

## АНАЛИЗ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИМЕРЕ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ ДАННЫХ МЕХАНИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2020 г. Т. Р. Асламазова<sup>а,\*</sup>, В. А. Котенев<sup>а</sup>, Н. Ю. Ломовская<sup>а</sup>, В. А. Ломовской<sup>а</sup>, С. А. Шатохина<sup>а</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Россия

\*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.08.2019 г.

После доработки 29.08.2019 г.

Принята к публикации 15.10.2019 г.

С привлечением дифференциальной обработки спектров внутреннего трения, полученных на основе данных динамической механической релаксационной спектроскопии, исследованы диссипативные процессы, протекающие в высокоэластичном акрилатном полимере в области температур от  $-150$  до  $+100^\circ\text{C}$ , с учетом его наполнения высокодисперсным порошком железа. На основании математической обработки удалось выявить области релаксационной активности в ненаполненном и наполненном полимере и сопоставить изменение релаксационной структуры полимера при введении высокодисперсного наполнителя.

**Ключевые слова:** спектр внутреннего трения, диссипативные процессы, полимер, дефект модуля, дифференцирование, наполнитель

**DOI:** 10.31857/S0044453720070067

Хорошо известно о возможности варьирования физико-химических свойств полимера изменением сополимерного состава либо введением в него наполнителя (в том числе металлического) для достижения требуемых характеристик композиционного материала (прочности, твердости, модуля упругости) и решать при этом научно-технические задачи, такие как коррозионная стойкость, износостойкость и т.п. пленочных полимерных нанокомпозитов [1–4].

Известно о работах по созданию композиционного материала с участием высокодисперсного порошка железа с целью придания ему, наряду с перечисленными преимуществами, характеристик, пригодных для его использования в низкотемпературных условиях [5–8].

Важным аспектом введения металлических наполнителей в полимер является долговечность композиционного материала. В условиях действия атмосферных факторов она зависит от напряженного состояния “полимер–металл” [1–4, 9]. Наиболее дефектным является поверхностный слой, в котором могут образовываться трещины, направление которых соответствует линиям усадочных напряжений. Для преодоления этого требуется упрочнение поверхностных слоев, достигаемое введением металлического наполнителя.

Ранее [9, 10] было изучено влияние высокодисперсного металлического наполнителя на релаксационные процессы, протекающие в высокоэластичном полимере в области температуры стеклования  $T_{\text{ст}}$ , с привлечением динамической механической релаксационной спектроскопии. На спектрах внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  было обнаружено существенное изменение интенсивности диссипативных процессов при температуре стеклования, что было связано с взаимодействием наночастиц железа с полимером.

Кроме того, на спектрах внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  в низкотемпературной области были обнаружены локальные мелкомасштабные диссипативные процессы  $\mu$ -релаксации. Природа данного процесса связывалась с наличием воды в структуре полимерных пленок, которая при замерзании может вызывать механическое нарушение целостности релаксационной структуры при формировании латексной пленки. При этом мелкомасштабность максимумов  $\mu$ -процессов релаксации не позволила выявить четко области низкотемпературной подвижности макроцепей и полимерных звеньев и сопоставить релаксационную активность ненаполненной и наполненной систем при отрицательных температурах.

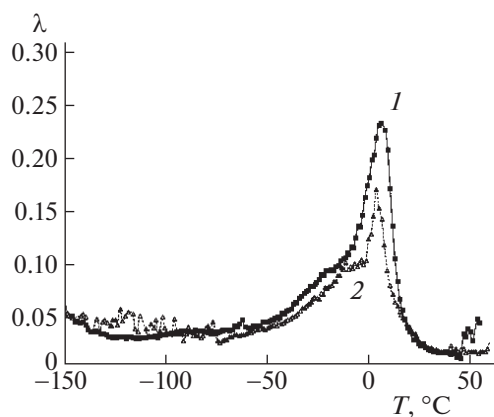


Рис. 1. Спектр внутреннего трения высокоэластичного полимера до (1) и после (2) наполнения порошком железа.

