

Ю. С. ЛИНАТОВ, Ф. Г. ФАБУЛЯК

**ЯДЕРНАЯ И ДИПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИИ НА ГРАНИЦАХ  
РАЗДЕЛА ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 31 I 1972)

Работами (<sup>1-5</sup>), проведенными ранее импульсным методом ядерного магнитного резонанса и диэлектрическим методом, было установлено изменение молекулярной подвижности в поверхностных слоях полимеров и олигомеров, находящихся на поверхности твердых тел. Было найдено, что на твердой поверхности, с которой адсорбционно взаимодействуют макромолекулы, наблюдается смещение минимума времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  и максимума диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  в сторону более высоких температур. Такой эффект был объяснен нами адсорбционным взаимодействием и уменьшением конформационного набора полимерных цепей на поверхности, приводящей к их ожесточению. Во всех предыдущих работах нами исследовались процессы, происходящие на границе раздела с твердым телом и рассматривалось только его влияние на поведение граничного слоя полимера. В связи с возросшим интересом к смесям полимеров представляет существенный интерес рассмотрение поведения граничных слоев в системе полимер — полимер, так как при этом свойства подложки, в качестве которой можно рассматривать более жесткий полимер, также могут изменяться вследствие взаимодействия с находящимся на ней граничным слоем другого, более гибкого полимера.

Целью настоящей работы было выяснение изменений молекулярной подвижности в системах полимер — полимер, первый из которых характеризовался значительно большей подвижностью сегментов цепей и служил связующим для более жесткого, который выступал в качестве подложки, а также протекания процессов релаксации в граничном слое олигомера на этой же полимерной поверхности. Для этого были исследованы релаксационные процессы, обнаруживаемые по изменению времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  и  $\text{tg } \delta$  в поверхностных слоях акрилатно-эпоксидно-стирольной композиции холодного отверждения (<sup>6</sup>), а также эпоксидной смолы с молекулярным весом 450, нанесенных на полимерную подложку — сополимер стирола с метилметакрилатом, исследованный нами ранее (<sup>5</sup>). Наполнение эпоксидной смолы и композиции проводили путем смешивания с сополимером с размерами частиц 20—60 м. Для эпоксидной смолы ЭД-5 процесс релаксации цепей и сегментов по данным  $T_1$  проявляется при 49°С. Отнесение этого процесса к сегментальной подвижности сделано на основании данных работ (<sup>2, 7</sup>).

На рис. 1 представлены температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для композиции сополимера стирола и метилметакрилата и их смеси. Акрилатно-эпоксидно-стирольная композиция характеризуется большей подвижностью сегментов по сравнению с сополимером, так как процесс релаксации для композиции проявляется при 74°, а для сополимера при 130°. Как видно, в поверхностном слое композиции на поверхности сополимера наблюдается уменьшение подвижности сегментов цепей, т. е. ожесточение ее макромолекул, так как процесс релаксации смещается в сторону более высоких температур. При этом процесс релаксации сегментов цепей сополимера смещается в сторону низких температур, что говорит об увеличении под-

вижности полимерных молекул полимерной подложки — размягчении ее. Аналогичная картина наблюдается при исследовании этих систем методом я.м.р. Здесь температурные смещения в сторону высоких температур минимума  $T_1$  в поверхностном слое акрилатно-эпоксидно-стирольной композиции составляет примерно  $10^\circ$ , а размягчение сополимера характеризуется смещением процесса релаксации в сторону низких температур (составляет  $26^\circ$ ).

Изложенные результаты говорят о том, что в системе полимер — полимер ожесточается гибкий полимер, в то время как более жесткий размягчается. Температурные зависимости  $T_1$  исследованного сополимера и наполненного эпоксидной смолой показали, что в поверхностном слое эпок-

