

пользуя поправки на давление ($\mu=1,6 \cdot 10^{-9}$), диффузию ($K \approx 0,1 \cdot 10^{-19}$) и концентрационную зависимость коэффициентов седиментации ($k_s = bS_0$, $b \approx 0,02$). ЭДО не принимался во внимание.

На рис. 3 представлены распределения $Q(S_0)$ исследованных образцов ПФИА, рассчитанные по одной седиментограмме. На рис. 4 представлены интегральные кривые $Q(M)$ этих же образцов, определенные ранее [2]. Используя однозначное соответствие между распределениями $Q(S_0)$ и $Q(M)$, можно найти функциональную связь между S_0 и M (рис. 5) и рассчитать константы уравнения (1). В итоге получаем $\gamma=0,47$, $K_s=8,5 \cdot 10^{-3}$.

При помощи найденных параметров μ , K , b , γ и K_s можно рассчитать ММР образцов ПФИА по одной седиментограмме; седиментация проводится в Θ -растворителе ДМФА (82%) — МeОН (18%) — 0,25% LiCl при концентрациях полимера 0,055—0,07 г/дл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов И. К., Кудим Т. В., Соколов Л. Б. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. С. 789.
2. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 439.
3. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1707.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 421.
5. Talamini G., Vidotto G. // Makromolek. Chem. 1967. B. 110. S. 111.
6. Некрасов И. К. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 7. С. 1309.
7. Некрасов И. К. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 649.
8. Некрасов И. К., Никитина Н. П., Хабарова К. Г., Кузьминская С. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1994.

Ленинградский научно-исследовательский
институт химических волокон
и композиционных материалов

Поступила в редакцию
18.08.89

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

УДК 541.64:539.2:543.422.25

© 1990 г. В. П. Тарасов, Ю. Н. Смирнов, Т. Е. Шацкая,
Л. Н. Ерофеев, С. П. Давтян

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В СТЕКЛОПЛАСТИКАХ НА ОСНОВЕ ПРЕПРЕГОВ С РАЗДЕЛЬНЫМ НАНЕСЕНИЕМ КОМПОНЕНТ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯМР

На основе анализа крупномасштабных молекулярных движений сегментального типа методами импульсного ЯМР делаются выводы о структурной организации полимерной матрицы в композите. Исследованы стеклопластики, получаемые прессованием препрогов традиционного смесевого типа и препрогов с раздельным нанесением компонентов. Объемное содержание редкосшитых дефектных микрообластей зависит от времени и температуры прессования и отражает степень перемешивания компонентов связующего.

Одним из наиболее эффективных технологических приемов повышения жизнеспособности предварительно пропитанных полуфабрикатов — препрогов является метод раздельного нанесения компонентов (РНК) [1, 2]. Характерной особенностью данного технологического приема является осуществление перемешивания компонентов связующего непосред-

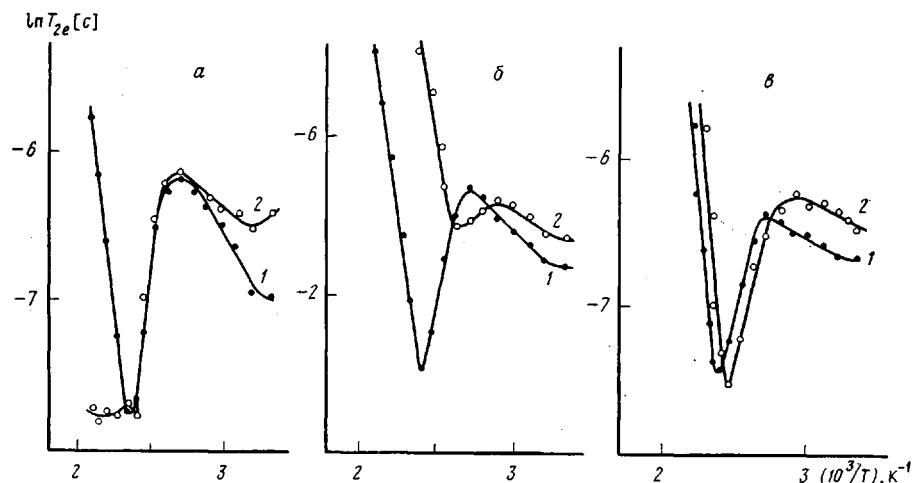


Рис. 1. Температурная зависимость времени релаксации T_{2e} в образцах СТП-1 (1) и СТП-2 (2). Условия прессования: продолжительность 10 (а), 60 (б) и 240 мин (в); 160°