В данной работе проведен детальный теоретический анализ спектров внутреннего трения  $\lambda = f(T)$  и температурных зависимостей частоты свободных затухающих крутильных колебаний, полученных с привлечением динамической механической релаксационной спектроскопии, с целью обнаружения областей релаксационной активности в температурном интервале от  $-150$  до  $+100^\circ\text{C}$ , а также выяснение механизма и структурного происхождения  $\mu$ -диссипативных потерь в акриловом латексном полимере, не наполненном и наполненном высокодисперсным порошком железа. Для получения детальной картины изменения релаксационного поведения высокоэластичного полимера в области отрицательных температур проведена дифференциальная обработка спектров внутреннего трения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования был привлечен высокоэластичный акрилатный (мет)акрилатный полимер (АК) с температурой стеклования  $5^\circ\text{C}$ .

В качестве наполнителя использовали высокодисперсный порошок железа фирмы Sigma-Aldrich с размером частиц от  $0.5$  до  $3.7$  мкм, который вводили при концентрации  $1$  мас. %.

Пленки готовили отливом латексных пленок на тефлоновой подложке с последующим высушиванием на воздухе, а затем в вакуумном шкафу — до постоянного веса. Из полученных пленок вырезались образцы прямоугольного сечения размером  $60 \times 5 \times 0.5$  мм.

Для выяснения природы релаксационных диссипативных процессов в полимерах снимались температурные зависимости спектров внутреннего трения  $\lambda$  в широком интервале температур от  $-150$  до  $+50^\circ\text{C}$  в режиме свободных затухающих

крутильных колебаний при частоте  $f \approx 1$  Гц на горизонтальном крутильном маятнике [11–14].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно различающихся подвижностью. В случае высокоэластичного полимера это проявляется в перегруппировке звеньев, т.е. изменении конформации цепей при изменении температуры. Отсюда следует, что анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии, основанного на анализе реакции отдельных структурно-кинетических элементов полимерных систем на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия [11–15], может дать представление о структуре образующихся частиц и полимера. Вследствие больших размеров подвижность полимерной цепи невелика. Поэтому изменение температуры вызывает в случае высокоэластичного полимера главным образом перегруппировку звеньев, т.е. изменение конформации цепей. Отсюда следует, что введение активного к полимеру наполнителя может вызвать изменение конформации полимерных цепей.

На рис. 1 представлен спектр внутреннего трения до и после наполнения высокодисперсным порошком железа, полученный с привлечением метода релаксационной спектроскопии.

На спектре внутреннего трения видно наличие всех трех типов диссипативных процессов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксации, протекающих в ненаполненном и наполненном полимере.

Для наполненного полимера наблюдается осязаемое снижение интенсивности максимума  $\alpha$ -релаксации, ответственного за подвижность макроцепей полимера, при незначительном снижении температуры стеклования от  $6$  до  $4^\circ\text{C}$ . При этом интенсивность максимума  $\beta$ -релаксации, ответственного за подвижность звеньев макроцепей полимера, не изменяется, а его положение сдвигается от  $-19$  до  $-14^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые эффекты  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации связываются с взаимодействием поверхностных групп частиц железа и активных функциональных групп полимера.

На рис. 2 представлена температурно-частотная зависимость колебательного процесса, полученная для высокоэластичного полимера до и после наполнения высокодисперсным порошком железа, характер которой свидетельствует о релаксационной структуре полимера в обоих случаях. Спад кривых в области температуры стеклования, называемый дефектом модуля  $\Delta G$  [10–14], характеризует механизм диссипативных потерь:

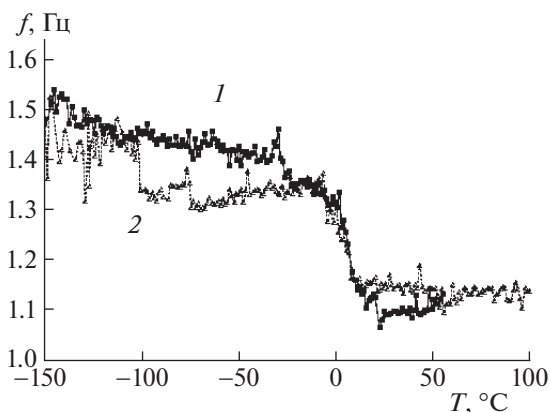


Рис. 2. Температурная зависимость колебательного процесса в высокоэластичном полимере до (1) и после (2) наполнения.

