

УДК 541.64:539.107

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА  
СМЕСИ ПОЛИМЕР — НАПОЛНИТЕЛЬ**

***Ю. С. Липатов, В. В. Шифрин, Ф. Г. Фабуляк***

Методом диэлектрической релаксации исследованы полимерные смесевые системы на поверхности неорганического нерелаксирующего наполнителя. Установлено, что в полимерных смесевых системах с различной жесткостью и полярностью макромолекул наблюдаются эффекты, связанные с селективным влиянием границы раздела на молекулярную подвижность поверхностного слоя. В силу этого селективного влияния поверхности более жесткие и полярные цепи преимущественно взаимодействуют с поверхностью, что ведет к уменьшению их молекулярной подвижности. А так как менее полярные и более гибкие цепи меньше взаимодействуют с поверхностью наполнителя, а более жесткие цепи приводят к увеличению рыхлости в поверхностном слое, то молекулярная подвижность сегментов гибких цепей увеличивается.

Использовали смеси ПВХ ( $M=14 \cdot 10^4$ ) и сополимера стирола (40%) с ММА (56,5%) и АН (3,5%) ( $M=2 \cdot 10^5$ ), сополимер — дикарбонилцеллюлоза (ДАЦ) ( $M=7 \cdot 10^4$ ), ПММА ( $M=5 \cdot 10^5$ ) и ДАЦ. Указанные полимеры очищали от низкомолекулярных компонентов переосаждением, сушили на воздухе с последующей сушкой в вакууме. Смешение компонентов проводили механическим способом из мелкодисперсных порошков полимеров (20–50  $\mu\text{m}$ ). В качестве наполнителя использовали аэросил А-300. Все подготовленные и тщательно смешанные порошкообразные системы и исходные компоненты подвергали сушке в вакууме. После охлаждения вакуум-шкафа, в условиях изоляции от внешней среды, проводили прессование пленок, на которых в дальнейшем проводили диэлектрические измерения. Толщина пленок составляла ~0,2  $\text{мм}$ . Измерения проводили на приборе типа RT-9701 с использованием индикатора нуля Ф-582 и генератора ГЗ-33 в интервале температур  $-160$ – $180^\circ$ , погрешность измерения угла потерь составляла  $\pm 2\%$ , точность терmostатирования  $\pm 0,5^\circ$ , ошибка в определении температурного положения максимума  $\text{tg } \delta$  не превышала  $\pm 1^\circ$ . Температурные зависимости диэлектрических потерь проводили на частоте 1  $\text{кГц}$ . Кроме того, проводили исследования в диапазоне частот 0,1–300  $\text{кГц}$ , по которым определяли энергию активации. Исследования при различных частотах показали, что в указанном диапазоне частот наблюдаемые эффекты проявляются так же, как и на частоте 1  $\text{кГц}$ .

Ранее было показано [1–3], что на границе раздела с твердым телом в полимерах происходят изменения характера протекания релаксационных процессов, связанных с ожесточением полимерных молекул твердой поверхностью и увеличением рыхлости упаковки. При этом основную роль играет уменьшение конформационного набора макромолекул с поверхностью наполнителя [4, 5]. Было также установлено [6, 7], что при использовании в качестве твердого тела полимерного наполнителя в граничных слоях таких полимерных систем происходит изменение молекулярной подвижности обоих компонентов смеси на границе раздела. При этом для более гибкого полимера молекулы ожестчаются, а для менее гибкого наблюдается увеличение молекулярной подвижности на границе раздела.

С изложенной точки зрения представляют большой интерес исследования релаксационного поведения полимерных смесей на поверхности раздела с твердым неорганическим телом. На основании работ [1–7] можно допустить возможность селективного взаимодействия гибких и жестких це-

пей в смеси с поверхностью твердого тела. Поэтому цель настоящей работы — изучение изменения молекулярной подвижности компонентов смеси полимеров, обладающих различной жесткостью макромолекул, на поверхности неорганического нерелаксирующего наполнителя.

Для исследования характера протекания релаксационных процессов на границе раздела смеси полимеров и наполнителя использованы линейные полимеры, отличающиеся наличием боковых заместителей по длине цепи.

