

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541(64+24):539.199

ВЛИЯНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПОЛИАКРИЛАТАХ РАЗЛИЧНОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ

© 2023 г. Т. Р. Асламазова^{а,*}, В. А. Котенев^а, Н. Ю. Ломовская^а, В. А. Ломовской^а,
О. А. Хлебникова^а, А. Ю. Цивадзе^а

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

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

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 17.05.2022 г.

Принята к публикации 25.05.2022 г.

С применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии исследовано релаксационное поведение эластичных полимеров алкил(мет)акрилатов, локализованных на металлических подложках, до и после УФ-облучения при различной продолжительности. Анализ основан на сопоставлении интенсивности локальных диссипативных процессов релаксации, протекающих в необлученном и облученном полимере, его температуры стеклования и упругих свойств.

Ключевые слова: поверхность, металл, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, УФ-облучение

DOI: 10.31857/S0044453722120032, EDN: BARCYN

Воздействие облучений различной интенсивности на полимер снижает срок службы полимерных изделий вследствие разрушения его межатомных связей под воздействием лучей соответствующего спектра, что проявляется в ухудшении механических свойств и прочности, повышении хрупкости [1–3].

В случае радиационного облучения разрушение полимеров обусловлено в основном химическими реакциями образовавшихся свободных радикалов с кислородом воздуха. Радиационная стойкость полимерных диэлектриков, как правило, ограничивается их механическими свойствами, так как они становятся хрупкими и теряют способность нести механические нагрузки после доз, которые не вызывают существенные изменения электрических свойств [4, 5].

В работах [4, 5] была изучена радиационная стойкость алкил(мет)акриловых полимеров на основе анализа диссипативных процессов релаксации, протекающих в полимерах до и после гамма-облучения в широком интервале температур, с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС). Эффект гамма-излучения был изучен при суммарной дозе 5×10^7 кГр, которая позволяет уловить изменение релаксационной структуры полимера, коррелирующей с его физико-механическими свойствами.

На основании того, что неупругость эластомеров является следствием их мономерного состава и определяет интенсивность пиков процессов α -релаксации, и соответственно их релаксационное поведение, было установлено разрушение релаксационной структуры макромолекул под воздействием облучения, сопровождающееся ростом интенсивности максимумов диссипативных потерь процесса α -релаксации и ростом температуры стеклования вследствие увеличения молекулярной массы полимера в результате рекомбинации макрорадикалов.

Ранее нами было установлено, что общая реакция исследуемых эластомерных систем на внешнее динамическое воздействие в режиме свободных затухающих колебаний, возбуждаемых в этих системах, имеет ряд локальных областей неупругости, наблюдаемых в различных температурных интервалах спектров внутреннего трения и температурных зависимостях частоты. Молекулярной характеристикой каждого процесса релаксационной неупругости является локальная подвижность в структуре всей полимерной системы, определенной структурно-кинетической единицы. Интенсивность процесса локальной неупругости определяется величиной дефекта модуля сдвига и имеет максимальную величину для процессов сегментальной подвижности цепей макромолекул эластомера.

Деструкция полимерного материала под действием УФ-света меньшей интенсивности по

сравнению с радиационным излучением проявляется в исчезновении цвета, потускнении поверхности, растрескивании, а иногда и полном разрушении самого изделия. К полимерам, чувствительным к УФ-облучению, относятся термопластики, в т.ч. полиметилметакрилат, который является одним из компонентов алкил(мет)акриловых полимеров, изделия из которых широко используются в повседневной жизни человека. Поглощение УФ приводит к разрушению полимерной цепи и потере прочности в ряде точек структуры.

В работе [6] при исследованиях композитной системы, состоящей из высокоэластичного сополимерного акрилата и металлической подложки, было показано неблагоприятное УФ-воздействие на высокоэластичный сополимерный акрилат как следствие старения в результате деструкции макроцепей, обнаруживаемое визуально в виде трещин, повышения хрупкости и отслоения от подложки, на которой он локализован. На основании этого был сделан вывод, что его эластичность недостаточна для преодоления разрушения и отслаивания от подложки при использованной дозе УФ-воздействия даже при его медленной вытяжке.

При этом при УФ-облучении было обнаружено незначительное увеличение эластичности полимера, оцениваемое по спектрам внутреннего трения и температурно-частотным зависимостям колебательного процесса с привлечением динамической релаксационной спектроскопии на основании температурно-частотных зависимостей колебательного процесса. Была сделана попытка объяснить это нарушением межмолекулярных связей. Однако при этом было установлено одновременно с увеличением эластичности повышение жесткости облученного полимера, что связывалось с деструкцией макроцепей и образованием поперечных связей.

Считается, что нежелательные эффекты от воздействия УФ-излучения редко проникают в структуру полимера глубже 0.5 мм. Тем не менее, деградация материала на поверхности при наличии нагрузки может приводить к разрушению изделия в целом.

Кроме того, следует учитывать, что процесс светостарения полимеров под УФ-воздействием обусловлен наличием в их составе различных загрязнений, служащих рецепторами, приводящими к деградации полимерного материала. Причем для начала процесса деградации требуются ничтожные доли загрязнителей. В присутствии кислорода свободные радикалы формируют гидроперекись кислорода, которая ломает двойные связи в молекулярной цепочке, что делает материал хрупким.