положительный дефект модуля  $\Delta G > 0$  определяет механизм как фазовый, а отрицательный  $\Delta G < 0$  — как релаксационный. Как следует из рис. 2, дефект модуля  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессов является отрицательным, что соответствует релаксационному механизму диссипативных потерь.

Для наполненного полимера обнаруживается также рост подвижности макроцепей при температурах от  $-140$  до  $-60$  °C, что подтверждается характером температурно-частотной зависимости, полученной для наполненного полимера. Как отмечается в работах [9, 10], рост активности полимерных цепей при отрицательных температурах может быть объяснен разрушением структуры в присутствии металлических частиц и, в связи с этим, упрощением вымораживания следов воды. Однако как видно на рис. 1, 2, четкого представления об областях локальной подвижности в полимерах до и после наполнения порошком железа при отрицательных температурах на основании

представленных кривых не представляется возможным.

В связи с этим, для получения детального представления об областях проявления диссипативных процессов, протекающих в ненаполненном и наполненном высокоэластичном полимере, проведена математическая обработка релаксационных кривых.

Анализ диссипативных процессов, протекающих в полимере, и их изменении после введения наполнителя основывался на дифференциальной обработке спектров внутреннего трения во всей области температур от  $-150$  до  $+100$  °C.

На рис. 3 и 4 представлен эффект высокодисперсного наполнителя на дифференциальное изображение спектров внутреннего трения  $df/dT$  высокоэластичного акрилового полимера. Наблюдается существенное изменение дифференциальных кривых спектра полимера после введения порошка железа, как при температурах выше  $0$  °C (рис. 3), так и в области отрицательных температур (рис. 4).

В отличие от работ [9, 10], где сообщается о шести локальных диссипативных процессах в ненаполненном акриловом полимере при температурах от  $-150$  до  $+50$  °C, расположенных в разных температурных интервалах и имеющих различную интенсивность  $\lambda_{\max}$ , дифференциальная обработка спектра внутреннего трения ненаполненного полимера позволяет выделить восемь локальных диссипативных процессов с учетом экспериментальных данных рис. 3. В наполненном полимере обнаруживается сдвиг максимумов интенсивности всех локальных диссипативных процессов в более низкотемпературную область, при этом их количество возросло до одиннадцати максимумов.

Касаясь температурной области выше  $0$  °C (рис. 3а), следует отметить сдвиг максимумов интенсивности диссипативных процессов, в том

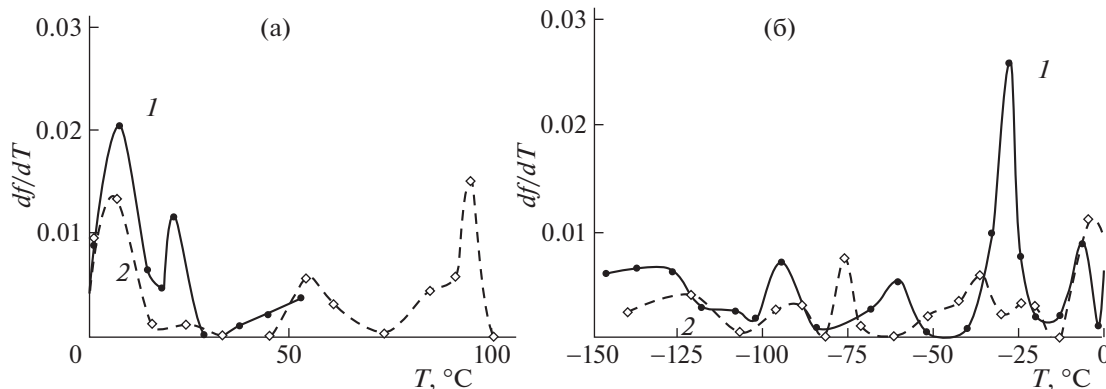


Рис. 3. Дифференциальные кривые спектра внутреннего трения акрилового полимера до (1) и после наполнения (2): а) при положительных температурах; б) при отрицательных температурах.

