

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В АКРИЛОВОМ ПОЛИМЕРЕ,
ЛОКАЛИЗОВАННОМ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

© 2022 г. Т. Р. Асламазова^{а,*}, В. А. Котенев^а, Н. Ю. Ломовская^а,
В. А. Ломовской^а, А. Ю. Цивадзе^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва 119071, Россия

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

Поступила в редакцию 03.10.2021 г.

После доработки 03.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Проведен анализ влияния поверхности на диссипативный процесс α -релаксации, протекающий в эластичном стирол-(алкил)акрилатном полимере, локализованном на металлических подложках различной химической природы. Анализ основан на сопоставлении поверхностной энергии металлической поверхности с интенсивностью пиков внутреннего трения и температурой стеклования сополимера, установленных с привлечением динамической релаксационной спектроскопии.

Ключевые слова: поверхность, металл, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, поверхностная энергия

DOI: 10.31857/S0044453722050028

Наполнители, используемые в составе композиционных материалов, придают им прочность, твердость и модуль упругости, и по этим показателям превосходят показатели матрицы [1–8]. Применение металлических наполнителей позволяет повысить также температуру плавления, электропроводимость и т.д. [5–7].

При добавлении металлического наполнителя, взаимодействующего с макромолекулами, могут возникать различные типы связей: физические, водородные, химические, в результате чего подвижность макромолекул ограничивается. Наибольший эффект упрочнения достигается в случае образования мономолекулярной пленки, так как ориентирующее действие поверхности наполнителя быстро убывает с расстоянием и практически не распространяется дальше первого слоя макромолекул. Если будет достаточно количество наполнителя, то между его частицами может находиться предельно ориентированная бимолекулярная пленка полимера.

В наполненной системе образовавшиеся связи полимера при деформации разрушаются и вновь восстанавливаются в новом положении, в результате чего происходит выравнивание перенапряжений, т.е. усиление полимера. Развивающаяся микротрещина, упираясь в частицу наполнителя, прекращает свой рост и может возобновить его только при напряжении.

Таким образом, увеличение механической прочности полимерной композиции при введе-

нии наполнителя обусловлено силами адгезии и упрочнением самого полимера за счет уменьшения его толщины и ориентации макромолекул.

Для понимания эффекта наполнителей представляет интерес экспериментальное подтверждение влияния химии металлической поверхности на проявление диссипативных процессов, которые могут характеризовать межмолекулярные связи в исследуемой системе и возникновение новых релаксационных структур, с одной стороны, и с другой, неупругость эластичных полимеров и композиционной системы в целом.

Ранее этому вопросу были посвящены исследования физико-механических характеристик полимерных материалов с участием металлических наполнителей различной химической природы, проведенные с применением динамического релаксационного метода исследования [9–13]. Этот метод достаточно информативен благодаря рассмотрению исследуемой системы с позиции атомно-молекулярного строения [10, 12, 13]. Исследования реакций отдельных структурных единиц системы на внешнее воздействие проводятся в широком температурно-частотном интервале, что позволяет выявить изменения ее физико-механических характеристик.

В данной работе анализируется эффект латунной, алюминиевой, стальной и медной поверхностей на релаксационное поведение эластичного латексного стирол-алкил(мет)акрилатного полимера при его локализации на металлических под-

ложках вблизи температуры стеклования, а также на физико-механические свойства полимера (модуль сдвига) в составе композита в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ за счет появления локальных областей температурной неупругости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали пленкообразующий латексный стирол(мет)акрилатный латекс, содержащий карбоксилсодержащий компонент с температурой стеклования ($T_{\text{ст}}$) 10°C . Концентрация латекса, измеренная гравиметрически, составляла 45%. Значение рН латекса, измеренное с использованием рН-метра МР220 (Mettler Toledo), составило ~ 7.5 . Средний размер частиц латексов и распределение частиц по размеру оценивали с использованием анализатора размеров частиц методом динамического рассеяния света Zeta sizer Nano-Zs (Malvern). Их размер варьировал от 10 до 100 нм. В качестве металлической поверхности использовали металлическую фольгу толщиной ~ 0.1 мм:

- латунную – сплав Л63, представляющий собой сплав меди с цинком (с содержанием 34.22–37.55%, Zn 62–65% Cu) и прочие примеси, количество которых не выходит за рамки $\sim 0.5\%$;

- алюминиевую – сплав АД1 содержит основной металл и прочие примеси: хрома до 0.1%, марганца до 0.4–1.0%, железо до 0.7%, медь 3.5–4.8%, кремния до 0.2–0.8%, цинк до 0.3%, титан до 0.15%;

- стальную (низкоуглеродистую) – сплав железа 08кп, содержащий основной металл, а также примеси: углерода до 0.05%, хрома до 0.05%, марганца до 0.38%, никеля до 0.09%, кремния до 0.03%, фосфора и серы до 0.04%;

- медную – сплав М1, содержащую в своем составе основной металл и прочие примеси: железа до 0.002%, никеля до 0.002%, серы до 0.004%, мышьяка до 0.002%, свинца до 0.005%, цинка до 0.004%, кислорода до 0.05%, висмута до 0.001%, олова до 0.02%, сурьма до 0.002.