Эксперименты по воссозданию условий воздействия УФ-излучения, повышенной влажности и температуры нужны для того, чтобы сделать выводы о необходимости внесения изменений в химический состав полимеров и полимерных композиций с целью повышения их устойчивости. Добавление специальных адсорбентов позволяет активизировать защитный слой за счет поглощающей способности вещества. Устойчивость и прочность межатомных связей также можно повысить путем введения стабилизаторов.

В методиках исследования устойчивости полимеров к воздействию ультрафиолета оговариваются характеристики светового потока, которым облучают образец. Эти характеристики должны быть приближены к характеристикам солнечного светового потока, под воздействием которого могут находиться исследуемые изделия в ходе своей эксплуатации. Важно при этом учитывать интенсивность и длительность процесса; влажностные показатели; соответствующие эксплуатационным условиям; цикличность или непрерывность воздействия и пр.

В данной работе проводилось исследование ультрафиолетового воздействия различной продолжительности (интенсивность которого составляет от ~3–130 эВ на фотон [1–3, 7]) на физико-механические характеристики акриловых полимерных материалов, анализ которых проводится с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии с учетом изменения неупругости и температуры стеклования полимеров различной эластичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были привлечены композитные системы, в состав которых входят:

1) пленкообразующие латексные акрилатные полимеры с температурой стеклования ($T_{ст}$) 5 и 10°C, далее именуемые АК1 и АК2 соответственно (Концентрация латексов, измеренная гравиметрически, составляла соответственно 30 и 45%. Поверхностное натяжение латексных полимеров АК1 и АК2, измеренное с привлечением метода отрыва кольца, равно 27 и 35 дин/см² соответственно [8]);

2) металлические подложки (фольги) разного кристаллографического строения, но одинаковых геометрических размеров:

- латунная – (ГОСТ 2208-2007) сплав Л63, представляющего собой сплав меди с цинком с содержанием 34.22–37.55%, Zn 62–65% Cu и прочие примеси, количество которых не выходит за рамки ~0.5%;

- алюминиевая – (ГОСТ 4784-74) сплав алюминия АД1, содержащий 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%;

- медная – (ГОСТ 5638-75) сплав М1, содержащий 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.

Поверхностная энергия медной, латунной и алюминиевой подложек составляет 1103, 840 и 800 дин/см² [9–16].

Подготовку поверхности фольг проводили в этиловом спирте в течение 8 часов при комнатной температуре с последующей сушкой до постоянного веса.

Полимерные композиционные образцы готовили нанесением латексного полимера на металлическую подложку с последующим высушиванием до постоянного веса. Толщина полимерного слоя на подложке составляла ~0.01 мм.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимались в температурном интервале от –100 до +100°С с применением метода ДМРС [17–21], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композитном полимере при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [17].

Размер образцов, использованных при снятии спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей, равен $6 \times 0.5 \text{ см}^2$, что соответствует площади контакта металл-полимер 3 см^2 .

Оценка диссипативных потерь на спектрах $\lambda = f(T)$ и температурно-частотных зависимостей металлических подложек, проведенная в работе [6], показала, что их неупругие свойства имеют очень незначительную интенсивность гистерезисного механизма внутреннего трения гораздо ниже, чем локальные диссипативные процессы в эластомерах, в областях температур, где проводятся исследования. Это позволяет провести исследования локальных процессов неупругости в эластомерах практически без учета влияния металлической подложки композита.

УФ-облучение исследуемых полимеров осуществляли с применением ртутно-кварцевой лампы высокого давления ПРК-4, работающей при длине волны 254 нм.

Интенсивность падающего излучения лампы на 1 см^2 на расстоянии 10 см была измерена с применением лазерного измерителя фирмы Ophir (3A-RoHS, Израиль) и составила 48.15 мВт/см².

Измерение температуры образцов в зоне ультрафиолетовой лампы проводили с применением

Таблица 1. Температура поверхности металлов в зоне УФ-лампы

τ, ч	АК2 на Al	Алюминий	Латунь	Медь
0	23	22	24	24
1	33	34	34	34
2	36	34	34	34
5	39	34	34	34

Обозначения: τ – время.

инфракрасного бесконтактного пирометра Condrol IR-T1 (–50–300°С) с учетом их коэффициентов излучения. Коэффициент излучения алюминия, латуни и меди составляет 0.04, 0.61, 0.76 соответственно. Для каучука, близкого по механическим характеристикам к высокоэластичному полиакрилатному латексному материалу, коэффициент излучения составляет 0.89, т.е. медь и полимер ближе всего к излучению черного тела, излучательный показатель которого близок к единице (0.95).

В табл. 1 представлена температура поверхности алюминия, латуни и меди, а также композита АК2-алюминий, находящихся в зоне ультрафиолетовой лампы, во временном интервале 5 ч, использованном при УФ-облучении полимерных образцов, которая свидетельствует о достижении температуры металлической поверхности 33° и выше в течение 1 ч.

Длительность первой стадии облучения исследуемых композитных полимеров составляла 30 ч, а второй стадии – 60 ч.

С учетом электромагнитного спектра УФ-излучения и деления на подгруппы стандарт ISO по определению солнечного излучения (ISO-DIS-21348) относит выбранные условия УФ-воздействия к умеренному климату, именуемому как Ультрафиолет-С, коротковолновой (для которого длина волны 280–100 нм; частота 1.07–3 ПГц; количество энергии на фотон 4.43–12.4 эВ [1–3]).

