

УДК 541.64:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ
НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ И СТРУКТУРУ
ПОЛИАМИДА-12**

Старцев О. В.

Низкочастотным акустическим методом исследовано влияние углеродного наполнителя на молекулярную подвижность и структуру полиамида-12 в интервале температур 77–450 К. Температурные зависимости скорости звука и тангенса угла механических потерь показывают изменения молекулярной подвижности в кристаллических и аморфных участках полимера. Рассмотрен молекулярный механизм новых переходов, наблюдавшихся в наполненном полиамиде-12 при стекловании аморфных участков полимера и плавлении кристаллитов. При малых степенях наполнения разрыхление кристаллической структуры вблизи поверхности наполнителя компенсируется уменьшением свободного объема в аморфной прослойке.

В ряде работ, выполненных в последние годы [1, 2], обсуждаются эффекты структурных изменений в полимерах при введении в них различных дисперсных или волокнистых наполнителей. Известно, что наполнение полимеров сопровождается увеличением структурной гетерогенности как в аморфных, так и в кристаллических участках, расположенных вблизи поверхности раздела с наполнителем [1, 2]. Однако пока еще недостаточно изучен характер изменения молекулярного движения полимеров под воздействием наполнителей. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка исследовать влияние широко применяемого в настоящее время углеродного наполнителя [3] на молекулярную подвижность и структуру полиамида-12 (ПА-12) низкочастотным акустическим методом [4].

Рубленое углеродное волокно длиной 2,0 мм и толщиной 5–6 мкм, имеющее предел прочности при растяжении 2 ГПа и модуль Юнга 25 ГПа, вводили непосредственно в узел пластикации литьевой машины. Температура литья составляла 495–510 К, температура формы 295–300 К. Степень наполнения w выбранных для исследования образцов составляла 0; 5,6; 14,5; 21 и 39 вес. % углеродного наполнителя. При рассмотрении поперечных и продольных шлифов полученных образцов не обнаружено заметной анизотропии в расположении волокон в объеме полимера при $w=39\%$, что позволило считать наполненный ПА-12 изотропной системой.

При определении плотности ρ наполненного ПА-12 методом гидростатического взвешивания оказалось (рис. 1), что существует отклонение измеренных значений ρ от рассчитанных по правилу аддитивности в сторону уменьшения плотности при степенях наполнения, превышающих 15–20 %. При $w=39\%$ это отклонение составляет $\sim 4\%$, что во много раз превышает возможную погрешность определения плотности. Исходя из этого можно было предположить, что увеличение свободного объема композиции ПА-12 – углеродный наполнитель при повышении содержания последнего вызвано структурными изменениями полимерной матрицы под воздействием наполнителя [1, 2]. В этом случае взаимодействие полимера и наполнителя должно было привести к изменению подвижности макромолекул в широком интервале температур.

О молекулярной подвижности ПА-12 судили по температурным зависимостям тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$, динамического модуля

сдвига G' и низкочастотной скорости сдвиговых волн $c = \sqrt{\frac{G'}{\rho}}$ измерен-

ных с помощью обратного крутильного маятника, аналогичного описанному в работе [4]. Конструкция прибора позволила провести измерения $\operatorname{tg} \delta$, G' и c_t ПА-12 в интервале температур 77–450 К на частоте ~1 Гц с погрешностью, изменяющейся от 1,5 до 2% в низкотемпературной области и до 5–7% при температурах, соответствующих интервалу плавления кристаллитов ПА-12.