Поверхность металлической фольги перед нанесением полимера предварительно очищали выдерживанием в растворе этилового спирта. Затем на подложку наносили латексный полимер с последующим высушиванием до постоянной массы. Толщина полимерного слоя на подложках из латуни, алюминия, стали и меди составляла 0.01 мм соответственно.

Поверхностное смачивание металлов характеризовали с учетом литературных данных о поверхностной энергии (σ) латуни (при массовом соотношении меди с цинком $\sim 1.5 : 1$), алюминия, стали и меди, значения которой для используемых металлов находятся в интервале от 600

до 1200 дин/см² [14–20]. С учетом данных [14–20] соотношение значений σ (дин/см²) в ряду латунь–алюминий–сталь–медь составляет 8.0 : 8.4 : 9.0 : 11.03 согласно работе [15]. Эти данные использовали при сопоставлении поверхностных свойств металлов и релаксационного поведения полимера в области температуры стеклования.

Поверхностное натяжение латекса, соответствующее поверхностной энергии полимера, измеренное с привлечением метода отрыва кольца [21], составило 35 дин/см.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимали в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ с применением динамического релаксационного метода [9–13], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композите при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [9]. Размер образцов, использованных при снятии спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей, составлял 6×0.5 см² (что соответствовало площади контакта металл–полимер 3 см²).

Оценку диссипативных потерь в спектрах $\lambda = f(T)$, вызываемых металлическими подложками, проводили с целью выяснения независимой реакции полимера на внешнее воздействие.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [22–25] модификацию латексных полимеров проводили наполнением высокодисперсными порошками металлов (железа и цинка) с последующим изучением их влияния на протекание диссипативных процессов в композиционных пленках. Наблюдаемое изменение в интенсивности максимума процесса α -релаксации в наполненных системах, смещение пика в спектрах внутреннего трения, а также изменение в характере температурно-частотных зависимостей авторы предположительно связывали с нарушением межмолекулярных связей и возникновением новых релаксационных структур в присутствии металлических порошков.

При анализе эффекта поверхности металлических наполнителей не учитывали агрегацию металлических частиц и неравномерное распределение их по объему полимера. В связи с этим представляло интерес провести анализ влияния поверхностных характеристик металла на релаксационное поведение полимера в модельных системах, представляющих собой двухслойные композиты, в которых площадь контакта матрицы и металла фиксирована и определяется размером металлической подложки. На основании фи-

зико-химических и физико-механических характеристик модельной системы, стало возможным сопоставление с релаксационным поведением полимера, наполненного высокодисперсными порошками металлов.

В данной работе анализ корреляции взаимодействия металл–полимер с проявлением релаксационного α -процесса проводили с использованием латунной, алюминиевой, стальной и медной подложек с фиксированной поверхностью образцов, что позволило точно определить площадь металлической поверхности, с одной стороны, и с другой, получить информацию о релаксационном поведении полимерного материала в присутствии металла. Принимали во внимание, что поверхность металла, контактирующая с полимером на подложке, существенно выше в случае высокодисперсных порошков, а также тот факт, что поверхностная энергия металлов гораздо выше значения σ латексного полимера.

Благодаря высокой поверхностной энергии (σ) металлов (в том числе латуни, алюминия, стали и меди) металлы хорошо контактируют с жидкостями и, следовательно, легко смачиваются: капля воды полностью растекается по их поверхности, что обеспечивает хорошую адгезию к ним различных материалов с низкой поверхностной энергией, к которым относятся латексные пленкообразующие полимерные материалы. Значение поверхностного натяжения исследованного латекса (34 дин/см) при его нанесении на поверхность металлических подложек позволяет достичь их хорошего смачивания и адгезии полимера.

В процессе высыхания латекса и пленкообразования на металлической поверхности происходит освоение свободных зон поверхности, что сопровождается снижением свободной поверхностной энергии [21].