С учетом площади исследуемых образцов полимера 3 см^2 и длительности облучения 30 и 60 ч доза УФ-излучения, падающего на образец, составила 144.45 и 288.90 мВт, а энергия воздействия за все время облучения 26 и 52 кДж соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер–металл, в которых формообразующей подсистемой является металлическая подложка, имеющая в заданном интервале температур гистерезисный механизм внутреннего трения, а высокоэластичный полимер – исследуемый полимерный компонент, имеющий

диссипативные локальные процессы только релаксационной природы, изучено с привлечением метода ДМРС [17–20].

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 которого характеризуется малой толщиной, повышенной чувствительностью к УФ-воздействию и высокой липкостью, возможно только в том случае, когда исследуемая система содержит агрегатную формообразующую несущую подсистему, у которой упругие характеристики проявляются в максимально широком температурном интервале, превышающем соответствующие температурные интервалы для модифицирующих структурно-кинетических подсистем [21–23]. Кроме того, надо 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, что было показано ранее в работе [6].

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 и механического состояния в равновесное состояние. 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 является диссипативным процессом, 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.

В качестве металлической поверхности использовали медную, латунную и алюминиевую фольги. Перед тем, как перейти к обсуждению релаксационного поведения эластомера, локализо-

ванного на этих подложках, следует еще раз подчеркнуть, что поверхностная энергия используемых металлов, увеличиваясь в ряду алюминий–латунь–медь [9–16], гораздо выше поверхностного натяжения исследованных латексных акриловых полимеров, на основе чего можно сделать вывод о преимущественном взаимодействии последних с медной поверхностью.

В процессе высыхания латекса и пленкообразования на металлической поверхности происходит освоение ее свободных зон, что сопровождается снижением свободной поверхностной энергии [7, 8]. Процесс адсорбции термодинамически неминуемое явление, так как вследствие адсорбции происходит снижение уровня поверхностной энергии металла. Поверхностно-активные элементы полимерного материала стремятся покрыть все свободные элементы поверхности металла, внедряясь во все ее дефекты.

Благодаря высокой поверхностной энергии [9–21] металлы хорошо контактируют с жидкостями и легко смачиваются: капля воды полностью растекается по их поверхности, что обеспечивает хорошую адгезию к ним различных материалов с низкой σ , к которым относятся латексные полиакрилаты. С учетом соотношения значений поверхностной энергии σ металла и исследованных латексных дисперсий при их нанесении на поверхность металлических подложек достигается их хорошее смачивание и адгезия полимера в большей степени в случае меди.

Увеличение поверхностной энергии металла в ряду алюминий–медь, коррелирует с ростом смачиваемости поверхности водно-полимерной дисперсией и повышением адгезии пленкообразующего полимера.

На рис. 1 представлены спектры внутреннего трения и температурная зависимость частоты колебательного процесса в композитах полимер АК2–металлическая подложка (медь, латунь и алюминий) в области температуры стеклования до и после ультрафиолетового воздействия различной продолжительности.

Как следует из спектров внутреннего трения на рис. 1 (а, в, д), пики диссипативных потерь, наблюдаемые в различных температурных областях, отражают локальную подвижность определенных структурно-кинетических единиц полимерной подсистемы, локализованной на металлической подложке, в переходном процессе от неравновесного термодинамического и механического состояния в равновесное состояние. Анализ изменения интенсивности пика диссипативных потерь сегментальной подвижности в цепях макромолекул эластомера (α -релаксации) в области температуры стеклования спектра внутреннего трения актуален, так как это соответствует ло-