Результаты измерений температурных зависимостей акустических параметров c_t и $\operatorname{tg} \delta$ показаны на рис. 2, из которого видно, что в ненаполненном полимере существуют четыре области заметного изменения модуля упругости и скорости звука, которым соответствуют четко выраженные максимумы на графике $\operatorname{tg} \delta=f(T)$. Поскольку при «размораживании» каждого нового вида молекулярной подвижности в процессе повышения

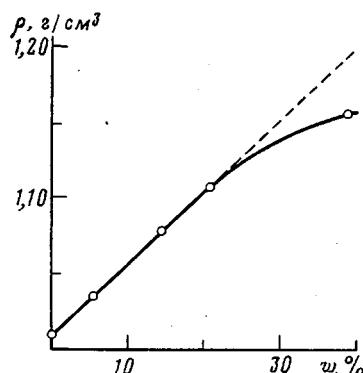


Рис. 1. Зависимость плотности системы ПА-12 – углеродный наполнитель от степени наполнения w

температуры на графике $c_t=f(T)$ скачком меняется температурный коэффициент скорости звука, это позволяет точно определить температуру перехода, соответствующую началу или окончанию размораживания молекулярного движения [4]. Определенные таким образом температуры переходов при 101 и 143 К (пик $\operatorname{tg} \delta$ при 123 К) соответствуют началу и окончанию γ -релаксационного процесса, при котором размораживается подвижность нескольких CH_2 -групп. Механизм этого движения подробно описан в работе [4]. Релаксационный характер указанного процесса подтверждается тем, что при измерениях на частоте ~200 Гц температура максимума $\operatorname{tg} \delta_\gamma$ составляет 143 К, температура окончания перехода – 160 К, а на частоте 5 МГц изломы на графике скорости наблюдаются при 130 и 160 К.

β -Релаксационный процесс (пик $\operatorname{tg} \delta_\beta$ при 185 К) наблюдается в интервале температур 180–210 К, при котором «размораживается» движение небольших элементов полимерной цепи, содержащих амидные группы, в аморфных участках ПА-12.

Наиболее резкое изменение скорости звука, вызванное α -переходом, т. е. переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние участков полимерных цепей в аморфных областях ПА-12, наблюдается в интервале температур 289–323 К, а максимум α -пика находится при 313 К.

Самый высокотемпературный переход при 441 К, предшествующий пику $\operatorname{tg} \delta$ при 443–453 К, является нижней границей температурного интервала, в котором происходит плавление кристаллитов. Температура плавления, определенная по максимуму $\operatorname{tg} \delta$, составляет 448–453 К, что хорошо совпадает с лит. данными [4, 5].

Введение наполнителя существенно изменяет вид температурных зависимостей $c_t=f(T)$ и $\operatorname{tg} \delta=f(T)$ (рис. 2, б, в, кривые 2–5). Как и следовало ожидать, во всем изученном интервале температур с ростом w величина $\operatorname{tg} \delta$ уменьшается, причем наибольшее снижение отмечается для α -пика. Если предположить, что наполнитель не влияет на молекулярную подвижность полимера, то высота релаксационных максимумов композиции ПА-12 – углеродный наполнитель подчинялась бы правилу аддитивности. т. е.

$$\operatorname{tg} \delta_w = \operatorname{tg} \delta_1 w + (1-w) \operatorname{tg} \delta_0, \quad (1)$$

где подстрочные индексы 0 и 1 относятся соответственно к полимеру и наполнителю, w — степень наполнения. Поскольку рассеяние энергии акустических волн углеродным наполнителем в композиции пренебрежимо мало по сравнению с поглощением энергией полимером, т. е. $\operatorname{tg} \delta_0 \gg \operatorname{tg} \delta_1$, первым слагаемым в соотношении (1) можно пренебречь. Тогда

$$\frac{\operatorname{tg} \delta_w}{\operatorname{tg} \delta_0} = 1-w, \quad (2)$$

т. е. с ростом w высота α -, β - и γ -пиков композиции ПА-12 — углеродный наполнитель, отнесенная к соответствующей высоте при $w=0$, должна была бы снижаться по линейному закону.

