорядоченных областях, образованных фрагментами полимерных цепей и молекулами пластификатора. Понятно, что с увеличением содержания пластификатора будет возрастать число таких областей как за счет фрагментов полимерных цепей, расположенных в неупорядоченной матрице, так и за счет частичного разрушения (при больших концентрациях влаги) упорядоченных аморфных областей. Естественно, что  $\alpha'$ -пик, обусловленный сегментальным движением кооперативного типа, будет возрастать с увеличением содержания влаги в поликарбонате. Очевидно, что  $\alpha$ -пик будет сохраняться до тех пор, пока в полимере существуют упорядоченные аморфные области, в которые не проникли молекулы пластификатора. Анализ зависимостей  $\text{tg } \delta=f(T)$ , приведенных на рис. 3, позволяет сделать вывод о том, что такие области исчезают при концентрации влаги 5,5%.

Таким образом, анализ механических потерь в области стеклования указывает на то, что явление антипластификации поликарбоната связано с разрушением упорядоченных областей, состоящих только из фрагментов полимерных цепей, и приводит к возникновению упорядоченных областей, состоящих из фрагментов полимерных цепей и молекул пластификатора.

Вследствие этого с увеличением концентрации влаги в поликарбонате уменьшается интенсивность  $\beta$ - и  $\gamma$ -пиков механических потерь, расположенных соответственно вблизи  $-70$  и  $-140^\circ$ . Известно, что  $\beta$ -пик обус-

ловлен размораживанием подвижности фрагментов полимерной цепи, содержащих амидные группы, а  $\gamma$ -пик — подвижностью элементов полимерной цепи, содержащих  $\text{CH}_2$ -группы [10].

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, позволяют сделать вывод о том, что некоторое демпфирование  $\beta$ -пика при увеличении концентрации влаги в поликапронамиде, по-видимому, связано с тем, что молекулы воды, образуя водородные связи с амидными группами полимерных цепей, уменьшают интенсивность движения фрагментов цепей, содержащих амидные группы.

Еще больше убывает интенсивность  $\gamma$ -пика при увеличении концентрации влаги. По-видимому, это связано с тем, что молекулы воды при температуре ниже  $T_g$  действуют как очень короткие поперечные мостики, демпфируя даже локальные виды молекулярного движения в аморфных областях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967, 231 с.
2. Olf H. G., Peterlin A. NMR Observations of Drawn Polymers. VII. Nylon 66 Fibers.— J. Polymer Sci., A-2, 1971, v. 9, № 8, p. 1449.
3. Hess K., Mahl H., Gutter E. Elektronenmikroskopische Darstellung großer Längsperioden in Zellulosefasern und ihr Vergleich mit den Perioden anderer Faserarten. Kolloid-Z., 1957, B. 115, N 1, S. 1.
4. Bonart R., Hosemann R. Modellversuche zur Deutung der Rontgen — Langperiodeninterferenzen.— Makromolek. Chem., 1960, v. 39, № 1, p. 105.
5. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, 295 с.
6. Перепечко И. И., Старцев О. В. Исследование молекулярного движения и релаксационных процессов в полисульфоне и поликарбонате методом свободных крутильных колебаний.— Акуст. ж., 1974, т. 20, № 5, с. 755.
7. Перепечко И. И., Старцев О. В. Акустические свойства и структура аморфных полимеров.— Акуст. ж., 1976, т. 22, № 5, с. 749.
8. Kettle G. J. Variation of the glass transition temperature of nylon 6 with changing water content.— Polymer, 1977, v. 18, № 7, p. 742.
9. Puffr R., Sebenda J. On structure and properties of polyamides. Mechanism of water sorption of polyamides.— J. Polymer Sci., C, 1967, № 16, p. 79.
10. Будворд А., Сойер Дж. Явления механической релаксации.— В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений / Под ред. Малкина А. Я. М.: Мир, 1968, с. 360.

Московский автомеханический  
институт

Поступила в редакцию  
24.III.1980

#### ANTIPLASTICIZATION PHENOMENON AND THE STATE OF AMORPHOUS DOMAINS OF POLYCAPROAMIDE

Perepechko I. I., Yakovenko S. S.

#### Summary

The plasticizing and «antiplasticizing» effect of moisture on polycaproamide has been established. Introducing of moisture results in the displacement of glass transition temperature ( $T_g$ ) into lower temperature range and decreases a shear storage modulus ( $G'$ ) above  $T_g$ , as it is observed at the plasticization. On the contrary, below  $T_g$  introducing of moisture leads to enhancing of  $G'$  being characteristic for the «antiplasticization» effect. On the basis of analysis of temperature dependences of low-frequency sound rate ( $c_s$ ) and mechanical loss ( $\tan \delta$ ) near  $T_g$  some levels of supermolecular organization in polycaproamide plasticized by moisture below  $T_g$  are supposed to exist.