

УДК 541.64:539.3:546.212

**ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ — ВОДА**

Перепечко И. И., Старцева Л. Т.

Методом свободных крутильных колебаний в интервале температур 77–470 К исследовано влияние сорбированной влаги на динамические свойства композита на основе эпоксидианового связующего, армированного органоволокном. Обнаружено, что вода в случае превышения границ совместимости с полимером оказывает аномальное воздействие на динамические механические характеристики композита в широком интервале температур. Рассмотрен молекулярный механизм α - и β -релаксационных процессов, обусловленных взаимодействием макромолекул связующего с молекулами сорбированной воды.

В последние годы широкое применение находят полимерные композиты, где в качестве армирующего наполнителя используется высокомодульное полимерное волокно, а в качестве связующего — эпоксидные смолы. Очень часто изделия из такого рода композитных материалов используются в условиях повышенной влажности или же в контакте с водной средой. В связи с этим одной из важных практических задач является исследование влияния влаги на физические и в первую очередь механические свойства полимер-полимерных композитов — органоволокнитов.

Эта проблема носит и чрезвычайно интересный научный характер, так как совсем не очевидно, что воздействие влаги на композит можно учесть, предполагая аддитивность действия на отдельные компоненты.

Между тем почти нет работ по исследованию влияния влаги на вязкоупругие свойства органоволокнитов.

В связи с этим нами была предпринята попытка изучить влияние влаги на динамические вязкоупругие свойства, молекулярную подвижность и обусловленные ею релаксационные процессы в полимер-полимерных композициях, где армирующим наполнителем служило высокомодульное органоволокно [1], а функции связующего выполняла эпоксидиановая смола ЭДТ-10.

Образцы композита, высушенные в вакуумном шкафу при комнатной температуре до стабилизации массы, выдерживали в климатической камере «Фейтрон-3001» при 333 ± 3 К в воздушной среде с относительной влажностью 80 и 100%, поддерживаемой с отклонениями до 3–5%, и в дистиллированной воде. Количество сорбированной влаги $W = \Delta m/m_0$, где m_0 — масса высушенного образца, определяли с помощью аналитических весов АДВ-200М.

Параметры, характеризующие динамические вязкоупругие свойства (динамический модуль сдвига G' , тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ и низкочастотную скорость сдвиговых волн c_s), определяли, пользуясь методом свободных крутильных колебаний, в интервале температур 77–470 К. Для измерения была использована разработанная нами конструкция обратного крутильного маятника, аналогичного описанному ранее [2]. Погрешность измерения величин G' и $\tan \delta$ составляла в низкотемпературной области 1–2%, в области размягчения связующего 3–5%. Измерения проводили на частоте ~ 1 Гц. Точность регулирования и измерения температуры $\pm 0,5$ К.

Результаты измерений динамических свойств исходных образцов, поглотивших 8,0 и 20,6% влаги, представлены на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что можно выделить три области вязкоупрого поведения полимерного

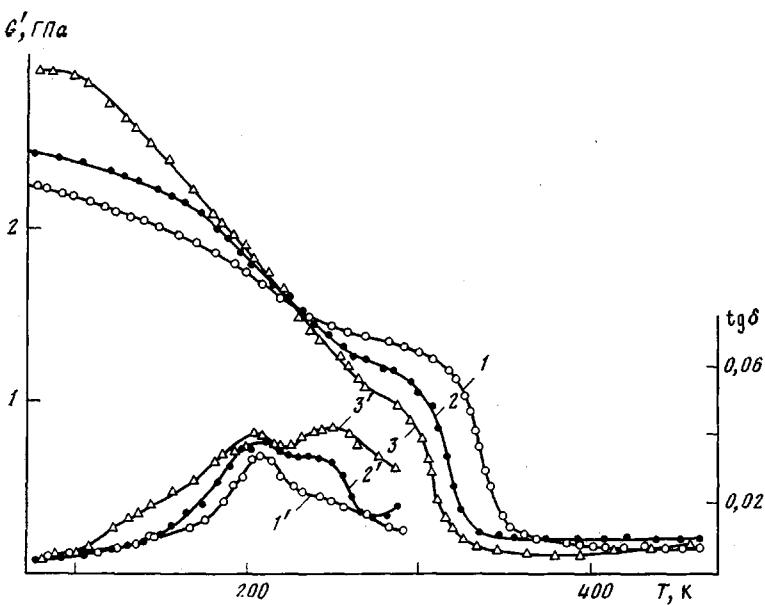


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости G' (1–3) и $\operatorname{tg} \delta$ (1'–3') образцов органопластика, содержащих 0 (1, 1'), 8,0 (2, 2') и 20,6% влаги (3, 3')

Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ органопластика, содержащего 0 (1); 8,0 (2) и 20,6% влаги (3), в области α -релаксации

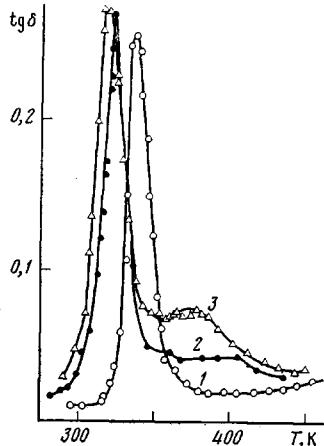


Рис. 2

композита: высокотемпературное плато, переходную зону и область температур, расположенную от 233 до 77 К.

В интервале температур 373–470 К динамический модуль сдвига G' или не зависит от температуры, или слабо возрастает с ее увеличением. При этом влага слабо влияет на величину G' .

Интервал температур 233–363 К охватывает область перехода связующего из высокоэластического в стеклообразное состояние и включает в себя некоторую часть области стеклообразного состояния. Температура стеклования высущенного композита составляет 324 К, содержащего 8% влаги — 310 К, содержащего 20,6% влаги — 303 К. Таким образом, даже у образца с максимальным количеством влаги вторая область простирается в область стеклообразного состояния на 70 К.

Анализ зависимости $G'=f(T)$ в этой области температур показывает, что вода является пластификатором исследуемого композита. В этой области величина G' убывает с ростом концентрации пластификатора.

По-иному зависит динамический модуль сдвига от концентрации влаги при температурах ниже 233 К. Здесь наблюдается «аномальная» зависи-

мость G' от концентрации влаги — с ростом содержания воды в композите G' существенно возрастает. Если в высушеннном органопластике величина G' , измеренная при 77 К, равна 2,25 ГПа, то в образце, содержащем 20,6 % воды, $G'=2,93$ ГПа. Таким образом, величина «аномального» возрастания G' с увеличением содержания воды составляет $\sim 30\%$, что по крайней мере в 10 раз превышает возможную погрешность эксперимента.

На первый взгляд кажется, что аномальная зависимость G' от концентрации пластификатора свидетельствует о явлении «антипластификации». Однако имеется много оснований предполагать, что обнаруженная нами аномалия не может быть объяснена антипластифицирующим действием воды. Действительно, известно [3], что в случае антипластификации область инверсии, в которой меняется характер зависимости G' от концентрации пластификатора, расположена вблизи температуры стеклования исследуемых композиций. В нашем же случае можно говорить не об области, а о точке инверсии, которая расположена при 233 К. Следует заметить, что эта точка инверсии расположена в области стеклообразного состояния вдали от температуры стеклования (на 70–90 К) каждого из исследуемых образцов.

Это явление никогда не наблюдалось ранее в случае антипластификации. Другим типичным признаком антипластификации является подавление пика вторичных механических потерь (β -пика) при введении пластификатора. Такой эффект наблюдался при антипластификации ряда эпоксидных смол [3]. Между тем оказалось, что с ростом концентрации влаги β -пик не уменьшается, а увеличивается и расщепляется на два близко расположенных пика (рис. 1). Следует заметить, что возрастание β -пика при увеличении содержания влаги наблюдалось ранее в полисульфоне [4]. Таким образом, и этот критерий указывает на то, что антипластификация не может быть причиной аномального увеличения модуля сдвига в области температур ниже 233 К.