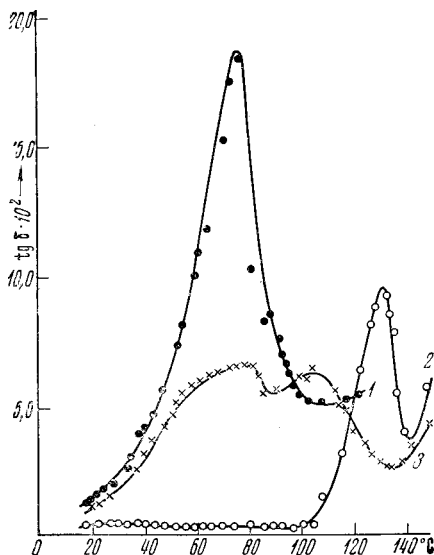


Рис. 1

**Рис. 1.** Температурная зависимость диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta$ ): 1 — акрилатно-эпоксидно-стирольная композиция; 2 — сополимер; 3 — композиция, наполненная сополимером (соотношение 1:4)

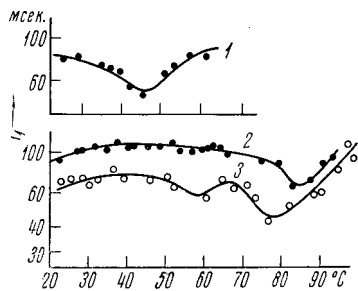


Рис. 2

**Рис. 2.** Температурная зависимость  $T_1$ . 1 — поликапроамидная ткань; 2 — компаунд эпоксидной смолы с 15% полиэтиленполиамином; 3 — компаунд эпоксидной смолы с 15% полиэтиленполиамином с содержанием поликапроамидной ткани (соотношение 1:4)

сидной смолы подвижность ее молекул уменьшается и процесс релаксации смещается в сторону более высоких температур (примерно  $10^\circ$ ). Наоборот, для термопластичного сополимера, на поверхности которого находится граничный слой эпоксидной смолы, наблюдается смещение релаксационного процесса, обусловленного подвижностью сегментов, в сторону более низких температур, т. е. происходит размягчение сополимера. Температурные смещения в этом случае составляют величину порядка  $40^\circ$ . Этот эффект обусловлен, вероятно, пластифицирующим действием эпоксидной смолы и ее диффузией в полимер.

Нами были проведены исследования молекулярной подвижности компонентов в системах эпоксидная смола — поликапроамид на различных стадиях отверждения, которые моделировались введением полиэтиленполиамином в количествах от 0,5 до 20 вес.%. Было найдено, что при малых степенях отверждения молекулярная подвижность цепей смолы на поверхности волокнистого наполнителя уменьшается и одновременно наблюдается размягчение полимерного волокнистого наполнителя, аналогично тому как и в системах эпоксидная смола — сополимер, а также акрилатно-эпоксидно-стирольная композиция — сополимер. Однако в случае сильно сшитого связующего наблюдается инверсия влияния компонентов друг на друга и проявляется процесс уменьшения сегментальной подвижности полимерной подложки (поликапроамида) сильно отвержденным эпоксидным компаундом (15% полиэтиленполиамином), как это видно из

зависимости  $T_1$  от температуры (рис. 2). При этом сам сильно отвержденный эпоксидный компаунд размягчается под влиянием поликапроамида, так как процесс релаксации, проявляющийся при  $85^\circ$  (рис. 2), смещается в сторону низких температур примерно на  $8^\circ$ . Отсюда следует, что в наполненных системах, где наполнителем служит полимер, в одних случаях полимерный наполнитель ограничивает подвижность молекул полимерного связующего, одновременно размягчаясь сам, в других — при очень жестком связующем — выступает в роли «твердой подложки», ограничивающей подвижность цепей полимерного наполнителя, несколько размягчаясь при этом.

Таким образом, при рассмотрении свойств полимеров, наполненных полимерными наполнителями, следует, в отличие от систем с минеральными наполнителями, рассматривать не только изменение свойств полимерного связующего под влиянием поверхности наполнителя, но и изменение свойств самого полимерного наполнителя.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР  
Киев

Поступило  
31 I 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, 1967. <sup>2</sup> Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Поверхностные явления в полимерах, 1970. <sup>3</sup> Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **A12**, 738 (1970). <sup>4</sup> Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., **A10**, 1605 (1968). <sup>5</sup> Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., **A11**, 708 (1969). <sup>6</sup> В. М. Кузнецова, Автореф. кандидатской диссертации, Харьков, 1968. <sup>7</sup> А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. А. Пилюгина, Высокомолек. соед., **B9**, 695 (1967).