В процессе адсорбции происходит снижение уровня поверхностной энергии металла. Поверхностно-активные элементы полимерного материала стремятся покрыть все свободные элементы поверхности металла, внедряясь во все его дефекты. Известно, что поверхностная энергия служит характеристикой металла, играющей важную роль в процессе сращивания порошкового материала, а устранение свободных поверхностей — основная цель формирования высокоплотного порошкового материала. С термодинамической точки зрения, поверхностная энергия — составляющей общей энергии системы, поэтому движущая сила консолидации порошкового тела зависит от ее величины. Методы измерения поверхностной энергии металлов и сплавов разработаны для жидкого состояния. Измерение поверхностной энергии в твердом состоянии представляет значительные трудности из-за отличия реальной поверхности твердого тела от наблюдаемой и не-

возможности проведения обратимого изотермического процесса образования новой поверхности [25]. Поэтому разрабатываются косвенные методы определения поверхностной энергии, основанные на учете силы взаимодействия атомов в кристаллической решетке, а также их смещений в области дефектов кристаллического строения [26, 27]. В настоящее время особенности характера межатомного потенциала известны для ограниченного круга элементов. Поэтому более широко распространены методы расчета, основанные на использовании упругих и термодинамических констант твердого тела в рамках моделей упругого континуума [28].

Так как поверхностная энергия металла существенно зависит от примесных и легирующих элементов, то указанные в данной работе значения σ характеризуют лишь тенденцию ее изменения в ряду латунь–алюминий–сталь–медь. Приведенный выше элементарный состав примесей, содержащихся в образцах (латуни, алюминия, стали, меди), может оказывать существенное влияние на поверхностную энергию металла и зависит от возможных флуктуаций содержания той или иной компоненты примеси.

Следует отметить, что в большинстве теоретических работ, посвященных оценке поверхностной энергии металлов, ее расчет основывается на рассмотрении конфигурации кристаллов в поверхностном слое, которые могут различаться параметрами кристаллической решетки [5] (в случае железа, алюминия–меди, цинка: ОЦК, ГЦК, ГПУ соответственно).

Для ГЦК- и ГПУ-металлов площади всех граней и элементарных многогранников одинаковы. В ОЦК-металлах элементарный многогранник ограничен шестиугольными и квадратными гранями. Шестиугольные грани являются поверхностями соприкосновения с многогранниками первой, а квадратные — второй координационных сфер. Преобладающий механизм образования вакансий — механизм Шоттки, заключающийся в перемещении вакансии с поверхности кристалла в объем. Поэтому для расчета поверхностной энергии σ в работах [14–20] учитывалось число граней, ограничивающих вакансионные полости в объеме, а также и на поверхности кристалла.

Можно ожидать, что различие в типах кристаллической решетки исследованных металлических подложек может определить специфические свойства поверхности металла, на которой формируется оксидная пленка, в том числе значение поверхностной энергии и взаимодействие поверхности с низкоэнергетическим полимерным материалом [14–20]. Так, это может проявляться в толщине оксидных пленок, образующихся и содержащихся на поверхности металлов,

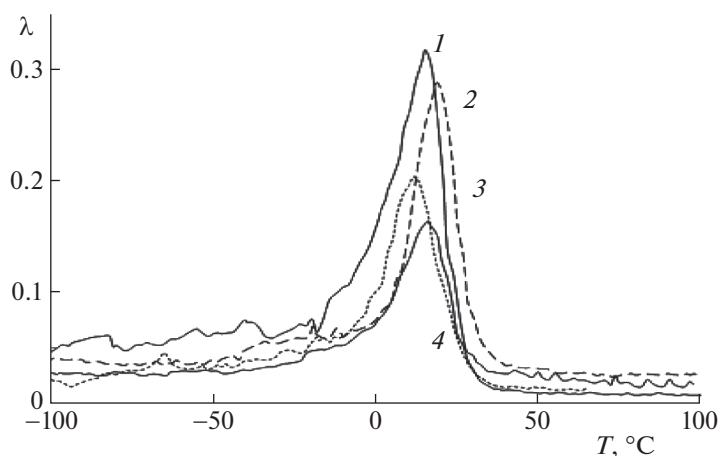


Рис. 1. Спектры внутреннего трения полимерных пленок, локализованных на поверхности латуни (1), алюминия (2), стали (3), меди (4).

которая составляет на железе 1.5–15 нм, а на алюминии — 5–20 нм [15].

Увеличение поверхностной энергии металла в ряду латунь—алюминий—сталь—медь, позволяет делать вывод о ее корреляции с ростом смачиваемости поверхности водно-полимерной дисперсии и повышении адгезии исследованного пленкообразующего полимера.