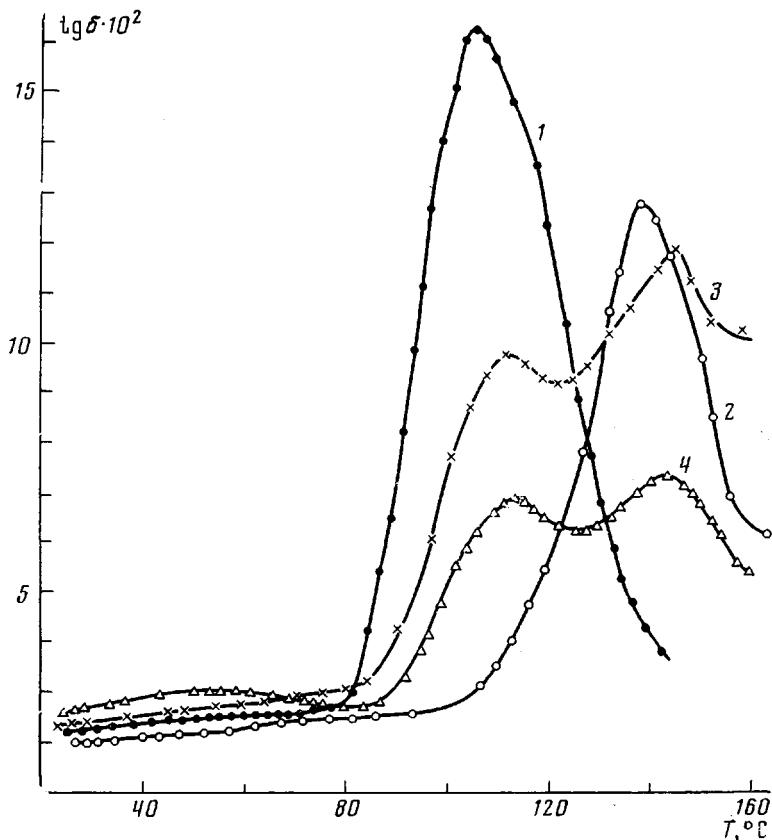


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  для ПВХ (1), сополимера (2), эквимольных смесей ПВХ с сополимером (3) и той же смеси с 20% аэросила (4)

Для сополимера стирола с ММА боковые группы не могут проявлять столь сильных взаимодействий как полярный заместитель в цепи ПВХ — атом хлора. Однако в силу структурных и стерических факторов размер кинетического сегмента для ПВХ, по-видимому, будет меньше, так как процесс релаксации сегментов цепей проявляется при более низких температурах, чем для сополимера стирола с ММА или ПММА (рис. 1). Для исследуемых полимеров и их смесей в результате взаимного влияния на межфазной границе наблюдается ограничение подвижностей цепей обоих полимеров, так как оба максимума  $\text{tg } \delta$  на кривой 3 смешены в сторону более высоких температур. Смещение достигает  $6-6,5^\circ$ , что соответствует данным, полученным ранее на других системах [8]. Однако в присутствии наполнителя изменение молекулярной подвижности в смеси носит уже другой характер вследствие селективного влияния твердой поверхности. В этом случае макромолекулы ПВХ преимущественно взаимодействуют с поверхностью твердой подложки, в результате чего происходит заметное уменьшение их молекулярной подвижности. Это наглядно подтверждается результатами исследований, представленными на рис. 1. Из рисунка следует,

что смещение максимума  $\text{tg } \delta$  ПВХ в сторону высоких температур по сравнению с исходным ПВХ для смеси с наполнителем составляет  $8-9^\circ$ , а для смеси исходных компонентов — только  $3-3,5^\circ$ . Можно предположить, что преимущественное взаимодействие более полярной компоненты с поверхностью наполнителя приводит к уменьшению адсорбционного взаимодействия с поверхностью менее полярного полимера в смеси и увеличению молекулярной подвижности его макромолекул по сравнению с подвижностью

