

УДК 541.(64+24):539.199

## ЭФФЕКТ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭЛАСТОМЕРАХ

© 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>, А. Ю. Цивадзе<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 08.07.2020 г.

После доработки 10.07.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

С применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии установлены и сопоставлены области неупругости в латексных эластичных полимерах, не наполненных и наполненных порошками цинка и железа. На спектрах внутреннего трения полимеров обнаружено снижение интенсивности процесса  $\alpha$ -релаксации при наполнении полимеров и смещение пика интенсивности, соответствующего температуре стеклования, в положительную температурную область. В случае порошка железа обнаружен процесс  $\beta$ -релаксации, обусловленный сегментальной подвижностью макроцепей эластичного полимера. В случае высокоэластичного полимера процесс  $\beta$ -релаксации обнаруживается уже в ненаполненной системе и проявляется в наполненной системе, сдвигаясь в положительную температурную область. Спектры внутреннего трения коррелируют с характером температурно-частотных зависимостей, на основании которых установлены области неупругости, свидетельствуя о ее снижении при наполнении. Этот эффект является следствием нарушения межмолекулярных связей в полимере и образованием новых релаксационных структур в присутствии наполнителей. На спектрах при отрицательных температурах проявляются процессы  $\mu$ -релаксации, более выраженные в наполненных системах, которые являются следствием формирования различных форм льда при замораживании латексного полимера.

**Ключевые слова:** релаксация, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, неупругость, порошки железа и цинка

**DOI:** 10.31857/S0040357120060020

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка композиционных материалов с участием полимерных связующих и металлических наполнителей позволяет решать широкий спектр научно-технических задач [1–8].

С одной стороны, свойства полимерного связующего определяют технологические параметры процесса получения и эксплуатационные свойства композиции (плотность, удельная прочность, сопротивление усталостному разрушению и воздействию агрессивных сред) [1–3]. С другой, наполнители, равномерно распределенные в матрице, обладают прочностью, твердостью и модулем упругости и по этим показателям значительно превосходят матрицу, и тем самым способствуют повышению коррозионной стойкости, износостойкости композита [5–7].

Кроме того, применение металлических наполнителей в составе полимерных композитах перспективно, так как такие материалы могут эффективно противодействовать воздействию окру-

жающей среды на конструкционные материалы и обеспечить снижение экологической нагрузки на окружающую среду [4, 5]. Так, известно об использовании металлических порошков (таких как тонкий порошок металлического алюминия – алюминиевая пудра, пудра золотистая – бронзовый порошок и т.д. [6–8]) для наружной окраски металлических конструкций и для декоративной обработки поверхности,

Важным аспектом применения твердых наполнителей является возможность повышения прочности, температуры плавления, электропроводности и снижения степени набухания, расхода полимеров и себестоимости наполненных материалов.

При добавлении активного наполнителя активные центры взаимодействуют с макромолекулами и образуют различные типы связей: физические, водородные, химические. В результате этого взаимно ограничивается подвижность макромолекул, и образуются упорядоченные надмолекулярные структуры. Наибольший эффект упрочнения до-

стигается 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. Согласно статической теории распределения микротрещин прочность полимера должна возрастать с уменьшением его толщины.

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 введении наполнителя обусловлено силами адгезии и упрочнением самого полимера за счет уменьшения его толщины и ориентации макромолекул. В соответствии с представлением о том, что идеально наполненный полимер является системой тонких полимерных пленок, фиксированных между частицами наполнителя и удерживаемых силами адгезии прочность полимерной композиции должно повышаться с возрастанием числа и уменьшения размеров частиц наполнителя. Однако по мере увеличения дисперсности и количества наполнителя становится невозможным равномерное распределение сравнительно небольшого объема полимера по огромной поверхности наполнителя, и прочность начинает падать.

Для решения широкого спектра научно-технических задач и создания композиционных материалов с требуемыми эксплуатационными характеристиками требуется учитывать возможность придания полимерной матрице исключительно важных физико-химических свойств металлических наполнителей. В связи с предметом данного исследования следует отметить индивидуальные свойства порошков железа и цинка.

Так, перспектива использования высокодисперсного порошка железа в качестве наполнителя обусловлена его свойствами, такими как большая магнитная проницаемость и малая коэрцитивная сила, которые характеризуют железо как магнитомягкий металл благодаря способности быстро намагничиваться и быстро размагничиваться при снятии магнитного поля [8, 9].

Интерес к высокодисперсному железу обусловлен также возможностью его использования в качестве магнитодиэлектрика, для чего его частицы обрабатываются тонким слоем диэлектрика, обеспечивая высокое электросопротивление

и минимальные потери на вихревые токи и на перемагничивание.