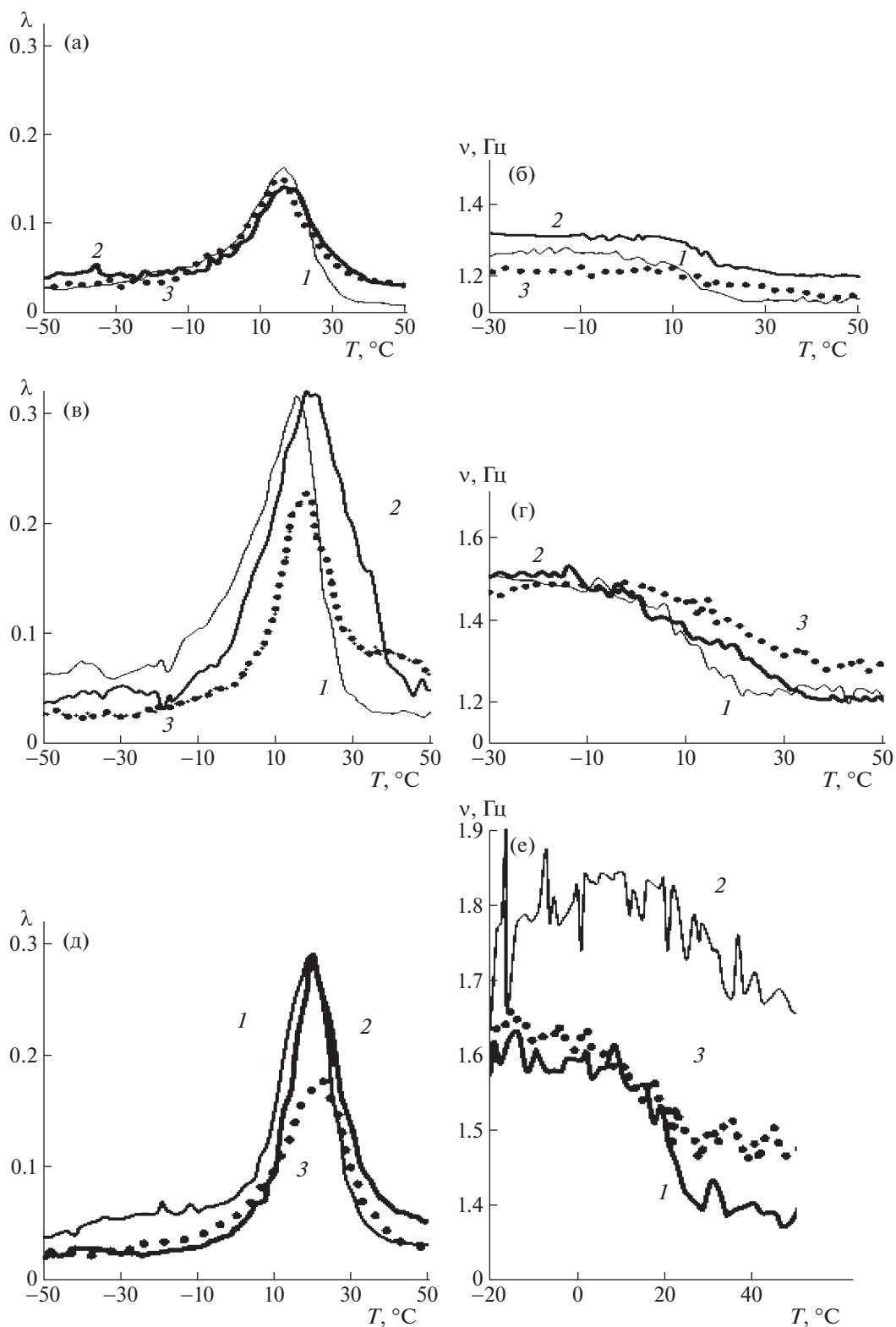


Рис. 1. Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости для полимера АК2, локализованного на металлических подложках: медь (а, б), латунь (в, г), алюминий (д, е). Спектры (а, в, д). Продолжительность облучения: 0 (1), 30 (2), 60 ч (3).

кальной подвижности основных структурно-кинетических единиц полимерной подсистемы.

Видно, что спектры внутреннего трения дают более четкое представление о протекании диссипативных процессов до и после облучения. Интенсивность пиков α -потерь, ответственных за структурную подвижность сегментов макроцепей полимера АК2, локализованного на различных металлических подложках, практически не изменяется после 30-часового воздействия ультрафиолета, свидетельствуя о недостаточности мощности УФ-облучения для нарушения релаксационной структуры. Однако дальнейшее увеличение продолжительности УФ-воздействия до 60 ч, соответствующей росту мощности облучения, приводит к осязаемому снижению интенсивности пиков диссипативных потерь в композитах с участием латунной и алюминиевой подложек, коррелируя с понижением релаксационной подвижности макроцепей вследствие рекомбинации образующихся при деструкции макрорадикалов. Этот эффект не обнаружен в случае медной подложки и связан, скорее всего, с поверхностными явлениями в системе латексный полимер–медь.

Кроме α -пика, на спектрах в области отрицательных температур наблюдаются локальные диссипативные процессы гораздо меньшей интенсивности ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{\text{ср}_{\max}}$), ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{\beta_{\max}}$), характеризующие подвижность полимерных сегментов (β) и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем (C_r). В связи с их крайне малой интенсивностью эти процессы не обсуждаются в данной статье.

Возможность сшивания макроцепей полимера при ультрафиолетовом воздействии подтверждается визуально ростом жесткости полимерного покрытия: появлением трещин и отслоением от подложки, на которой он локализован.

Для подтверждения этого факта на рис. 1 (б, г, е) представлены температурно-частотные зависимости, полученные для исследованных полимерных композитов.

Как показано в работах [6, 22], с повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу α -релаксации, имеет место резкое снижение модуля сдвига, указывающее на существенное изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Удельная величина ΔG , отнесенная к некоторому температурному отрезку зависимости, пропорциональна соотношению $(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1) = \Delta v/\Delta T$, где v_1, v_2 – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при тем-

пературах T_1 и T_2 . Значения ΔG рассчитывали с учетом температурного интервала 40° .

Величина дефекта модуля ΔG позволяет характеризовать неупругие свойства системы: изменение соотношения упругих и неупругих характеристик системы в данном температурно-частотном интервале исследований. При меньших значениях ΔG полимерная система характеризуется большими упругими свойствами, соответствуя уменьшению диссипативных потерь на спектре внутреннего трения.

На рис. 2 представлены спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости полимера АК1 (большей эластичности по сравнению с АК2), локализованного на исследованных подложках, до и после УФ-облучения различной продолжительности.