Результаты измерений показывают, что высота релаксационных максимумов при увеличении w снижается явно нелинейно (рис. 3, кривые 1—3). Если произвести графическое сложение кривых 1—3 и графика, описываемого выражением (2), исключив тем самым снижение высоты пиков механических потерь за счет уменьшения доли полимера в единичном объеме композиции, то зависимости $\frac{\operatorname{tg} \delta_w}{\operatorname{tg} \delta_0}$ от w для α -, β - и γ -максимумов

будут представлены кривыми 1'—3' на рис. 3. Нелинейный характер полученных кривых показывает, что углеродный наполнитель заметно влияет на молекулярную подвижность ПА-12, уменьшая ее интенсивность, причем степень этого уменьшения зависит от типа молекулярного движения и от степени наполнения. Наибольшее снижение высоты α -, β - и γ -максимумов наблюдается при $w_1=15\%$ и составляет 20, 16 и 13% соответственно (рис. 3).

Как же изменяются температурные зависимости скорости звука при введении в ПА-12 углеродного наполнителя? Прежде всего обращает на себя внимание (рис. 2, б, кривые 2—5) новый температурный переход T_{α}' , который предшествует температуре начала плавления кристаллитов T_{α} и смещается в область более низких температур при увеличении w .

Чтобы объяснить причину возникновения этого перехода, необходимо предположить следующее. Углеродный наполнитель ограничивает молекулярную подвижность ПА-12 до такой степени, что процесс кристаллизации полимера частично подавляется, в результате чего снижается эффективность межмолекулярного взаимодействия или степень упорядоченности складок цепей в кристаллитах и происходит разрыхление их структуры. Такой эффект характерен для поликарбоната и других кристаллизующихся полимеров при введении в них дисперсных наполнителей [2]. Исходя из этого обнаруженный температурный переход, отсутствующий в исходном ПА-12, можно отнести к началу плавления кристаллитов с пониженной плотностью молекулярной упаковки. В то же время следует отметить, что часть кристаллитов при наполнении полимера сохраняет свою исходную степень упорядоченности или эффективность межмолекулярного взаимодействия, так как при снижении высоты пика плавления с ростом w температура T_{α} полимера остается неизменной.

Снижение температуры обнаруженного перехода T_{α}' при возрастании w , вызванное менее совершенной структурой кристаллитов, показано на рис. 4 (кривая 1), из которого видно, что при концентрациях наполнителя до 15—20% T_{α}' подчиняется эмпирическому соотношению

$$T_{\alpha}' = T_{\alpha} e^{-kw}, \quad (3)$$

где T_{α} — температура начала плавления кристаллитов при $w=0$, k — коэффициент пропорциональности. Важно заметить, что при $w=w_1 > 20\%$ темп снижения T_{α}' замедляется.

При сопоставлении изменения скорости снижения T_{α}' и высоты α -, β - и γ -пиков с ростом w (рис. 3, 4) видно, что начиная со степени наполнения $w_1=15—20\%$ характер обнаруженных закономерностей меняется. При малых степенях наполнения структура, свойства и молекулярная подвижность ПА-12 изменяются вблизи поверхности наполнителя. Величина w_1 , по-видимому, соответствует такому содержанию наполнителя в компози-