В связи с этим можно высказать следующее замечание о механизме влияния влаги на динамические механические свойства исследуемых полимер-полимерных композиций. При введении малых количеств воды в композит она сорбируется на гидроксильных группах. Это приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия между кинетическими элементами соседних цепей, вследствие чего снижается температура стеклования T_c , уменьшается величина G' . Однако количество влаги, необходимое для образования устойчивых водородных связей со всеми имеющимися свободными гидроксильными и другими полярными группами, сравнительно невелико (2–2,5 %), и при больших содержаниях влаги она, по-видимому, распределяется между соседними цепями в виде дискретных мономолекулярных слоев, вызывая набухание полимеров, а также занимает все микропустоты и микропоры. Вода, находящаяся в композите, и не связанная с полярными группами полимерных цепей, естественно, отличается по своим свойствам от воды, занимающей большие объемы [5]. Известно [6], что в капиллярах, микропорах и монослоях вода продолжает оставаться в жидкоком состоянии (переохлажденной) до очень низких температур. Например, недавно были проведены акустические измерения в переохлажденной воде вплоть до 240 К. В связи с этим можно полагать, что переохлажденная вода в мономолекулярных слоях и микропустотах полимерного композита находится в жидкой фазе до 233 К. Ниже этой температуры вода превращается в лед, и композит можно рассматривать как трехфазную систему матрица — армирующий наполнитель — лед. При этом модуль упругости третьей фазы (льда) на порядок выше, чем модуль упругости сухого композита [7]. Последнее относится прежде всего к воде, заполняющей микропустоты и поры и превращающейся в лед при понижении температуры. Понятно, что увеличение высокомодульной фазы в системе должно привести к возрастанию модуля сдвига. Иногда полагают [8], что избыточная влага сосредоточена в пустотах и дырах. Если бы дело обстояло только таким образом, то увеличение воды в композите не могло бы привести к увеличению β -пика. Возрастание β -пика и общего уровня механических потерь с увеличением содержания влаги в исследованной си-

стеме в интервале температур 273 — 77 К указывает на то, что молекулы воды каким-то образом способствуют усилению интенсивного молекулярного движения локального типа. В связи с этим приходится допустить, что не связанные водородными связями молекулы воды кроме того, что заполняют микропустоты и поры, еще образуют сравнительно небольшие по величине мономолекулярные слои, расположенные между соседними полимерными цепями связующего. Превращение этой воды в кристаллы льда или переход ее в стеклообразное состояние [5] происходит при 233 К. Именно поэтому ниже 233 К значения G' и c , возрастают с увеличением концентрации влаги в композите.

Таким образом, по-видимому, мы столкнулись с весьма интересным явлением: в зависимости от концентрации пластификатора в полимерной композиции пластификатор изменяет свои физические свойства. Если концентрация пластификатора не превышает границы совместимости, то молекулы воды ведут себя в исследуемой композиции как обычные молекулы пластификатора. Если же содержание пластификатора таково, что оно превышает границу совместимости, то пластификатор, находящийся в полимерной системе, видимо, изменяет свои физические свойства, в частности приобретает способность к глубокому переохлаждению. При этом температура, при которой пластификатор, находящийся в полимерной системе, остается в жидкой фазе, может быть на несколько десятков градусов ниже температуры стеклования чистого пластификатора. Нам представляется, что описанное явление носит общий характер и должно иметь место для многих полимеров, содержащих ограничено совместимые пластификаторы.

Несмотря на то, что изложенные выше представления, хорошо согласующиеся с нашими экспериментальными данными, нельзя рассматривать как прямое доказательство изменения физических свойств пластификатора в системе полимер — пластификатор, приведенные рассуждения могут являться одним из возможных объяснений тех аномалий, которые экспериментально были обнаружены нами в этой работе. Следует заметить, что методом ПМР было обнаружено [9], что в той же самой эпоксидной смоле, которая выполняла функции связующего в использованном нами композите, при большом содержании влаги в спектре ПМР начиная с 238 К и выше, наряду с широкой компонентой, соответствующей стеклообразному состоянию системы, появляется узкая, обусловленная подвижностью молекул воды.

В связи с этим становится понятным, почему не всегда удается наблюдать явление антипластификации в полярных полимерах, в которые вводятся совместимые с ними (часто весьма ограниченно) полярные пластификаторы. Очевидно, в последнем случае содержание пластификатора превышает предел совместимости для данной системы, и пластификатор, образуя мономолекулярные слои, расположенные между полимерными цепями, вплоть до очень низких температур может находиться в состоянии, типичном для переохлажденной жидкости. Это, естественно, должно приводить к снижению модуля упругости в системе полимер — пластификатор.