Как следует из сравнения рис. 1 и 2, интенсивность пиков диссипативных α -потерь в АК1 гораздо ниже, чем в АК2, что соответствует снижению релаксационной подвижности макроцепей в композитах с участием более гидрофильного латексного полимера АК1, характеризующегося его большей адгезией к металлической поверхности. Интенсивность пиков АК1 зависит от поверхностной энергии исследуемых металлов (σ), снижаясь в ряду алюминий–латунь–медь.

Наименьшая интенсивность максимумов диссипативных процессов наблюдается в полимере АК1 после их 60-часового УФ-воздействия. Получить спектр внутреннего трения и температурно-частотную зависимость при его локализации на медной подложке не представлялось возможным из-за потери сплошности пленки после этого воздействия.

Значение дефекта модуля ΔG , оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей для полимера АК1, также меняется в ряду алюминий–латунь–медь, подтверждая влияние химической природы металлической поверхности на неупругость вследствие нарушения межмолекулярных связей в композите.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные о температуре T_{\max} , соответствующей максимальному значению интенсивности λ_{\max} на спектрах внутреннего трения, а также – о значении дефекта модуля обоих полимеров (ΔG), рассчитанного по отрезку, отсекаемому касательными к кривым температурных зависимостей частоты колебательного процесса рис. 1 и 2, с учетом 40° температурного интервала.

Следует отметить, что характеристика температуры стеклования полимера по значению T_{\max} , соответствующему максимальному значению интенсивности диссипативного процесса α -релаксации (λ_{\max}) на спектрах внутреннего трения, представляется более корректной по сравнению с

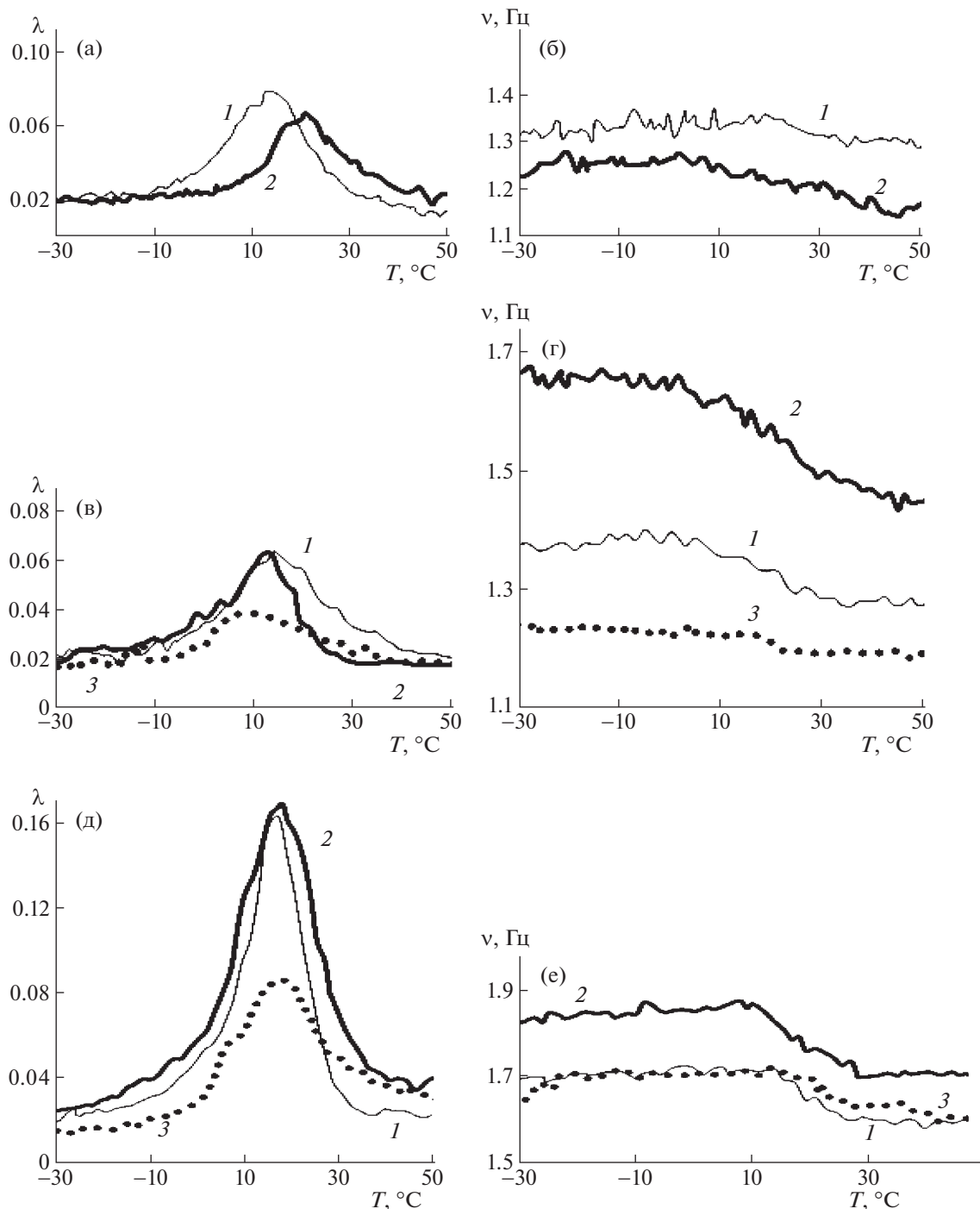


Рис. 2. Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости для полимера АК1, локализованного на металлических подложках: меди (а, б), латуни (в, г) и алюминии (д, е). Спектры (а, в, д). Продолжительность облучения: 0 (1), 30 (2), 60 ч (3).