С целью подтверждения влияния поверхностной энергии на адгезионные и релаксационные свойства пленкообразующего полимера изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер—металл, в которых формообразующей подсистемой служит металлическая подложка, а высокоэластичный полимер — исследуемым компонентом, с привлечением динамического релаксационного метода [10–13].

Такое рассмотрение композита основано на том, что исследуемая система может быть представлена как совокупность подсистем, различающихся по своему отклику на механическое воздействие, и следовательно, по физико-механическим характеристикам. Получить спектр внутреннего трения высокоэластичного полимера, пленка на основе которого характеризуется малой толщиной и высокой липкостью, возможно только в том случае, когда исследуемая система содержит агрегатную формообразующую несущую подсистему, упругие характеристики которой проявляются в максимально широком температурном интервале, превышающем соответствующие температурные интервалы для модифицирующих структурно-кинетических подсистем [12, 13]. Кроме того, необходимо учитывать, что формообразующая несущая подсистема (металлическая фольга) отвечает за появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Поэтому потери в этой подсистеме должны быть постоянными во

всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньшими, чем диссипативные потери в полимере.

Пики диссипативных потерь, наблюдаемые в различных температурных областях спектра, отражают локальную подвижность определенных структурно-кинетических единиц той или иной подсистемы в переходном процессе от неравновесного термодинамического состояния в равновесное. Наиболее четкое представление об изменении интенсивности пиков диссипативных потерь в области температуры стеклования спектра внутреннего трения актуально, так как это отражает локальную подвижность основных структурно-кинетических единиц подсистемы в переходном процессе от стеклообразного в высокоэластичное состояние.

Учитывая, что подвижность одних структурных элементов системы относительно других — диссипативный процесс, т.е. сопровождается рассеянием части энергии внешнего воздействия в данной системе, степень этой подвижности можно использовать как характеристику диссипативного процесса. Отсюда следует, что диссипативные процессы (или внутреннее трение) присущи всем агрегатным и фазовым состояниям исследуемой системы.

На рис. 1 представлены спектры внутреннего трения латексного полимера в составе композита с участием металлических подложек (латуни, алюминия, стали и меди) в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$. Спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ полимерных пленок, сформированных на всех трех металлических подложках, характеризуется интенсивным пиком диссипативных α -потерь при температурах от -7 до $+30^\circ\text{C}$ (рис. 1а), который предположительно ответствен за структурную подвижность макро-

цепей. Причем интенсивность пиков снижается от латуни к алюминию и стали и далее к меди, что коррелирует с ростом поверхностной энергии металлической поверхности и ее смачиваемости водно-полимерной дисперсией и адгезии карбоксилсодержащего полимера соответственно.

Как видно из рис. 1, снижение интенсивности пика диссипативных α -потерь, коррелирующей с подвижностью макроцепей, проявляется в большей степени в композите с участием медной подложки, по-видимому, в результате большей поверхностной активности меди к полимеру. Как и в случае полимеров, наполненных металлическими порошками [22–25], в композитной системе с участием металлических подложек, помимо основного пика диссипативных процессов α -релаксации, ниже температуры стеклования обнаружены локальные диссипативные процессы гораздо меньшей интенсивности.

Из рис. 1 видно, что кроме α -пика, в спектре в области температур от -100 до -7°C проявляются еще диссипативные процессы малой интенсивности ($\lambda_{\infty\text{max}} \gg \lambda_{\text{crmax}}$), ($\lambda_{\infty\text{max}} \gg \lambda_{\beta\text{max}}$), условно обозначенные как C_r и β – пики потерь. Диссипативные C_r - и β -потери характеризуют подвижность полимерных сегментов (β) и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем (C_r). Они отсутствуют в спектре потерь полимера, локализованного на медной подложке, что также может быть следствием снижения подвижности полимерных фрагментов на ее поверхности.

Интенсивность процесса β -релаксации, ответственного за фрагментальную подвижность, обнаруживается в широком температурном интервале при локализации полимера на латунной подложке от -54 до -7°C ; на алюминиевой подложке проявляется при температурах от -30 до -1°C ; на стальной подложке – при температурах от -40 до -20°C , а на медной подложке от -20 до -10°C , т.е. она снижается при переходе от латунной к медной подложке, коррелируя с эффектом взаимодействия полимера с металлической поверхностью.