Что касается цинкового порошка, то его использование в качестве наполнителя обусловлено противокоррозионным свойством цинка. Это используется при производстве красок, предназначенных для металлических поверхностей. Такие покрытия с использованием цинковой пыли повышают сопротивляемость металлических изделий механическим воздействиям, и предохраняют их от коррозии [10].

Большое количество цинкового наполнителя в композиционном составе повышает защитные свойства краски, однако снижает прочность покрытия, которое со временем начинает трескаться и отслаиваться. Для решения этой проблемы приходится снижать содержание наполнителя до 25 г на 100 г состава, а также добавлять в лакокрасочный материал (ЛКМ) вспомогательные вещества (различные органические смолы и жидкое стекло). Для улучшения полезных свойств в такие покрытия могут добавляться различные присадки в виде отвердителей, водных фосфатов, ингибиторов, силикатов и соли хромовой кислоты. Фактически цинковая краска представляет собой особый тип грунтовки, поскольку используется она для первичного покрытия металлических конструкций и изделий [10].

Кроме того, лакокрасочные материалы, в составе которых присутствует цинковый порошок, устойчивы к воздействию влаги, а также нефтепродуктов и органических растворителей. Цинковую краску можно наносить непосредственно на ржавчину, причем без предварительной обработки металла. Такая краска обладает высокой прочностью к истиранию и повышенной стойкостью к механическим воздействиям.

Приведенные выше свойства порошков железа и цинка определили направленность нашего исследования по модификации акриловых полимерных связующих.

При этом учитывалось также то, что полимерное связующее в таких композиционных составах должно отвечать ряду эксплуатационных механических и прочностных характеристик, обеспечивающих требуемое качество пленок и покрытий.

В качестве полимерного связующего в композиционных покрытиях широко используются эластичные полиакрилатные материалы, в частности, водоразбавляемые полимеры (латексы), промышленный ассортимент которых дает возможность использовать их для различных технологических применений в жизни и жизнедеятельности человека благодаря экологической безопасности и эксплуатационным характеристикам [11, 12].

Важным аспектом исследования и разработки новых композиционных материалов является ана-

лиз эффекта активного металлического наполнителя на физико-химические свойства латексного полимера, введение которого может изменить его пленкообразующую способность. В работах [13–17] рассматривается метод динамической механической релаксационной спектроскопии для исследования высокоэластичных свойств латексного полимера, в основе которого лежит анализ изменения его релаксационного поведения при введении наполнителя.

Так, в работах [18–20] проводится исследование изменения релаксационного поведения высокоэластичного полиакрилата при введении высокодисперсного порошка железа с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии [13–17]. При анализе спектров внутреннего трения и температурной зависимости частоты колебательного процесса показано изменение температуры стеклования и неупругости полимерного материала при наполнении порошком железа в зависимости от эластичности и функциональности полимера.

В данной работе с целью создания новых композиционных полимерных материалов исследован эффект металлических наполнителей (порошков железа и цинка) на физико-механические свойства акриловых эластомеров в сопоставлении с ненаполненным полимером. Исследование свойств основано на анализе диссипативных процессов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксации, протекающих в ненаполненных и наполненных полимерах при температурах от  $-150$  до  $+50^\circ\text{C}$  с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии [13–17]. Анализируется изменение интенсивности и положения максимума диссипативных потерь процесса  $\alpha$ -релаксации и проявление локальных диссипативных  $\beta$ - и  $\mu$ -процессов в эластомерах при введении металлического наполнителя. На основе анализа спектров внутреннего трения и температурной зависимости частоты колебательного процесса устанавливаются области неупругости композитных полимеров в сопоставлении с ненаполненными системами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были привлечены: (мет)акрилатные латексные полимеры и стирол-акрилатный латексный полимер, содержащий карбоксилсодержащую компоненту, с температурами стеклования ( $T_{\text{ст}}$ )  $5$ ,  $8$  и  $10^\circ\text{C}$  соответственно, далее именуемые как АК1, АК2 и ЭКО1. Концентрация латексов, измеренная гравиметрически, составила  $\sim 30$ ,  $45$  и  $50\%$  соответственно.

Значение рН латексов, измеренное с использованием рН-метра МР220 (Mettler Toledo), составило примерно  $7.5$ .

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 варьируется от  $10$  до  $100$  нм.

Высокодисперсный порошок железа фирмы Sigma-Aldrich с молекулярной массой  $55.85$  и размером частиц от  $0.1$  до  $3.8$  мкм, использованный в качестве наполнителя, вводился в латекс в концентрации  $1$  мас. %.