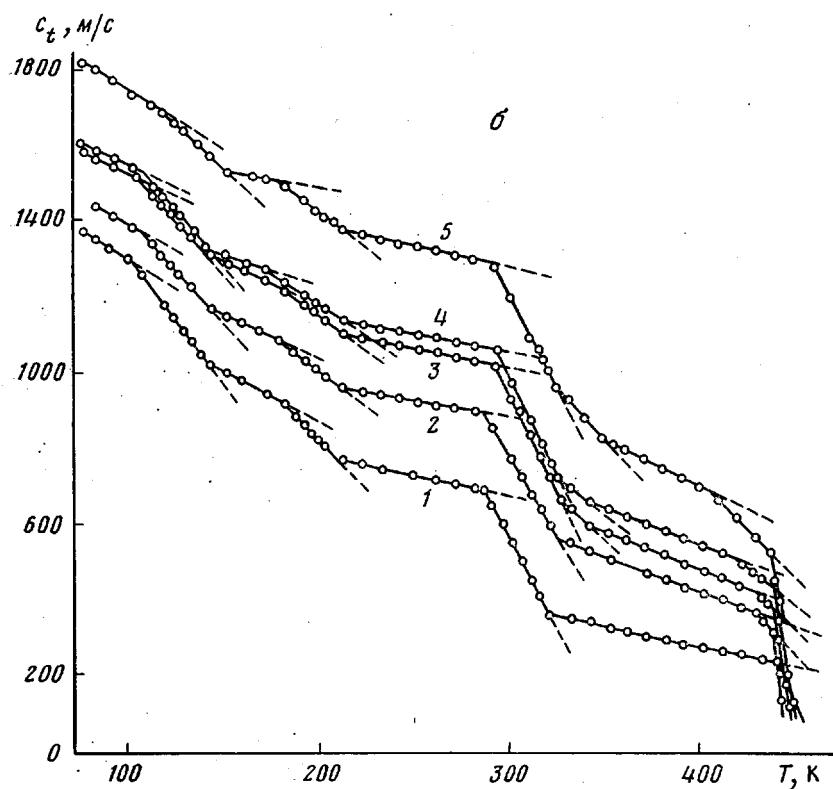
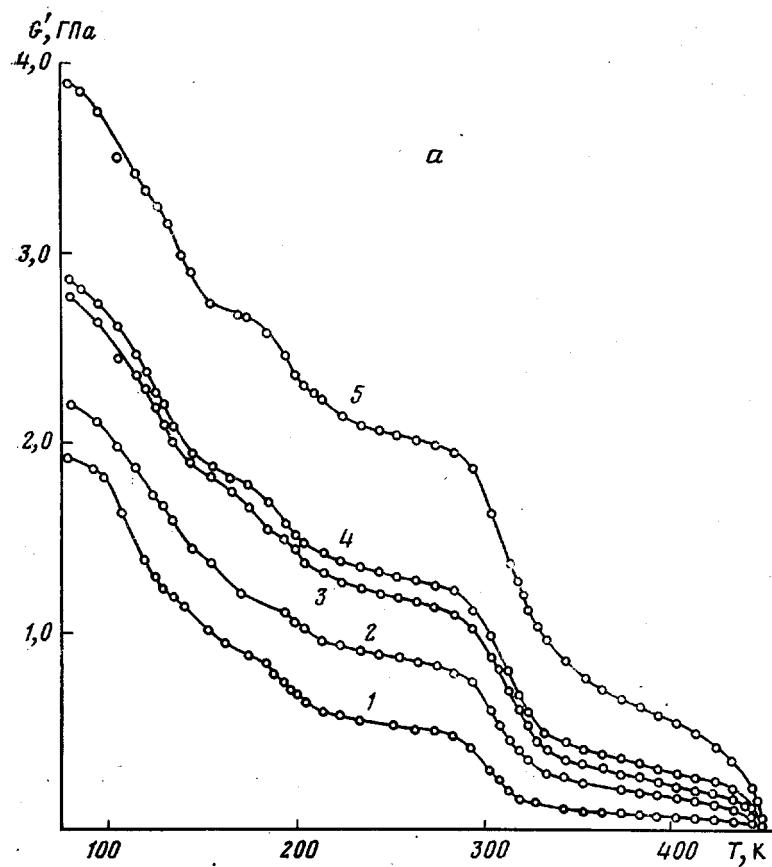