Как следует из спектров (рис. 1), температура стеклования полимера на латунной (при соотношении цинка и меди 1 : 1.5), алюминиевой и медной подложках равна 15.6, 20.7, 14.1 и 16.3 $^\circ\text{C}$ соответственно. Большее смещение пика, соответствующего процессу α -релаксации, в положительную температурную область при локализации полимера на алюминиевой подложке до 20.7 $^\circ\text{C}$, а также близость температуры стеклования на медьсодержащих подложках может указывать на то, что релаксационное поведение полимера на металлических подложках обусловлено не только поверхностной энергией (σ), коррелирующей с различным уровнем его взаимодействия с поли-

мером, но и химической природой металла, различающегося содержанием в нем и составом примесей, и соответственно с диссипативной подвижностью макроцепей вблизи поверхности контакта, а также, возможно, различной толщиной окисных пленок, содержащихся на поверхности металлов (на железе: 1.5–15 нм, а на алюминии: 5–20 нм [15]).

На рис. 2 сопоставлены потери в композитной системе с участием формообразующей подсистемы и самой формообразующей подсистемы, в качестве которой использованы латунная, алюминиевая и медная металлические подложки. Аналогичные кривые получены для стальной подложки. Видно, что потери в формообразующей подсистеме постоянны во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньше, чем диссипативные потери в исследуемом полимере в области температуры стеклования.

Оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимерного материала, проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте ν на горизонтальном крутильном маятнике [9–13].

На рис. 3 представлены температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в композите полимер-металлические подложки вблизи температуры стеклования с учетом физико-химических свойств металла. Как следует из рис. 3, диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на различных металлических подложках, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования исследуемых композитных систем.

Для исключения вклада подложек в спектры внутреннего трения композитов с их участием (рис. 3) на рис. 4 представлены температурно-частотные зависимости, наблюдаемые для медной и алюминиевой формообразующих подсистем. Аналогичные зависимости получены для стальной формообразующей подсистемы. Как следует из сопоставления рис. 3 и 4, расположение фоновых кривых (рис. 4), соответствующих температурно-частотным зависимостям формообразующих подсистем, зависит от природы металла и тем самым характеризует протекающие в них релаксационные процессы. Видно также, что подложка не влияет на характер температурно-частотной зависимости в композите во всей температурной области от -100 до $+100^\circ\text{C}$ и по интенсивности значительно слабее по сравнению с диссипативными процессами в исследуемом полимере (рис. 3). Температурно-частотные зависимости формообразующих подсистем опреде-

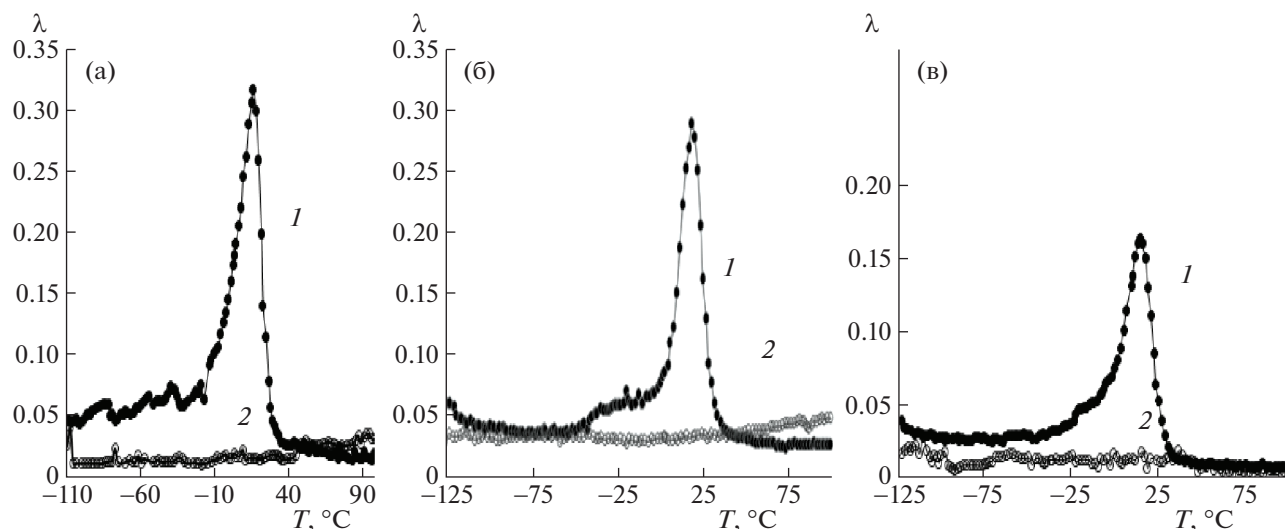


Рис. 2. Сопоставление потерь внутреннего трения в композите АК (1) и подложках (2): а – латунь, б – алюминий, в – медь.