ее оценкой из данных температурно-частотной зависимости, проведенной в работе [6], где за величину $T_{ст}$ полимера принималось значение T_{max} , соответствующее температуре на середине произвольно выбранного температурного отрезка, использованного при расчете относительного зна-

чения дефекта модуля. Понятно, что такой подход к оценке температуры стеклования недостаточно корректен и далек от ее реального значения. Кроме того, следует отметить, что оценка температуры стеклования высокоэластичного полимера АК1 по спектрам внутреннего

Таблица 2. Температура стеклования и дефект модуля исследованных полимеров до и после УФ-воздействия различной продолжительности

Полимер	Подложка	σ , дин/см ² [9–20]	τ , ч	T_{\max} , °C	$\Delta G \times 10^3$
АК2	медь	1103	0	14.9	3.5
			30	16.8	3.0
			60	17.9	1.3
	латунь	840	0	18.9	6.5
			30	19.6	6.7
			60	20.1	4.0
алюми- ний	800	0	19.4	4.7	
		30	20.3	3.7	
		60	23.5	3.0	
АК1	медь	1103	0	14.5	1.0
			30	17.3	2.2
	латунь	840	0	11.7	2.3
			30	13.6	3.5
		60	14.7	1.0	3.5
алюми- ний	800	0	15.5	3.5	
		30	18.1	3.8	
			60	20.5	2.0

Обозначения: τ – время облучения.

трения также затруднена из-за малой интенсивности максимумов диссипативных потерь α -релаксации, а также из-за близких значений дефекта модуля.

Из табл. 2 следует влияние продолжительности облучения и химической природы металла на температуру T_{\max} , соответствующую максимальному значению интенсивности λ_{\max} на спектрах внутреннего трения, а также на значение дефекта модуля обоих полимеров (ΔG).

Значение температуры стеклования полимеров, соответствующая температуре T_{\max} на спектрах внутреннего трения, увеличивается при их облучении, что указывает на возможность нарушения релаксационной структуры уже после 30-часового облучения вследствие рекомбинации образующихся при деструкции макрорадикалов. Однако это воздействие очевидно недостаточно для изменения диссипативной подвижности на спектрах внутреннего трения. Эффект снижения интенсивности максимумов, подтверждающий сшивание макроцепей, обнаруживается лишь при 60-часовом воздействии.

Рост температуры стеклования, принятой соответствующей максимуму диссипативных потерь λ_{\max} , коррелирует с ростом упругости (снижением дефекта модуля ΔG) полимеров, в боль-

шей степени при 60-часовом воздействии ультрафиолета.

Из табл.2 также видно, что значение температуры стеклования более эластичного полимера АК1, эластичность которого достигается варьированием его сомономерного состава, гораздо ниже, чем $T_{\text{ст}}$ АК2, при любой использованной продолжительности УФ-облучения.

Некоторое увеличение дефекта модуля высокоэластичного АК1 при 30-часовом УФ-воздействии можно связать с действием конкурирующих факторов. С одной стороны, в зоне ультрафиолетовой лампы имеет место повышение температуры выше 30°C в зависимости от химической природы металлической подложки (см. табл. 1), обусловленное коэффициентами излучения использованных металлов. С позиции рассмотрения термомеханических свойств высокоэластичного полимера увеличение температуры способствует росту скорости релаксационных процессов, а также полной коалесценции латексных частиц. С другой стороны, рост интенсивности процессов α -релаксации может тормозиться вследствие рекомбинации макрорадикалов, образующихся при деструкции полимера.

В случае полимера АК2, менее эластичного по сравнению с АК1, дефект модуля практически не изменяется при 30-часовом воздействии на медной и латунной подложках вследствие компенсации обоих конкурирующих факторов.

Как видно из фотографий полимерных пленок на рис. 3, увеличение температуры стеклования $T_{\text{ст}}$ и рост упругости обоих полимеров, локализованных на металлических подложках, коррелирует с ростом жесткости полимера при УФ-воздействии вследствие деструкции полимера.

Деструкция полимера настолько возрастает при 60-часовом облучении, что не позволяет провести релаксационное исследование спектра внутреннего трения и температурно-частотной зависимости колебательного процесса АК1, локализованного на медной подложке, из-за роста внутреннего напряжения в системе, проявляющегося в нарушении сплошности и растрескивании полимерной пленки на металлической фольге.

На основании на значений внутреннего трения λ_{\max} и соответствующей температуры T_{\max} проведен теоретический расчет энергии активации релаксационных процессов в исследованных полимерах до и после УФ-облучения различной продолжительности согласно феноменологическим представлениям модели стандартного линейного тела и температурно-частотного соотношения Деборы для каждого максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения [22–24].