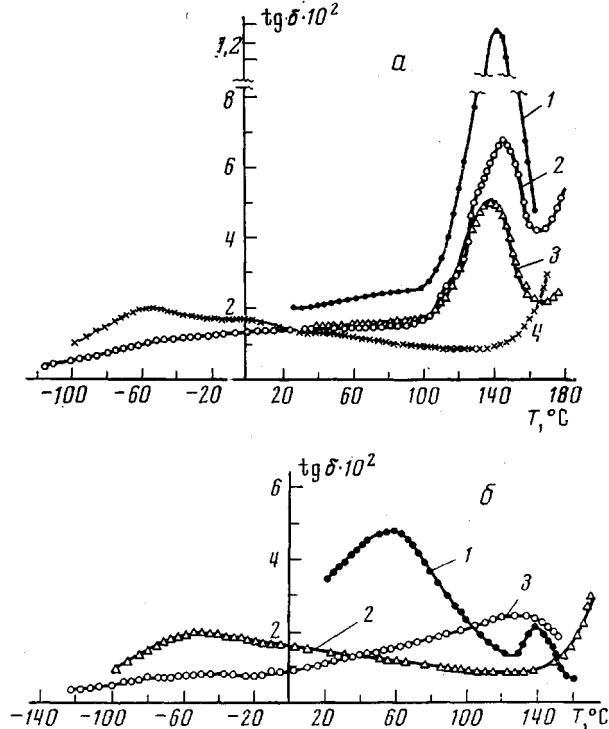


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$ :

*α* — сополимера (1), эквимольной смеси сополимера с ДАЦ (2), той же смеси с 20% аэросила (3) и ДАЦ (4); *β* — ПММА (1), ДАЦ (2) и их эквимольной смеси (3)

в ненаполненной смеси. Это следует из того, что второй максимум в наполненной смеси полимеров смещается в сторону низких температур (максимум  $\text{tg } \delta$  сополимера) и это смещение составляет  $4-3,5^\circ$  по сравнению с положением максимума  $\text{tg } \delta$  для смеси (рис. 1, кривые 3, 4). Такое поведение сополимера в смеси с наполнителем приводит к тому, что его боковые ответвления в этом случае имеют возможность «проявить себя» в виде самостоятельного релаксационного процесса (рис. 1, кривая 4, третий максимум  $\text{tg } \delta$ ).

Изложенные результаты хорошо подтверждаются результатами исследования смесей ДАЦ с сополимером и ПММА на поверхности аэросила. В этом случае в поверхностных слоях смеси полимеров на поверхности аэросила находятся макромолекулы, сильно отличающиеся гибкостью [6, 9]. Процесс релаксации сегментов полимерных цепей сополимера или ПММА (рис. 2, *α*, *β*) в смеси без аэросила смещается в сторону высоких температур (кривые 1, 2), что соответствует представлениям, развитым нами ранее для полимерных смесей [6]. Однако исследование этой смеси, содержащей аэросил, показывает, что наблюдается резкое снижение температуры проявления максимума  $\text{tg } \delta$  (кривые 1—3). По сравнению с положением максимума  $\text{tg } \delta$  в смеси полимеров смещение в сторону низких температур составляет  $8-8,5^\circ$ . Такое поведение характерно как для сопо-

лимера, так и для ПММА (рис. 2, а, б). Ранее было показано [4], что для жесткоцепного полимера Дац не наблюдается изменений в молекулярной подвижности на границе раздела с твердым телом. Поэтому и в случае смеси этого полимера с другими в отсутствие и присутствии наполнителя такие эффекты не обнаруживаются.

В связи с полученными данными были проведены исследования ширины спектра времен релаксации, характеризуемой параметром распределения  $\alpha_{\text{к.д.}}$ . Некоторые диаграммы Коле — Коле [10] приведены на рис. 3. Из

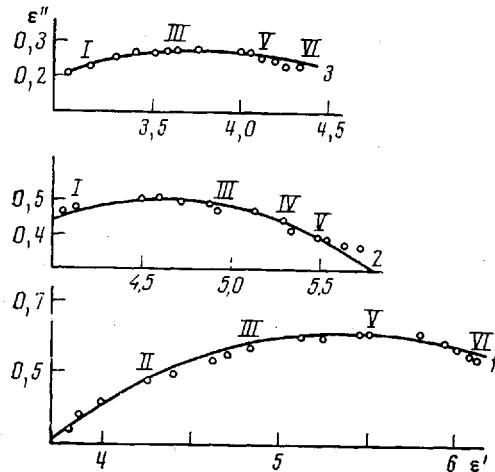


Рис. 3

Рис. 3. Круговые диаграммы Коле — Коле для ПВХ (1), эквимольной смеси ПВХ с сополимером (2) и той же смеси с 20% аэросила (3) при частоте  $10^5$  (I),  $2,5 \cdot 10^4$  (II),  $10^4$  (III),  $2,5 \cdot 10^3$  (IV),  $10^3$  (V),  $10^2$  Гц (VI)