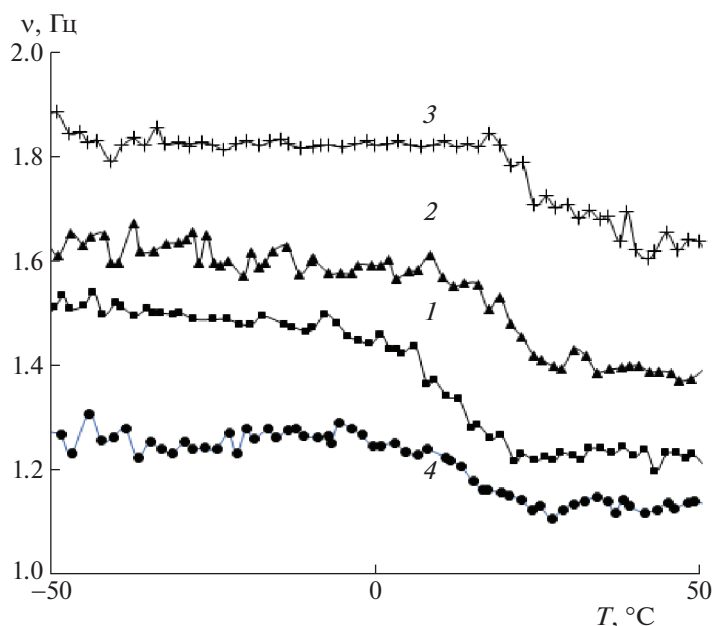


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в композитах полимер-металлические подложки: 1 – латунь, 2 – алюминий, 3 – сталь, 4 – медь.

ляют лишь расположение кривых, соответствующих композитам металл–полимер.

Как видно из рис. 3, с повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу α -релаксации, происходит резкое снижение модуля сдвига, указывающее на разрушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты

колебательного процесса. Величина ΔG пропорциональна соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1) = \Delta\nu/\Delta T$, где ν_1 и ν_2 – значения частот колебательного процесса, соответствующих окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [22, 23].

Величина дефекта модуля ΔG позволяет характеризовать упругие свойства системы (изменение соотношения упругих и неупругих характеристик системы в данном температурно-частотном ин-

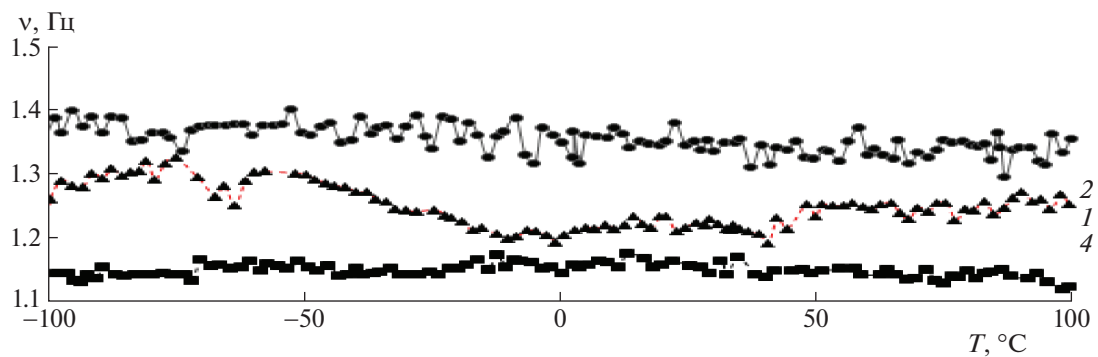


Рис. 4. Температурно-частотные зависимости формообразующих подсистем латуни (1), алюминия (2) и меди (4).