Мелкозернистый порошок цинка (пудра) фирмы ООО “Индустрия” марки ПЦ1 с размером частиц от  $0.1$  до  $8$  мкм вводился при концентрации  $1$  мас. %.

Пленки готовили отливом до и после наполнения полимерных дисперсий на тефлоновой подложке.

Электронные микрофотографии полимерных пленок АК1, АК2 и ЭКО1, наполненных металлическими порошками, получены с привлечением сканирующего электронного микроскопа Quanta650.

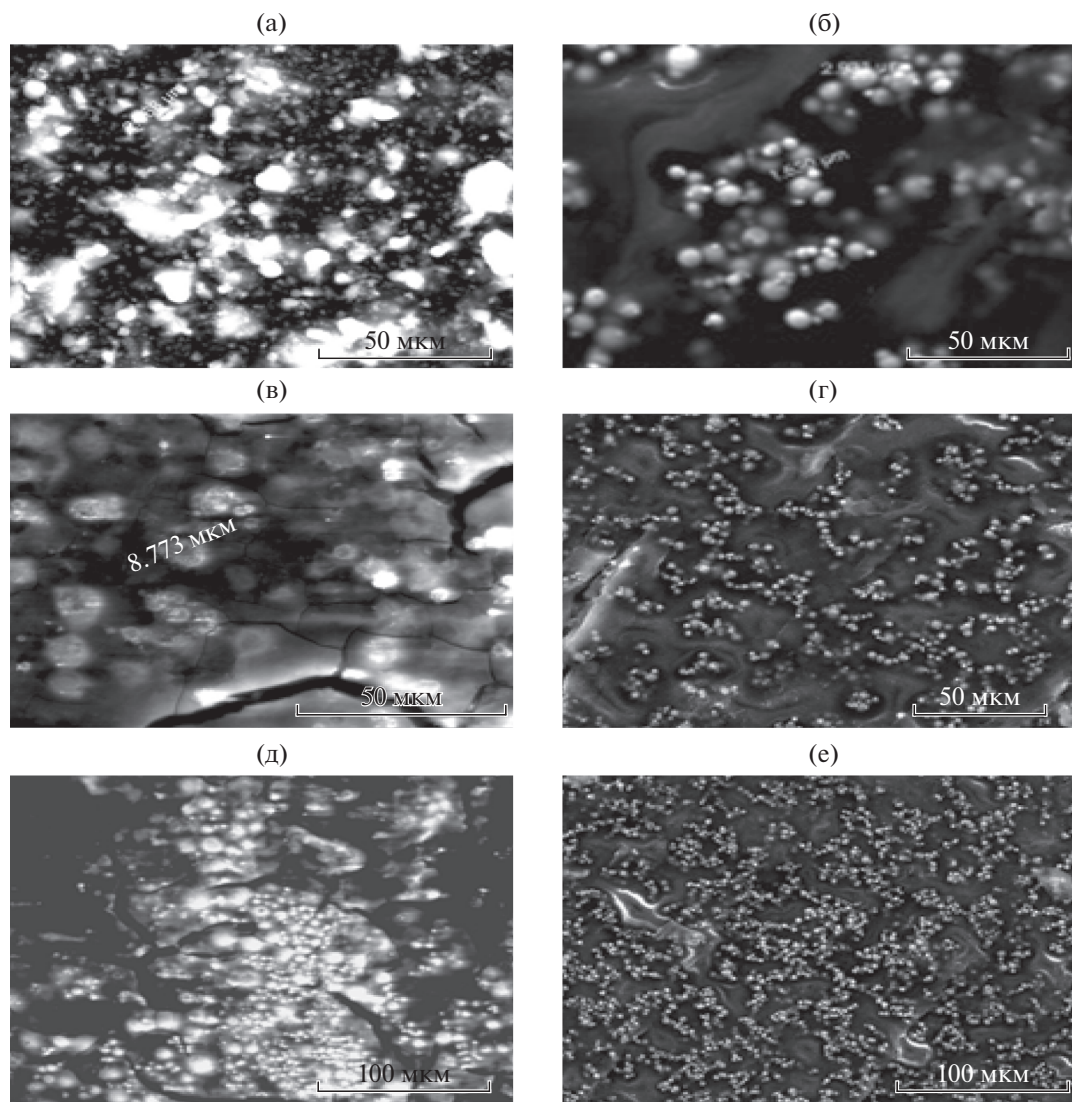
Спектры внутреннего трения и температурная зависимость частоты колебательного процесса получены с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии [13–17]. Оценка дефекта модуля проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от  $-150$  до  $+50^\circ\text{C}$  в режиме свободных затухающих крутильных колебаний.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед тем, как перейти к сопоставлению эффекта металлических порошков на спектр внутреннего трения и температурную зависимость частоты колебательного процесса в эластомерах, на рис. 1 представлены микрофотографии латексных пленок, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа при разном увеличении, позволяющим увидеть распределение наполнителя при масштабировании от  $2$  до  $100$  мкм. На микрофотографиях видно, что оба типа металлических наполнителей распределяются хаотично с локализацией в полимерной пленке как в виде отдельных частиц, так в виде их скопления.