Рис. 2а, б

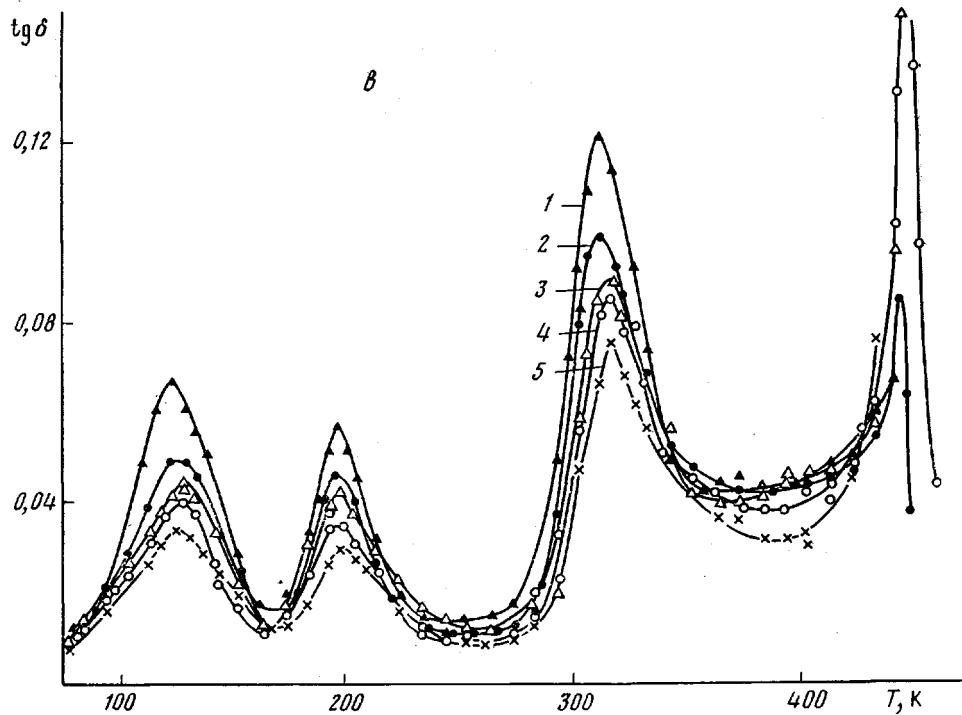


Рис. 2. Зависимость G' (а), c_t (б) и $\operatorname{tg} \delta$ (в) от температуры ПА-12, содержащего 0 (1), 5,6 (2), 14,5 (3), 21 (4) и 39 вес.% углеродного наполнителя (5)

ции, при котором весь объем полимера оказывается под влиянием наполнителя. Дальнейшее увеличение w приводит к уменьшению средних расстояний между соседними отрезками углеродных волокон настолько, что макромолекулы полимера начинают испытывать на себе одновременное влияние соседних частиц наполнителя. Поэтому при $w > w_1$ структура и свойства полимера должны изменяться, по иному закону, чем при $w < w_1$.

Зная форму и размеры частиц наполнителя, а также величину w_1 , можно оценить расстояние, на которое распространяется влияние углеродного наполнителя в ПА-12 (изменяется степень упорядоченности и молекулярная подвижность полимера). Оказалось, что оно составляет 3–5 мкм.

Влияние углеродного наполнителя на молекулярную подвижность в аморфных областях ПА-12 можно проанализировать по изменению графиков $c_t = f(T)$ в области α -релаксации. Как видно из рис. 2, б, при увеличении w температура стеклования T_c полимера остается неизменной, а T_c' , соответствующая завершению размораживания сегментального движения в аморфной прослойке полимера, смещается в высокотемпературную область. На рис. 4 (кривая 2) представлен график зависимости $\ln T_c'$ от w . Оказалось, что зависимость T_c' от w может быть описана соотношением

$$T_c' = T_{c_0}' e^{\lambda w}, \quad (4)$$

где T_{c_0}' – температура окончания α -перехода при $w=0$, λ – коэффициент пропорциональности, который аналогично коэффициенту k в выражении (3) уменьшается скачком при $w=w_1$ (рис. 4, кривая 1).