числе  $T_{ст}$ , в более низкотемпературную область при введении наполнителя, что подтверждает возможность разрушения межмолекулярных связей. При этом интенсивность максимума при  $T_{ст}$  в наполненном полимере снижается по сравнению с ненаполненным полимером, и указывает на образование каких-либо релаксационных структур в присутствии частиц железа, снижающих активность диссипативных процессов.

В наполненном полимере в высокотемпературной области обнаруживаются также максимумы диссипативных процессов при 50, 90 и 95°C, скорее всего соответствующие сложным релаксационным структурам полимер-железо. В связи с высокоэластичностью АК проявление релаксационных характеристик в ненаполненном полимере выше температуры +50°C не оказывается возможным.

Дифференциальное изображение спектра внутреннего трения при отрицательных температурах, представленное на рис. 3б, дает детальное представление о локальных диссипативных процессах, протекающих в высокоэластичном полимере, не наполненном и наполненном высокодисперсным порошком.

Видно, что при отрицательных температурах с введением наполнителя расположение и интенсивность максимумов локальных диссипативных процессов претерпевают существенные изменения.

Самый низкотемпературный процесс имеет слабую интенсивность потерь  $\mu_c$ -процесса и проявляется в области температур от -140 до -120°C. Этому локальному диссипативному  $\mu_c$ -процессу соответствует возрастание частоты колебательно-го процесса  $\nu$ , возбужденного в полимере (рис. 2).

В интервале температур от -110 до -80°C на спектре  $\lambda = f(T)$  наблюдается еще один мелкоштабный диссипативный  $\mu_{LDA}$ -процесс, которому также соответствует повышение частоты  $\nu$  свободных затухающих крутильных колебаний, возбужденных в исследуемой системе и переводящих систему из равновесного в неравновесное механическое и термодинамическое состояние (рис. 2).

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на спектре  $\lambda = f(T)$  диссипативного  $\mu_h$ -процесса в интервале температур от -80 до -50°C, чему также соответствует повышение частоты  $\nu$ .

Возникновение данных диссипативных процессов может быть связано с наличием в структуре полимера определенного количества связанной молекулярной воды [16].

Наличие воды в структуре различных полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также исследованиями

ИК-спектров воды при нормальном давлении [17–19].

Исследование возможных кластерных форм воды показало, что при температуре ниже 273 K вода может присутствовать в структуре полимера в воде нескольких форм: гексагональной кристаллической формы  $J_h$ ; кубической кристаллической формы  $J_c$  и аморфной или стеклообразной фазы  $J_{LDA}$ .

Согласно выводам работы [20] только кристаллическая кластерная  $J_h$ -форма является относительно термостабильной системой воды. Системы  $J_c$  и  $J_{LDA}$  являются термодинамически нестабильными. При пониженных температурах их трансформация в более термодинамически стабильную фазу кинетически затруднено. Кубический лед  $J_c$  образуется при температурах от -140 до -120°C и при повышении температуры до интервала от -120 до -70°C  $J_c$ -фаза трансформируется в гексагональную кристаллическую  $J_h$ -фазу. Кроме  $J_c$ -фазы в  $J_h$ -фазу превращается и аморфная  $J_{LDA}$ -фаза в области температур от -120 до -110°C.

Для всех трех локальных диссипативных процессов характерен положительный дефект модуля, т.е.  $\Delta G_{Jc} > 0$ ;  $\Delta G_{Jh} > 0$ ;  $\Delta G_{JLDA} > 0$  [20], что определяет механизм диссипативных потерь как фазовый, связанный с определенными кристаллическими структурно-кинетическими подсистемами, подвижность элементов которых и определяет появление пика потерь на спектре внутреннего трения.

