

УДК 541.64 : 543.422.23

СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СИСТЕМЕ  
ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА — ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ПОЛИМЕР

Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк

В ряде работ, проведенных нами ранее [1—4], методами диэлектрической релаксации и ЯМР было установлено изменение молекулярной подвижности олигомерных молекул, находящихся на поверхности твердых тел. Было найдено, что для олигомеров линейного строения наблюдается один процесс релаксации, связанный с проявлением подвижности сегментов молекул и самих молекулярных цепей. При этом было найдено, что на твердой поверхности, с которой адсорбционно взаимодействует олигомерная молекула, наблюдается смещение минимума времени спин-решеточной релаксации  $T_1$  в сторону более высоких температур. Такой эффект был объяснен нами адсорбцией и уменьшением конформационного набора молекулы олигомера на поверхности, приводящей к ее 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 или олигомер — полимер, предполагая при этом, что 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 или олигомера.

Цель работы — выяснение изменений молекулярной подвижности в системе олигомер — термопластичный полимер, выступающий в роли наполнителя или подложки. Были исследованы релаксационные процессы, обнаруживаемые по изменению  $T_1$  в поверхностных слоях эпоксидных смол ЭД-5 и ЭД-6, нанесенных на полимерные подложки — сополимер стирола (Ст) с метилметакрилатом (ММА), исследованный нами ранее [5]. Было исследовано также поведение смеси двух эпоксидных смол.

Экспериментальная часть \*

Сополимер Ст с MMA (57% MMA) подвергали очистке путем переосаждения с последующей сушкой в вакууме. Высушенные образцы перетирали до получения тонкодисперсного порошка с размерами частиц 10—30 мкм. Эпоксидные смолы ЭД-5 и ЭД-6 не подвергали специальной очистке.

Наполнение эпоксидной смолы порошком сополимера до содержания 38% проводили путем смешения и растирания до получения однородной массы. После вакуумирования готовые образцы запаивали в стеклянные ампулы. Смесь эпоксидных смол готовили при 70°.

$T_1$  измеряли нулевым методом Карра-Перселла при помощи импульсного спектрометра, работающего на частоте 18,5 Мгц. Был использован перестроенный на работу импульсным методом спектрометр ЯМР типа РЯ-2301.  $T_1$  было измерено в интервале температур 20—235°.

Результаты и их обсуждение

В работах [5, 6] было показано, что в чистом сополимере существует две области релаксации — высокотемпературная, обусловленная сегментальной подвижностью, и низкотемпературная, связанная с движением  $\alpha$ -метильных групп. В данной работе будет рассмотрен только высокотемпературный процесс. Для эпоксидных смол (рис. 1, кривые 1—3) прояв-

\* В выполнении экспериментальной части работы принимала участие З. Н. Демиденко.

ляются процессы релаксации, связанные с движением цепей и сегментов. Эти процессы наблюдаются для ЭД-5 при 49° и ЭД-6 — при 64°. Отнесение этих процессов к движению сегментов и цепей сделано на основании данных работ [1, 7].

Из рис. 1 (кривые 4, 5) видно, что в поверхностных слоях эпоксидных смол подвижность их молекул уменьшается, и процесс релаксации смещается в сторону высоких температур (примерно на 10°). Наоборот, для термопластичного сополимера, на поверхности которого находится граничный слой эпоксидной смолы, наблюдается смещение релаксационного минимума  $T_1$ , обусловленного подвижностью сегментов, в сторону более низких температур, т. е. происходит размягчение сополимера. Температурное

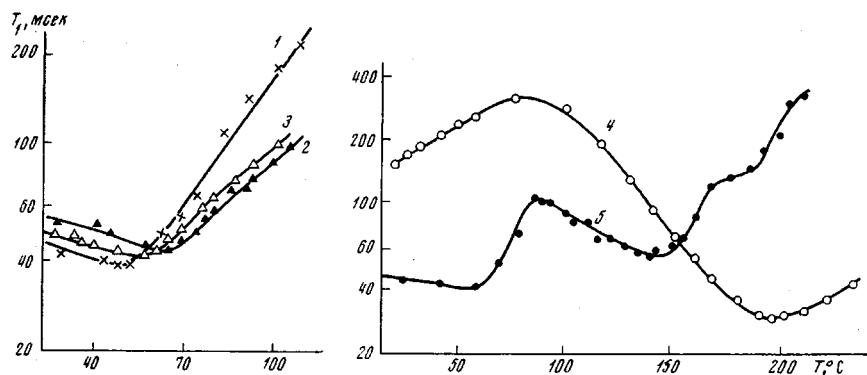


Рис. 1. Зависимость  $T_1$  от температуры для систем ЭД-5 (1), ЭД-6 (2), смеси ЭД-5 и ЭД-6 (1 : 1) (3), сополимера Ст с ММА (4), ЭД-5 с 38 вес.% сополимера (5)

смещение в этом случае составляет величину порядка 40°. Этот эффект обусловлен, вероятно, пластифицирующим действием эпоксидной смолы и ее диффузией в полимер, которая может протекать с достаточной скоростью в области температур релаксационного минимума. На кривой 5 в области температур 160–200° наблюдается перегиб, который может быть истолкован как проявление релаксационного процесса в микрообластях сополимера, удаленных от поверхности и не взаимодействующих со смолой.

На рис. 2 приведены данные по зависимости времени корреляции  $\tau_c$  от обратной температуры рассмотренных процессов. Расчет  $\tau_c$  проводили по видоизмененному соотношению Кубо-Томита без учета спектра времен корреляции. Наивероятнейшее время корреляции при температуре  $T_1$  находили из условия  $\omega\tau_c = 0,6158$ , где  $\omega$  — круговая резонансная частота. Из наклона зависимостей  $\lg \tau_c = \phi(1/T)$  были определены величины энергии активации  $E$  релаксационных процессов, значения которых свидетельствуют о том, что за процесс релаксации ответственны сегменты цепей (таблица).