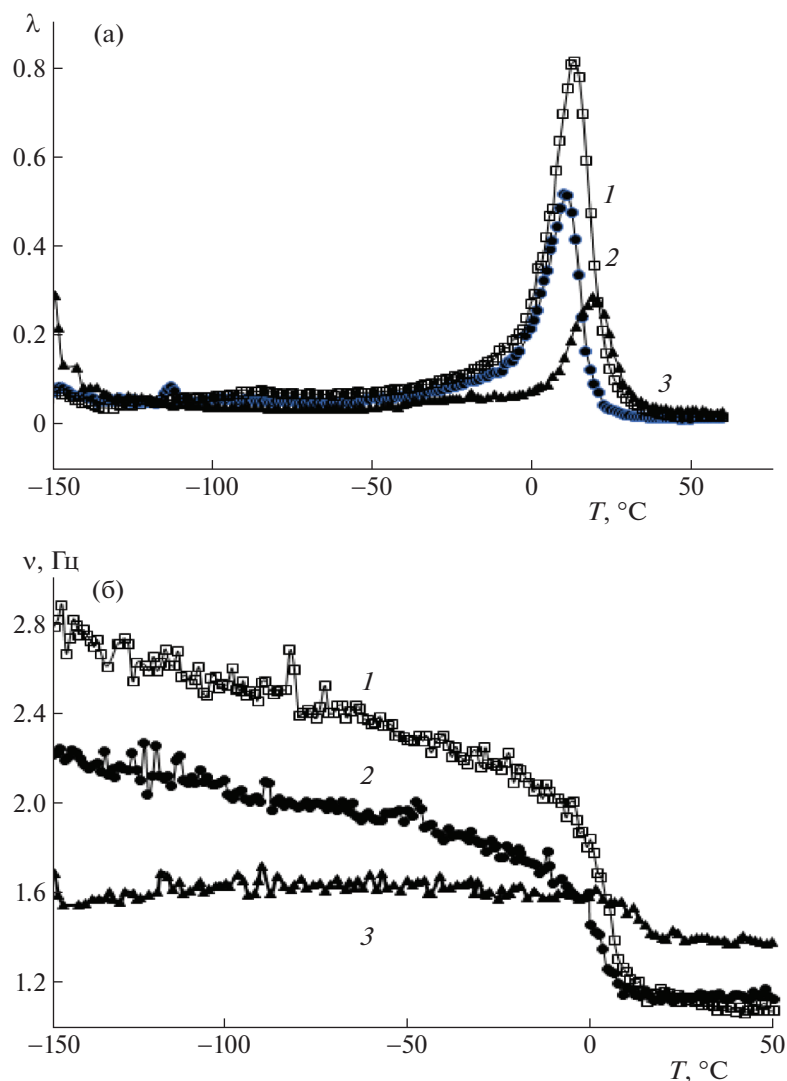


Рис. 5. Сопоставление спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ (а) и температурно-частотной зависимости $\nu = f(T)$ (б) полимера (1), наполненного порошком железа (2) и локализованного на поверхности стальной подложки (3).

тервале исследований). При меньших значениях ΔG полимерная система характеризуется более высокими упругими свойствами, соответствуя уменьшению диссипативных потерь в спектре внутрен-

него трения. Значение дефекта модуля ΔG , оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей, меняется в ряду латунь—алюминий—сталь—медь в соотношении 1.43 : 1.17 : 1.05 : 0.4, ука-

зывая на влияние химической природы металлической поверхности на неупругость полимера и нарушение межмолекулярных связей в композите, которое ранее предполагалось в работах [24, 25].

В работе [24] исследовано изменение спектра внутреннего трения и дефекта модуля ΔG акрилатных полимеров при их наполнении высокодисперсными металлическими порошками цинка и железа (при концентрации 1 мас. %). В этом случае также установлено снижение дефекта модуля полимера АК при переходе от порошка цинка к железу в 2.1 и 1.9 раза соответственно, что объяснено различием в размере площади контакта металл–полимер, в 2 раза большим в случае порошка железа. На основании этого был сделан вывод о снижении ΔG в ряду от ненаполненного полимера к наполненному полимеру (от цинка к железу), что указывало на влияние металлической поверхности на неупругие свойства полимера. Была также установлена корреляция снижения неупругих сил АК с увеличением температуры стеклования $T_{ст}$, соответствующим повышению жесткости полимера. Рост упругости системы в наполненной системе по сравнению с ненаполненным полимером был объяснен нарушением межмолекулярных связей в присутствии активного наполнителя.

Представляло интерес сопоставить эффект металлической поверхности на неупругие свойства при наполнении полимера порошком железа, изученного в работе [25], и/или его локализации на стальной подложке. На рис. 5 сопоставлены спектры внутреннего трения (а) и температурно-частотные зависимости (б) для исследованного полимера АК, наполненного порошком железа [22–25], и локализованного на поверхности стальной фольги. Как следует из рис. 5а, интенсивность пика α -релаксации в исходном полимере (1) гораздо выше, чем в присутствии металла. Видно также, что интенсивность пика α -релаксации в полимере, локализованном на подложке, ниже, чем в присутствии металлического порошка. Меньшая интенсивность пика внутреннего трения свидетельствует о снижении подвижности макроцепей в большей степени в полимере при его локализации на подложке, скорее всего, в результате их фиксации на металлической поверхности. Это сопровождается ростом температуры стеклования от 11 до 19°C, что также указывает на увеличение упругости полимера, локализованного на подложке. Как следует из рис. 5б, соотношение дефекта модуля полимера в присутствии металла как наполнителя или подложки равно 2.9 : 1.0 соответственно, что подтверждает рост упругости в полимере в последнем случае.