Принимая во внимание полученные результаты, можно яснее представить характер изменений структуры и молекулярной подвижности при введении в ПА-12 углеродного наполнителя. Наряду с увеличением структурной гетерогенности в кристаллических участках ПА-12 под действием наполнителя возрастает неоднородность и в аморфной прослойке полимера. По-видимому, с ростом w повышаются плотность упаковки и эффективность межмолекулярного взаимодействия участков цепей, расположенных в аморфной прослойке. Это и является наиболее вероятной причиной смещения T_c' в высокотемпературную область. При степенях наполнения

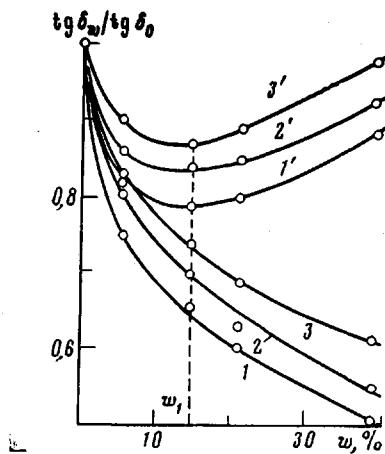


Рис. 3

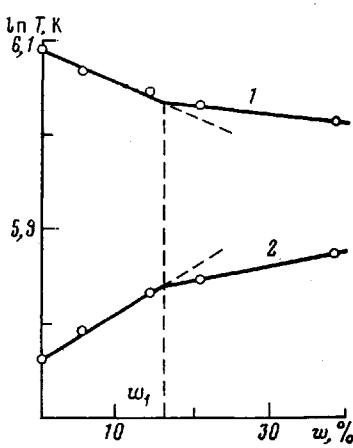


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\operatorname{tg} \delta_w / \operatorname{tg} \delta_0$ от степени наполнения w в областях α - (1, 1'), β - (2, 2') и γ -релаксации (3, 3'): 1-3 – экспериментальные данные; 1'-3' – результат графического суммирования с выражением (2)

Рис. 4. Зависимости $\ln T_p'$ (1) и $\ln T_c'$ (2) от степени наполнения w

$w > w_1$ темп роста T_c' замедляется, так как участки макроцепей начинают испытывать на себе одновременное влияние соседних частиц наполнителя. Понятно, что при этом уменьшится скорость увеличения плотности упаковки макроцепей в аморфных участках.

Возвращаясь к зависимости $\rho = f(w)$ (рис. 1), можно сделать следующий вывод: совпадение измеренных значений плотности с рассчитанными по правилу аддитивности при $w < w_1$ объясняется не отсутствием влияния наполнителя на структуру ПА-12, а тем, что при малых степенях наполнения разрыхление кристаллической структуры вблизи поверхности наполнителя компенсируется уменьшением свободного объема в аморфных участках полимера. Очевидно, при $w > w_1$, когда все молекулы полимера начинают испытывать на себе одновременное влияние соседних частиц наполнителя, разрыхление кристаллической структуры преобладает над уменьшением свободного объема в аморфных областях. Это и является причиной отрицательного отклонения плотности композиции от аддитивности.

В ряде работ [6–8] взаимодействие поверхности дисперсного или волокнистого наполнителя с полимерной матрицей учитывается параметром A , преобразующим формулу аддитивности для динамического модуля сдвига композиции G' к виду

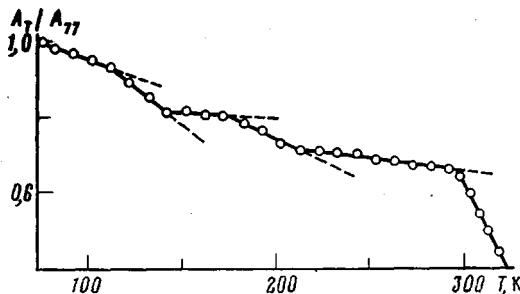
$$G' = AG_1'w + C_0'(1-w), \quad (5)$$

где G_1' и G_0' – динамические модули сдвига наполнителя и полимера, w – степень наполнения. Величина параметра A зависит от типа полимера и вида наполнителя, его количества, формы, дисперсности, состояния поверхности, распределения, ориентации и т. д. и уменьшается по абсолютной величине с ростом температуры. Нормируя величину A на соответствующее значение при какой-либо температуре, например при температуре жидкого азота, и пренебрегая изменением модуля упругости углеродного волокна с ростом температуры [9], из экспериментально найденных зависимостей $\tilde{G}' = f(T)$ (рис. 2, a) можно определить ход температурной зависимости параметра A_T/A_{77} по соотношению

$$\frac{A_T}{A_{77}} = \frac{G_T' - G_{0T}'(1-w)}{G_{77}' - G_{077}'(1-w)}, \quad (6)$$