Эффект металлических порошков изучен с учетом общих представлений о релаксационной структуре полимера.

Известно, что 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. Анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии, основанного на анали-



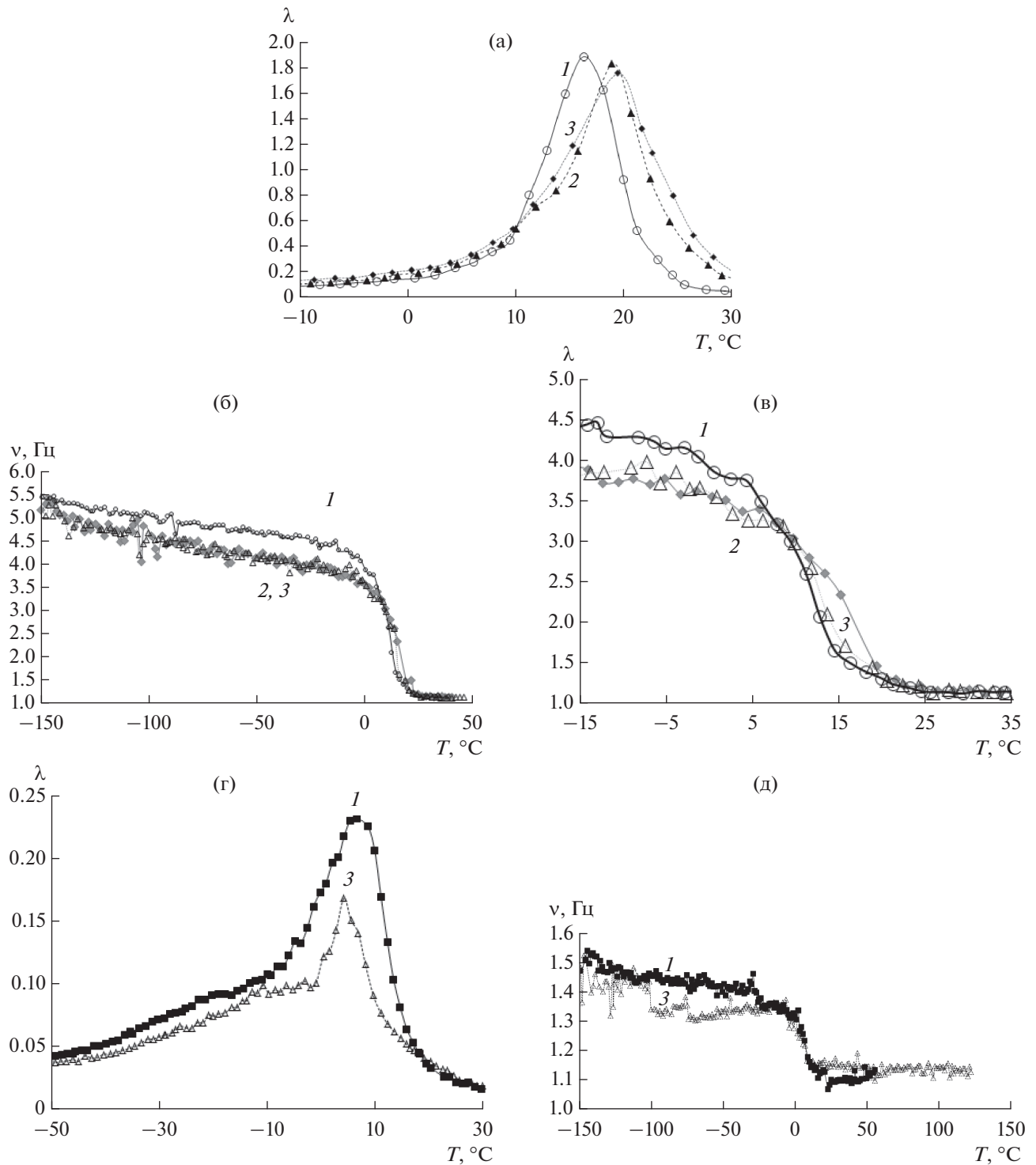
**Рис. 1.** Распределение частиц цинка (а, в, д) и железа (б, г, е) в полимерах АК1 (б), АК2 (г, е) и ЭКО1 (а, в, д). Масштаб, мкм: (а, б) – 20; (в, г) – 50; (д, е) – 100.