С учетом наблюдаемого эффекта металлической поверхности на интенсивность α -процесса и дефект модуля в обоих случаях был проведен

расчет массового соотношения полимер–металл. В отличие от работы [25], в которой на 1 г полимера было использовано 0.01 г металлического наполнителя, оказалось, что при локализации полимера на подложке приходится 30 г металла, т.е. гораздо большее содержание металла может определять наибольшее снижение внутреннего трения на рис. 5а и дефекта модуля полимера на рис. 5б, коррелируя с ростом упругих свойств полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с привлечением динамического релаксационного метода изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер–металл, в которых формообразующей подсистемой служит металлическая подложка (латунь, алюминий, сталь, медь), а эластичный акриловый полимер – исследуемым компонентом.

На основании данных о поверхностной энергии металлических подложек и латексного пленкообразующего полимера показано влияние химической природы металла на спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости колебательного процесса, протекающего в области температуры стеклования полимера. Обнаружено снижение интенсивности пика диссипативных α -потерь, коррелирующей с подвижностью макроцепей, в большей степени в композите с участием медной подложки, скорее всего, вследствие ее наибольшей поверхностной активности.

Некоторый сдвиг максимума релаксационного α -процесса в положительную температурную область коррелирует со снижением интенсивности процесса α -релаксации, что может указывать на нарушение межмолекулярных связей и возникновение новых релаксационных структур при переходе к более высокой энергетической поверхности металла.

Интенсивность диссипативных C_r - и β -потерь, обнаруживаемых в широком температурном интервале и характеризующих подвижность полимерных сегментов (β) и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем (C_r), снижается при переходе от латунной к стальной подложке и не обнаруживается на медной подложке, что коррелирует с эффектом взаимодействия полимера с металлической поверхностью.

Диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на различных металлических подложках, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования исследуемых композитных систем. Дефект модуля, характеризующий неупругие свойства

полимерной системы, коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Значение дефекта модуля, оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей, снижается в ряду латунь—алюминий—сталь—медь, что указывает на влияние химической природы металлической поверхности на неупругость полимера и нарушение межмолекулярных связей в композите. Сопоставление влияния металлической поверхности на дефект модуля при наполнении (при 1 мас. % концентрации) и локализации полимера на подложке показывает рост упругости полимера благодаря гораздо большему содержанию металла в последнем случае.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, тема 008-2019-0010 “Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пиатти Дж.* Достижения в области композиционных материалов. Пер. М.Ю. Матвеева. М.: Металлургия, 1982. 304 с.
2. *Берлин А.А., Пахомова Л.К.* // Высокомолек. соед. 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. *Козлов Д.Ю.* Коррозионная защита. Екатеринбург: Изд. ИД Оригами, 2013. 343 с.
5. *Толмачев И.А., Петренко Н.А.* Пигменты и их применение в красках. М.: Пэйнт-Медиа, 2012. 105 с.
6. *Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А.* Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. 160 с.
7. *Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 198 с.
8. *Лахтин Ю.М.* Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Альянс, 2015. 424 с.
9. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
10. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* // Высокомолек. соед. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
11. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007. 545 с.
12. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Материаловедение. 2010. Т. 1. С. 29.
13. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Изв. РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299.
14. *Егоров С.Н.* // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2003. № 3. С. 132.
15. Поверхностная энергия разных материалов. Серия обучающих материалов об адгезии // Наука об адгезии. 3М., Россия. www.3mrossia.
16. *Олешко В.С., Пиговкин И.С.* // Интернет-журнал “Науковедение”. 2016. 8 (3). (май-июнь). <http://naukovedenie.ru>
17. *Партенский М.Б.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 128. № 1. С. 69.
18. *Ferrante J., Smit J.R.* // Phys. Rev. 1972. В6 (3). P. 875.
19. *Кобелева Р.М., Гельчинский Б.Р., Ухов В.Ф.* // Физика металлов и материаловедение. 1978. Т. 48. № 1. С. 25.
20. *Вакилов А.Н., Потерин Р.В., Прудников В.В.* // Там же. 1995. Т. 79. № 4. С. 13.
21. *Елисеева В.И.* Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.
22. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Теор. основы хим. технологии. 2019. Т. 52. № 3. С. 246.
23. *Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55 (№ 6). С. 1093.
24. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А. и др.* // Там же. 2020. Т. 56. № 6. С. 625.
25. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Там же. 2020. Т. 56. № 5. С. 599.
26. *Кунин Л.Л.* Поверхностные явления в металлах. М., 1955.
27. *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М., 1978.
28. *Огородников В.В., Роговой Ю.И.* // Порошковая металлургия. 1976. № 1. С. 70.