ственno в процессе формования изделия. Смешение компонентов достигается в результате их совместной фильтрации сквозь слой армирующего материала под действием механического поля, течения вдоль слоев армирующих элементов и взаимодиффузии компонентов [3]. Интенсивность этих процессов зависит от структуры и природы армирующего материала, от химической структуры компонентов связующего, технологических факторов процесса формования и ряда других условий. В свою очередь полнота смешения исходных компонентов связующего в конкретных условиях применения препрегов РНК определяет степень завершенности процесса структурирования и микронеоднородность термореактивной матрицы в композите и тем самым уровень эксплуатационных свойств. Информация о структурной организации полимерной матрицы в композите может быть получена на основе анализа крупномасштабной молекулярной подвижности сегментального типа (α -процесс).

Цель настоящей работы — сопоставительное исследование молекулярной подвижности в полимерной матрице стеклопластиков (СТП) на основе препрегов различной природы методом импульсного ЯМР.

Исследовали СТП, получаемые прессованием препрегов традиционного смесевого типа (СТП-1) и препрегов с раздельным нанесением компонентов (СТП-2). В качестве компонентов связующего в обоих случаях использовали эпоксидную смолу ЭД-16 и анилиноформальдегидную смолу полиамин «Т», в качестве армирующего материала — стеклоткань УТС-76. Условия прессования: температура 160° ; давление 7,5 МПа; время прессования варьировали от 10 до 600 мин.

Исследования СТП проводили на ЯМР-спектрометре с резонансной частотой 60 МГц по протонам. Измеряли времена спин-спиновой релаксации T_{2e} в условиях импульсного спин-локинга и спин-спиновой релаксации T_2 в лабораторной системе координат [4].

Для образцов СТП-1 уже при малых временах прессования (10 мин) наблюдается характерный глубокий минимум, соответствующий α -переходу в эпоксидной матрице (рис. 1, а, кривая 1), тогда как для образцов СТП-2 при том же времени прессования (рис. 1, а, кривая 2) температурная зависимость T_{2e} имеет более сложный характер. При низких температурах, когда образец находится в застеклованном состоянии, характер протонной релаксации аналогичен образцу СТП-1, а выше температуры α -перехода T_{2e} перестает зависеть от температуры. При этом огибающие спадов при измерении T_{2e} становятся неэкспоненциальными, что указы-

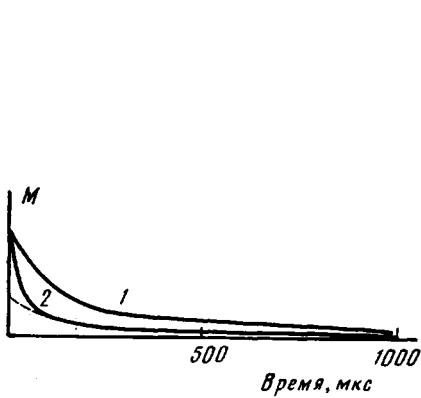


Рис. 2

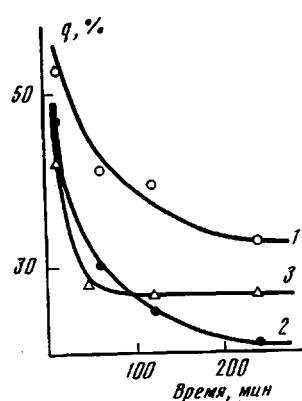


Рис. 3

Рис. 2. Форма спада свободной индукции T_2 в образцах СТП-1 (1) и СТП-2 (2). M — интенсивность сигнала ЯМР, нормированная на единицу. Продолжительность прессования 10 мин при 160°

Рис. 3. Зависимость объемного содержания q редкосшитых микрообластей от продолжительности прессования при 140 (1), 160 (2) и 200° (3)

вает на двухфазность образцов, т. е. на наличие в них двух областей с резко различающимся кинетическим поведением протонов.

При увеличении времени прессования до 60 мин характер релаксационных кривых для образцов СТП-1 практически не меняется (рис. 1, б, кривая 1), тогда как в образцах СТП-2 появляется характерный релаксационный минимум, соответствующий α -переходу (рис. 1, б, кривая 2) и смещенный в область более низких температур по сравнению с образцом СТП-1. При дальнейшем увеличении времени прессования до 240 мин положение минимума α -перехода в образце СТП-2 практически совпадает с соответствующим минимумом в образце СТП-1 (рис. 1, в).