полученному из уравнения (5). В выражении (6) подстрочные индексы T и 77 относятся к текущему значению величины при любой температуре и температуре жидкого азота.

Рис. 5. Зависимость A_t/A_{77} от температуры ПА-12, содержащего 21% углеродного наполнителя



В качестве примера на рис. 5 изображена зависимость $\frac{A_t}{A_{77}} = f(T)$ для

композиции с $w=21\%$. Аналогичные результаты получены и для других значений w . Как видно из этого рисунка, с ростом температуры величина параметра A_t/A_{77} уменьшается. Снижение A_t/A_{77} при увеличении температуры указывает на уменьшение адгезионной прочности на границе раздела полимер — наполнитель, что было доказано экспериментально как для дисперсных [6], так и для волокнистых наполнителей [10, 11].

Интересно, что на графике $A_t/A_{77}=f(T)$ видны четко выраженные изломы, температуры которых с точностью до 1–3 К совпадают с границами α -, β - и γ -переходов, наблюдаемых на графиках $c_t=f(T)$ (рис. 2, б). Снижение по абсолютной величине параметра A_t/A_{77} , характеризующего взаимодействие наполнителя с полимерной матрицей, и наличие четко выраженных температурных переходов на зависимости $A_t/A_{77}=f(T)$ доказывает теснейшую связь адгезионного взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы с характером и интенсивностью молекулярной подвижности полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.
- Соломенко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980, с. 264.
- Кобец Л. П., Гуняев Г. М. В кн.: Пластики конструкционного назначения. М.: Химия, 1974, с. 204.
- Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 195.
- Доброхотова М. К., Фарберова И. И., Иванова С. Л., Радюкевич О. В., Власова К. Н. Пласт. массы, 1973, № 1, с. 29.
- Шапиро Т. М., Горшков В. С. Пласт. массы, 1968, № 11, с. 10.
- Гуняев Г. М., Сорина Т. Г. Пласт. массы, 1971, № 11, с. 13.
- Кербер М. Л., Акутина М. С., Валецкая Н. Я., Кравченко Т. П., Ткачева В. С. Механика полимеров, 1978, № 2, с. 231.
- Мостовой Г. Е., Работнов Ю. Н., Кобец Л. П., Фролов В. И. Механика композитных материалов, 1980, № 1, с. 3.
- Горбаткина Ю. А., Яковенко Е. И., Шуль Г. С., Иванова-Мужчиева В. Г., Щукина Л. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 110.
- Иванова-Мужчиева В. Г., Горбаткина Ю. А., Шуль Г. С., Щукина Л. А., Яковенко Е. И. Механика композитных материалов, 1981, № 4, с. 719.

Поступила в редакцию
22.III.1982

INFLUENCE OF CARBON FILLER ON MOLECULAR MOBILITY AND STRUCTURE OF POLYAMIDE-12

Startsev O. V.

Summary

The influence of carbon filler on molecular mobility and structure of polyamide-12 has been studied by low-frequency acoustic method in the 77–450 K temperature range. The temperature dependences of the rate of sound and of the tangent of the angle of mechanical loss point out the changes of molecular mobility in crystalline and amorphous parts of a polymer. The molecular mechanism of new transitions observed in filled polyamide-12 during glass transition of amorphous parts of a polymer and melting of crystallites are discussed. For low degrees of filling the loosening of the crystalline structure near the surface of the filler is compensated by the decrease of free volume in amorphous interlayer.