Максимум, обнаруживаемый в ненаполненном полимере в области температур от -40 до -20°C, снижается практически в 5 раз для наполненного полимера, что может указывать на преимущественное влияние наполнителя на релаксационную структуру высокоэластичного полимера при этих температурах, соответствующих формированию локализованного при формировании латексной пленки льда.

Таким образом, ненаполненный и наполненный полимеры характеризуются тремя максимумами диссипативных процессов при температурах -140÷-120; -110÷-80; -80÷-40°C. Максимальное значение дифференциала интенсивности  $df/dT$  для этих интервалов температур снижается при переходе от ненаполненного к наполненному полимеру от 0.0062 до 0.0041, от 0.0072 до 0.0031, от 0.0053 до 0.0034 соответственно.

Меньшие значения  $df/dT$ , полученные для наполненного полимера, в сопоставлении со значениями для ненаполненного полимера позволяют подтвердить заключение о том, что снижение активности диссипативных процессов при отрицательных температурах может явиться следствием взаимодействия поверхности частиц железа с функциональными группами акрилового поли-

мера и, как результат этого, затруднения разрушения релаксационной структуры при отрицательных температурах и тем самым вымораживания следов воды, локализованной в латексной полимерной пленке при ее формировании.

Таким образом, из полученных результатов следует, что с привлечением математической обработки спектров внутреннего трения удается установить и сопоставить области релаксационной активности в широком диапазоне температур от  $-150$  до  $+100^\circ\text{C}$  в ненаполненном и наполненном высокодисперсным порошком железа акриловом полимере.

На основании дифференциальной обработки обнаружено восемь релаксационных процессов в ненаполненном полимере и одиннадцать — в наполненном полимере, что указывает на эффект высокодисперсного наполнителя на разрушение межмолекулярных связей в области положительных температур, соответствующих  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации, а также при отрицательных температурах, соответствующих процессам  $\mu$ -релаксации.

Обнаружен сдвиг максимумов интенсивности всех диссипативных процессов в более положительную температурную область. Наряду со релаксационный, а положительный — как фазовый. В связи с этим, наблюдаемые экспериментальные данные рис. 2 свидетельствуют о том, локальные диссипативные процессы  $\mu_c$ ,  $\mu_{LDA}$ ,  $\mu_h$  характеризуются фазовым механизмом внутреннего трения, а  $\beta$ - и  $\alpha$ -процессы — релаксационным. Фон внутреннего трения имеет гистерезисный механизм во всем интервале температур.

Исследование физико-химических свойств и структуры латексных полимеров выполнялось при финансовой поддержке программы ПРАН “Физико-химические основы высокоэффективных методов получения многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов с выраженными функциональными свойствами (в т.ч. защитными, механическими и т.д.)”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Достижения в области композиционных материалов: Сб. науч. тр. [конф., Италия, 1978] / Под ред. Дж. Пиатти. М.: Металлургия, 1982. 304 с.
2. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерные матрицы для высокопрочных армированных композитов // Высокомолекуляр. соединения. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1154.
3. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии / Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
4. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л.: Химиздат, 1981. 448 с.
5. Аверко-Антонович И.Ю. Синтетические латексы: химико-технологические аспекты синтеза, модификации, применения. М.: Альфа-М, 2005. 678 с.
6. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 1. С. 92.
7. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др. // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 599.
8. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др. // Там же. 2019. Т. 53. № 3. С. 256.
9. Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Изм. тех. 2019. № 8. С. 25.
10. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 5. С. 369.
11. Бартнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 382 с.
12. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 545 с.
13. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю. и др. // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
14. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
15. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 65.
16. Константинов Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А. и др. // Материаловедение. 2017. № 2. С. 15.
17. Waren S.G. // Appl. Optic. 1984. V. 23. P. 1206.
18. Murray B.J., Ablan K. // Phys. chem. 2006. Bd. 110. P. 136.
19. Nobuhiro M., Hironori Y., A sho M. // Spectrochimica Acta. 2010. Part A77. P. 1040.
20. Gillon M.Y., Alf y D., Bartok A.P. et al. // J. Chem. Phys. 2013. Bd. 139. P. 114101.