В табл. 3 представлены физико-химические и физико-механические характеристики диссипа-

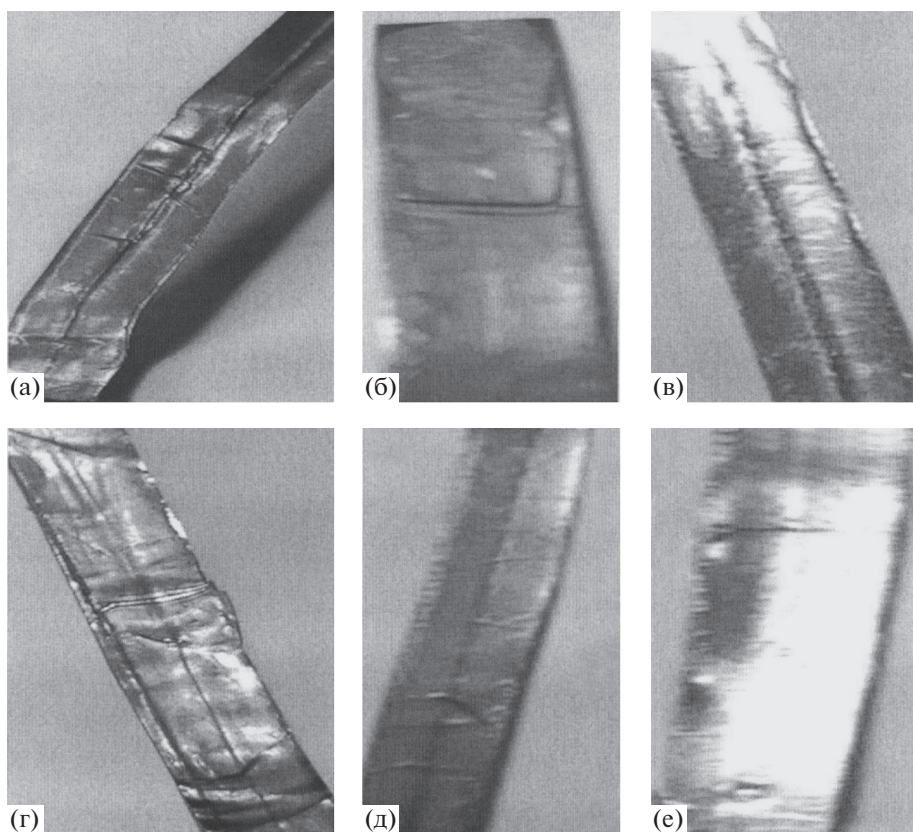


Рис. 3. Фотографии полимерных пленок АК2 (а, б, в) и АК1 (г, д, е), локализованных на медной (а, г), латунной (б, д) и алюминиевой (в, е) подложках, после 60-часового УФ-воздействия.

тивных процессов α -релаксации, протекающих в АК1 и АК2, локализованных на исследованных подложках.

На основании характеристик, приведенных в таблице, был произведен расчет энергии активации этих диссипативных процессов (λ_{\max} , и T_{\max}), основанный на следующих соображениях.

Для рассматриваемого случая диссипативных процессов релаксации должно выполняться соотношение:

$$\omega\tau = 1, \quad (1)$$

где τ – время релаксации в максимуме диссипативных потерь (то есть - при значениях λ_{\max} для всех процессов), с; ω – циклическая частота, с^{-1} .

Время релаксации рассчитывается по уравнению Аррениуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/RT), \quad (2)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный коэффициент, U – энергия активации, кДж/моль.

Из соотношений (1) и (2) следует соотношение:

$$\omega\tau_0 \exp(U/RT) = 1, \quad (3)$$

преобразование которого приводит к соотношению расчета энергии активации:

$$U = RT \ln(1/\omega\tau_0). \quad (4)$$

Учитывая связь коэффициента τ_0 и частоты колебательного процесса кинетического элемента на дне потенциальной ямы:

$$\tau_0 = 1/\nu \quad (5)$$

и температурную зависимость энергии колебаний:

$$h\nu = kT, \quad (6)$$

где h – постоянная Планка (Дж/с), k – постоянная Больцмана (Дж/К)

С учетом значения τ_0 , равного 5×10^{-12} с, получаем окончательную форму для расчета энергии активации процессов, имеющих релаксационную природу (α , β):

$$U = RT \ln(kT/h\nu). \quad (7)$$

Как следует из табл. 2, значение энергии активации процессов α -релаксации, которые обнаруживаются на спектрах внутреннего трения полимеров различной эластичности, коррелируют с температурным положением максимумов диссипативных потерь. Дефект модуля коррелирует с

Таблица 3. Физико-химические и механические характеристики диссипативных процессов, протекающих в полимерах АК1 и АК2

Полимер	Подложка	Процесс	λ_{\max}	T_{\max} , К	U , кДж/моль
АК2	медь	$\alpha_{\max 0}$	0.16	287.9	66.02
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.14	289.8	66.46
		$УФ\alpha_{\max 60}$	0.15	290.9	66.71
	латунь	$\alpha_{\max 0}$	0.31	291.9	66.94
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.31	292.6	67.10
		$УФ\alpha_{\max 60}$	0.22	293.1	67.21
	алюминий	$\alpha_{\max 0}$	0.29	292.4	67.06
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.29	293.3	67.26
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.18	295.4	67.74
АК1	латунь	$\alpha_{\max 0}$	0.06	284.7	65.29
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.06	286.6	65.73
		$УФ\alpha_{\max 60}$	0.04	287.7	65.98
	алюминий	$\alpha_{\max 0}$	0.17	288.5	66.16
		$УФ\alpha_{\max 30}$	0.17	291.1	66.76
		$УФ\alpha_{\max 60}$	0.08	293.5	67.31

интенсивностью диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения (табл. 2 и 3).