Интересно, что после удаления влаги (в наших экспериментах это происходило при выдерживании образцов при 373 К в вакууме в течение 24 ч) вязкоупругие свойства набухшего образца практически не отличались от свойств исходного высушенного композита. Единственное, что заслуживало внимание при этом — некоторое возрастание температуры стеклования. Температура стеклования, найденная по изменению температурного коэффициента низкочастотной скорости сдвиговых волн, у набухшего, а затем высушенного образца составляла 335 К, в то время как у исходного образца $T_c=324$ К. Интересно отметить, что у образцов композита, в который не вводили влагу, но подвергали такой же термообработке, как и набухший образец, $T_c=326$ К. Таким образом, изменение T_c на 11 К нельзя объяснить просто нагревом образца в вакууме. Это обусловлено влиянием влаги. Следовательно, влага концентрируется в основном не в крупных пустотах и раковинах, а в микропорах, монослоях и приводит к более упо-

рядоченному расположению крупных фрагментов полимерных цепей или к их более плотной упаковке.

Следует заметить, что в набухших образцах композита на высокотемпературной ветви главного релаксационного максимума был обнаружен более слабый пик механических потерь, который в образце, содержащем 8% влаги, был расположен при 393, а в образце, содержащем 20,6% воды, при 378 К. Так как главный релаксационный максимум в хорошо высушенном образце наблюдался при 337 К, имеются все основания полагать, что более высокотемпературный α' -пик обусловлен «размораживанием» сегментального движения в областях, состоящих из крупных фрагментов цепей эпоксидной смолы и связанных с ними водородными связями молекул воды, расположенных между соседними сегментами полимерных цепей. Естественно, что такая «связанная» вода будет выкипать и испаряться при более высокой температуре, чем вода, заключенная в большой объем. С ростом концентрации влаги в композите увеличивается число таких областей, а следовательно, возрастает высота пика потерь. В то же время положение пика смещается в сторону низких температур, так как при большом содержании влаги все большую роль будут играть более крупные кластеры воды, которые будут разрушаться, освобождая молекулы воды, при температурах, близких к температуре кипения воды, находящейся в свободном состоянии.

Так как в данной работе влага вводилась в полимерный композит, то нами были изучены динамические механические свойства армирующего высокомодульного наполнителя тем же методом. В чистом высокомодульном волокне, которое служило наполнителем, обнаружены пики механических потерь при 253 К (ему соответствует высокотемпературная ветвь β -пика в композите), а также при 533 и 813 К (интенсивные пики). Последние два пика лежат вдали от интересовавшей нас области температур.

Нами были изучены вязкоупругие свойства эпоксидной смолы, которая выполняла функции связующего в исследованном композите. Оказалось, что основные эффекты, обнаруженные в композите, имеют место и в эпоксидном связующем, содержащем влагу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машинская Г. П. В кн.: Пластики конструкционного назначения. М.: Химия, 1974, с. 266.
2. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 295.
3. Перепечко И. И., Трепелкова Л. И., Бодрова Л. А., Бунина Л. О. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 7, с. 507.
4. Bacaredda M., Butta E., Frosini V., De Petris S. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 6, p. 1296.
5. Роусон Т. Неорганические стеклообразующие системы / Под ред. Танаева И. В. М.: Мир, 1970, с. 312.
6. Trina E., Apfel R. E. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, № 12, с. 6731.
7. Кикоин И. К. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976, с. 1008.
8. Judd N. C. W. Brit. Polymer J., 1977, v. 9, № 1, p. 36.
9. Попов К. И., Артамонова Р. В., Чубаев В. Ф., Королев А. Я. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 6, с. 1199.

Московский автомеханический
институт

Поступила в редакцию
21.VII.1981

VISCOELASTIC BEHAVIOUR AND RELAXATIONAL PROCESSES IN THE SYSTEM: POLYMER COMPOSITION — WATER

Perepechko I. I., Startseva L. T.

Summary

The influence of sorbed moisture on dynamic properties of composition on the basis of epoxidiane binder reinforced by organofiber has been studied by free torsion vibrations method in the 77-470K temperature range. In the case of exceeding of boundaries of the compatibility with the polymer water was found to change its physical properties and to affect anomalously the dynamic mechanical characteristics of the composition in the wide temperature range. The molecular mechanism of α - and β -relaxational processes resulting from the interaction of binder macromolecules with molecules of sorbed water is discussed.