#### Значения энергий активации подвижности цепей и сегментов и температур минимумов $T_1$

Полимеры и их смеси	$E$ , ккал/моль	Температура минимума $T_1$ , °С	Полимеры и их смеси	$E$ , ккал/моль	Температура минимума $T_1$ , °С
ЭД-5	9,25	48,5	Смола ЭД-5 в поверхностном слое	10	58,5
ЭД-6	10,8	64	Система сополимер — ЭД-5 (для сегментов сополимера)	10,7	142
Смесь ЭД-5 и ЭД-6	10,3	58			
Сополимер Ст + ММА	13,5	194			

Сопоставление результатов исследования смесей двух эпоксидных смол (рис. 1) с данными для отдельных компонентов показывает, что в смеси происходит как бы выравнивание подвижностей молекул, так как проявляется только один процесс в температурной области, лежащей между температурами минимума  $T_1$  обоих компонентов, взятых раздельно.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при получении наполненных полимерных материалов, в которых в качестве наполнителя выступает также полимер, следует учитывать изменение свойств

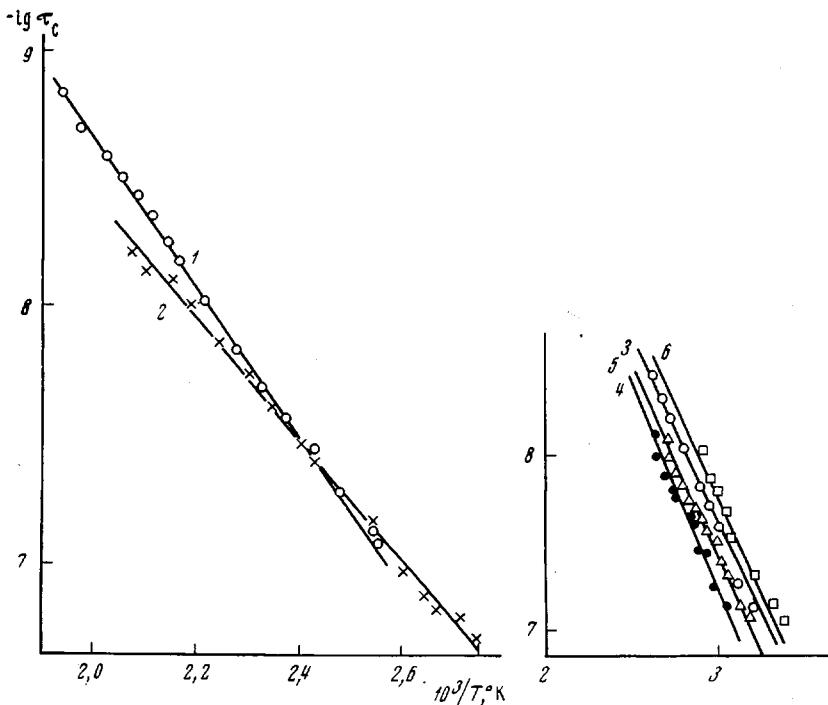


Рис. 2. Зависимость  $\tau_c$  от обратной температуры для сополимера (1), его смеси со смолой (2), ЭД-5 (3), ЭД-6 (4), смеси ЭД-5 и ЭД-6 (5) и ЭД-5 в поверхностном слое на поверхности сополимера (6)

граничных слоев обоих компонентов системы в отличие от обычных наполненных систем, где рассматривается изменение свойств только граничного слоя полимера. Это обстоятельство может иметь существенное значение для армированных пластиков, полученных с использованием синтетических волокон, нетканых материалов и пр.

### Выводы

1. Исследована спин-решеточная релаксация протонов  $T_1$  в эпоксидных смолах ЭД-5, ЭД-6 и их смеси. Показано, что релаксационный процесс, обусловленный проявлением подвижности цепей, проявляется для ЭД-5 при  $49^\circ$ , ЭД-6 — при  $64^\circ$ , а смесь характеризуется одним процессом с температурой минимума  $T_1 = 58^\circ$ .

2. Установлено, что при наполнении эпоксидных смол термоэластичным сополимером стирола с метилметакрилатом происходит уменьшение подвижности молекул эпоксидных смол (смещение минимума  $T_1$  в сторону высоких температур) и повышение подвижности сегментов сополимера вследствие пластифицирующего действия эпоксидной смолы в граничном слое.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
23 VII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Поверхностные явления в полимерах. «Наукова думка», 1970.
  2. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
  3. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А12, 738, 1970.
  4. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., А10, 1592, 1968.
  5. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., А11, 708, 1969.
  6. Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев, Высокомолек. соед., А10, 617, 1968.
  7. А. Е. Несторов, Ю. С. Липатов, Н. А. Пилюгина, Высокомолек. соед., Б9, 695, 1967.
- 

## SPIN-LATTICE RELAXATION IN THE SYSTEM EPOXY RESIN — THERMOPLASTIC POLYMER

*Yu. S. Ltpatov, F. G. Fabulyak*

### Summary

The mixtures of epoxy resins with styrene-methyl methacrylate copolymer have been studied by the NMR method. It has been found that when epoxy resins are filled with thermoplastic copolymer the mobility of epoxy resin molecules decreases (minimum  $T_1$  shifts towards higher temperatures) and the mobility of the copolymer segments increases as a result of the plasticizing action of epoxy resin in the boundary layer.