Энергия активации релаксационных α -процессов в АК1и АК2 в составе композитов с участием металлических подложек характеризуется наименьшим значением в случае меди, указывая на ее корреляцию с упругостью полимера и поверхностной активностью металла.

Интенсивность максимумов диссипативных α -потерь в исследованных полимерах, локализованных на различных металлических подложках, практически не изменяется после 30-часового воздействия ультрафиолета, свидетельствуя о недостаточности мощности УФ-облучения для нарушения релаксационной структуры, с одной стороны, а с другой, превалирующим эффектом повышения температуры, не достаточным для изменения морфологии латексных пленок. Однако дальнейшее увеличение УФ-воздействия до 60 ч вызывает ощутимое снижение интенсивности, свидетельствуя о нарушении релаксационной структуры, сопровождающееся ее перестройкой в результате рекомбинации макрорадикалов. Отсутствие этого эффекта в случае АК2 на медной подложке объясняется поверхностными явлениями в системе латексный полимер—медь.

Значение дефекта модуля полимеров, локализованных на металлических подложках, снижается после 60-часового УФ-воздействия, свидетельствуя об уменьшении эластичности и росте жесткости системы. Визуальный анализ исследованных образцов полимерного композита подтверждает рост жесткости, проявляю-

щегося в появлении трещин и отслоении полимерной системы от подложки.

Таким образом, с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер—металл, в которых формообразующей подсистемой является металлическая подложка (алюминий, латунь и медь), а эластичные акриловые полимеры — исследуемым компонентом.

Основываясь на данных о поверхностной энергии металлических подложек и поверхностного натяжения латексных пленкообразующих акрилатных полимеров, показано влияние химической природы металла на спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости колебательных процессов, протекающих в области температуры стеклования полимера.

Обнаружено снижение интенсивности пиков диссипативных α -потерь, соответствующее подвижности макроцепей, в большей степени в композитах с участием медной подложки вследствие наибольшей поверхностной активности меди.

Обнаруживаемый после 60-часового УФ-воздействия сдвиг максимумов релаксационного α -процесса в положительную температурную область коррелирует со снижением интенсивности процесса α -релаксации и может указывать на нарушение межмолекулярных связей и возникновение новых релаксационных структур при переходе к более энергетически высокой поверхности металла.

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 спектрах внутреннего трения. Значение дефекта модуля, оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей, снижается в ряду алюминий-медь, что подтверждает влияние химической природы поверхности металла, проявляющееся в росте упругости полимера в составе композита.

Установлено, что УФ-воздействие и увеличение его продолжительности вызывает рост жесткости и упругости полимера в составе композита, проявляясь в снижении интенсивности диссипативных процессов α -релаксации и дефекта модуля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, в рамках Программы фундаментальных исследований по теме “Физико-химические проблемы создания эффективных нано- и супрамолекулярных систем” (регистрационный номер № 122011300052-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Архиреев В., Мукменева Н., Черезова Е.* Старение и стабилизация полимеров. Учебное пособие. Казань: Изд-во КНИТУ, 2012, 150 с.
2. *Zaikov G.E.* Aging of polymers, polymer blends and polymer composites. Nova Science Publishers. 2002. 278 с.
3. *Neiman M. B.* Aging and Stabilization of Polymers. Springer Science & Business Media. 2012. 374 с.
4. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Химия высоких энергий. 2019. Вып. 53 (5). С. 369.
5. *Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2020, Вып.56 (1). С. 83–88.
6. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. и др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. №10. С. 1520.
7. *Карасева С.Я., Саркисова В.С., Дружинина Ю.А.* Химические реакции полимеров. Самара, СГТУ. 2012, 65 с.
8. *Елисеева В.И.* Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.
9. *Кунин Л.Л.* Поверхностные явления в металлах. М. 1955.
10. *Миссол В.* Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М. 1978.
11. *Егоров С.Н.* // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки, 2003. № 3. С.132.
12. Поверхностная энергия разных материалов. Серия обучающих материалов об адгезии // Наука об адгезии. 3МРоссия. www.3mrossia.
13. *Олешко В.С., Пиговкин И.С.* // Интернет-журнал “Науковедение”. 2016. 8 (3). (май-июнь). <http://naukovedenie.ru>.
14. *Партенский М.Б.* // Успехи физ. наук. 1979. Вып. 128 (1). С. 69.
15. *Кобелева Р.М., Гельчинский Б.Р., Ухов В.Ф.* // Физика металлов и материаловедение. 1978. Вып. 48 (1). С. 25.
16. *Вакилов А. Н., Потерин Р. В., Прудников В. В.* // Там же. 1995. Вып. 79 (4). С. 13.
17. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Вып. 29 (1), С. 33.
18. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. 1994. Вып. 36 (9). С. 1529.
19. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007, 545 с.
20. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., и др.* // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
21. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Изв. РАН. 2011. Вып. 46 (2). С. 299.
22. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 2. С. 3.
23. *Ломовской В.А.* // Там же. 2007. № 3. С. 3.
24. *Ломовской В.А.* // Там же. 2007. № 4. С. 3.