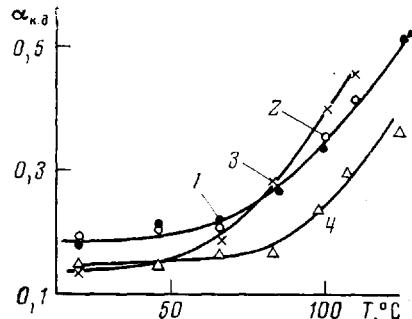


Рис. 4

Рис. 4. Температурная зависимость параметра распределения времен релаксации для ПВХ (1), сополимера (2), эквимольной смеси ПВХ с сополимером (3) и той же смеси с 20% аэросила (4)

этих круговых диаграмм и температурной зависимости  $\alpha_{\text{к.д.}}$  (рис. 4) видно, что спектры времен релаксации различны для исследуемых систем. Температурная зависимость  $\alpha_{\text{к.д.}}$  показывает, что в наполненной смеси спектр времен релаксации расширяется, в то время как для смеси без наполнителя спектр времен релаксации сужается при температурах, превышающих  $50^\circ$ , и может стать уже, чем в исходных полимерах. Сужение спектра времен релаксации в смеси полимеров после  $50^\circ$  по сравнению со спектром исходных компонентов при  $80^\circ$  свидетельствует о том, что при повышенной температуре создаются благоприятные условия для взаимодействия полимеров в граничном слое и уменьшении гетерогенности смеси. Однако для наполненной смеси эти эффекты затруднены. Такой характер изменения ширины спектров времен релаксации подтверждает заключения, сделанные на основании температурных зависимостей изменения свойств граничных слоев смесей полимеров и их поверхностных слоев на твердой поверхности.

Энергии активации релаксации сегментов цепей ПВХ для исследуемых систем, определенные из зависимости  $\lg f_{\text{макс}} = \Phi \left( \frac{1}{T} \right)$  при  $f_{\text{макс}} = f_0 e^{\Delta U / RT}$ ,

коррелируют с температурными положениями максимумов  $\operatorname{tg} \delta$ : чем выше температура проявления максимума  $\operatorname{tg} \delta$ , тем большее энергия активации (чистый ПВХ  $E_a = 70$  ккал/моль, смесь ПВХ с сополимером  $E_a = 73,5$  ккал/моль, в смеси полимеров в присутствии аэросила — 75 ккал/моль). Для исследуемых смесей дипольно-групповые процессы релаксации усреднялись, что затруднило использование их при обсуждении результатов.

Таким образом, изложенные результаты показывают, что в полимерных смесях с различной жесткостью и полярностью макромолекул могут наблюдаться эффекты, связанные с селективным влиянием границы раздела на молекулярную подвижность в поверхностном слое. Можно предположить, что в силу этого селективного влияния поверхности более жесткие и полярные цепи будут преимущественно взаимодействовать с поверхностью, что приведет к уменьшению их подвижности. В то же время уменьшение адсорбционного взаимодействия с поверхностью второго компонента, менее полярного и более гибкого, и увеличение рыхлости упаковки и свободного объема в межфазной области [11] приводит к повышению молекулярной подвижности сегментов более гибких цепей. Принципиальной особенностью поведения наполненных смесей полимеров является возможность селективного взаимодействия компонентов с поверхностью, вследствие которого в несовместимых системах возможно понижение молекулярной подвижности одного и увеличение подвижности другого компонента.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
10 II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 105.
2. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 7, 1433, 1965.
3. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., A10, 1592, 1968.
4. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A12, 739, 1970.
5. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., A11, 708, 1969.
6. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Докл. АН СССР, 205, 635, 1972.
7. Ф. Г. Фабуляк, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», вып. 13, 1974, стр. 66.
8. Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Г. П. Овчинникова, Сб. Физико-химия полимерных композиций, «Наукова думка», 1974, стр. 74.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
10. K. H. Kole, D. W. Dandson, J. Chem. Phys., 20, 1383, 1952.
11. Ю. С. Липатов, В. А. Виленский, Высокомолек. соед., A17, 2069, 1975.