Приведенные результаты исследования времени релаксации T_{2e} в полимерной матрице СТП могут быть интерпретированы на основе аналогичного анализа эпоксидных сетчатых полимеров. Известно [5, 6], что температурное положение релаксационного минимума T_{2e} в этих полимерах зависит от плотности сшивки и функциональности узлов сшивки, т. е. от степени отверждения исходной композиции. Чем выше последняя, тем более смещается положение минимума T_{2e} в сторону высоких температур [4].

Следовательно, при использовании препрегов РНК в начале формования СТП быстрое и полное перемешивание компонентов не достигается, поэтому процесс смешения компонентов лимитирует процесс отверждения системы. Причем на ранних стадиях формования в образцах СТП-2 сохраняются даже низкомолекулярные фракции, обусловливающие заметную двухфазность образцов. При прогревании таких образцов выше температуры α -перехода низкомолекулярные фракции начинают диффундировать сквозь образовавшуюся сетку и вступать в дальнейшую реакцию, что и приводит к исчезновению релаксационного минимума. Характерно, что спад T_{2e} в этой области температур неэкспоненциален и может быть представлен в виде суммы двух экспоненциальных составляющих, одна из которых во времени уменьшается по амплитуде, а другая растет. Несмотря на замедление процесса отверждения в случае препрегов РНК, при правильно выбранном режиме в образцах СТП-2 можно достичь параметров α -перехода, идентичных соответствующим параметрам в образцах СТП-1.

Структурные особенности формирования сетчатой структуры полимерной матрицы в СТП, полученных по основе различных технологических подходов, еще более отчетливо проявляются при анализе времен спин-

спиновой релаксации T_2 , а именно: спад свободной индукции в образцах СПТ-1 носит однокомпонентный характер, т. е. может быть описан с помощью одного времени T_2 (рис. 2, кривая 1).

В случае образцов СПТ-2 спад свободной индукции представляет собой комбинацию двух участков (рис. 2, кривая 2), описываемых коротким и длинным временами T_2 . Это указывает на кинетическую двухфазность поведения протонов, отражающую структурную неоднородность полимерной матрицы в СПТ-2. По аналогии с данными работ [4, 5] короткая компонента времени T_2 в спаде свободной индукции должна описывать поведение протонов топологически завершенной стехиометрической сетчатой структуры (густосшитые микрообласти), а длинная компонента спада должна описывать поведение протонов топологически несовершенной, нестехиометрической сетчатой структуры (редкосшитые микрообласти). Соотношение уровней насыщенности протонов, принадлежащих двум кинетическим фазам, позволяет количественно оценить объемное соотношение микрообластей сетчатой структуры полимера. Как видно из рис. 3, объемное содержание редкосшитых, топологически дефектных микрообластей матрицы с увеличением времени прессования снижается и выходит на предельный уровень, зависящий от температуры прессования.

В интервале 140–180° предельный уровень содержания слабосшитых микрообластей с повышением температуры снижается, а выше 180° вновь растет. Отметим, что при длительном прессовании (10 ч) при 160° содержание слабосшитых микрообластей в полимере может увеличиваться. Повышение этого уровня при высоких (200°) температурах и высоких временах прессования, по-видимому, обусловлено процессами термоокислительной и термомеханической деструкции.

Таким образом, применение препрерговой технологии по методу РНК приводит к реализации в композите специфической структурной организации полимерной матрицы, представляющей собой комбинацию густо- и редкосшитых микрообластей, мозаично чередующихся в объеме образца. Объемное содержание редкосшитых дефектных микрообластей отражает степень перемешивания компонентов связующего. Хотя использованная методика не позволяет выявить удельный вклад различных процессов перемешивания (фильтрации или диффузии), она дает возможность проводить количественную оценку влияния различных факторов на степень перемешивания компонентов связующего и тем самым на уровень эксплуатационных свойств композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Ю. Н., Шацкая Т. Е., Лапицкий В. А., Натрусов В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 41.
2. Натрусов В. И., Шацкая Т. Е., Лапицкий В. А., Смирнов Ю. Н., Розенберг Б. А. // Механика композит. материалов. 1987. № 2. С. 315.
3. Наконечный В. П., Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1512.
4. Тарасов В. П., Смирнов Ю. Н., Ерофеев Л. Н., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2379.
5. Чистяков В. А., Фарраков А. Г., Прокопьев В. П., Хозин В. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 28. № 8. С. 601.
6. Чистяков В. А., Хозин В. Г., Прокопьев В. Г., Косточки А. В., Агишев А. Ш. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 9. С. 699.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22.08.89