зе реакции элементов отдельных структурно-кинетических полимерных систем на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия [13, 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 активных к функциональным группам полимера ингредиентов композиционной системы может вызвать изменение конформации полимерных цепей.

На рис. 2 представлены спектры внутреннего трения в области температуры стеклования, а

также температурная зависимость частоты колебательного процесса в области температур от  $-150$  до  $+50^{\circ}\text{C}$  в полимере ЭКО1, не наполненном и наполненным порошками цинка и железа, в сопоставлении с этими зависимостями, полученными для высокоэластичного полимера АК1. Обнаруживаемые на спектрах внутреннего трения (рис. 2а, 2г) значения  $\lambda = f(T)$  эластомеров ЭКО1 и АК1, максимальное значение которых отличаются на порядок, позволяет ожидать различие в проявлении релаксационных процессов как в ненаполненных, так и в наполненных системах.

Из спектров внутреннего трения эластомеров (рис. 2а) следует, что интенсивность диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации снижается при наполнении обоими порошками. Это может явиться следствием нарушения межмолекулярных свя-



**Рис. 2.** Спектр внутреннего трения  $\lambda$  (а, г) и температурная зависимость частоты колебательного процесса  $\nu$  в полимерах (б, в, д), не наполненных (1) и наполненных порошками (2 – Zn, 3 – Fe).

зей в наполненных полимерах и образования новых релаксационных структур с участием поверхности металла и поверхностных групп полимера. Аналогичные данные были получены при изучении эффекта порошка железа на диссипа-

тивные процессы в высокоэластичном акриловом полимере АК1 (рис. 2г) [18–20].

На спектре внутреннего трения эластомера ЭКО1, наполненного порошком железа, можно обнаружить область проявления диссипативно-

го процесса  $\beta$ -релаксации, ответственного за подвижность звеньев макромолекул, в узком температурном интервале от 11 до 14°C. Проявление  $\beta$ -релаксации может быть связано со специфическим взаимодействием поверхности железа с функциональными группами полимера, а также с его высокодисперсностью.

Диссипативный процесс  $\beta$ -релаксации проявляется отчетливо и в большей степени на спектре внутреннего трения полимера АК1 (рис. 2г), как ненаполненного, так и наполненного порошком железа: в температурном интервале от -19 до -9°C для ненаполненного полимера и от -11 до -2°C для наполненного полимера. Такое проявление  $\beta$ -релаксации обусловлено природой высокоэластичного полимера, содержащего низкомолекулярную акриловую компоненту и в связи с этим способного проявлять большую подвижность звеньев макромолекул как в ненаполненном полимере, так и в случае специфического взаимодействия функциональных групп полимера с поверхностью металла.

Как следует из рис. 2а, в присутствии порошков наблюдается расширение области эластичности полимера в направлении положительных температур; при наполнении системы наблюдается смещение температуры стеклования от 16.3 до 19.4°C – в случае цинка и до 20.7°C – в случае железа. Увеличение температуры стеклования можно связать с возникновением новых релаксационных структур в наполненном материале в результате взаимодействия карбоксильных групп полимера и поверхностных групп окисной пленки металлических порошков [18–20].

Данные рис. 2г свидетельствуют о том, что в отличие от ЭКО1 в случае высокоэластичного полимера АК1 расширения области эластичности полимера при его наполнении не наблюдается, свидетельствуя об особенностях исследуемого эффекта в обоих случаях.

Можно отметить, что процесс  $\beta$ -релаксации сдвигается в положительную температурную область при наполнении эластомера АК1, также как это имеет место при проявлении  $\alpha$ -процесса в наполненной системе (рис. 2г).

Надо также отметить (рис. 2б, 2в, 2д), что диссипативный процесс внутреннего трения  $\alpha$ -релаксации в ненаполненных и наполненных полимерах имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига  $G$  для исследуемых систем.

Так как модуль сдвига системы  $G = \rho v^2$  ( $\rho$  – плотность полимерной системы), можно сопоставить величину модуля для ненаполненных (кривые 1) и наполненных систем (кривые 2, 3). С повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу  $\alpha$ -релаксации, имеет место резкое снижение мо-

дуля сдвига, указывающее на нарушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля  $\Delta G$ , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса [5–7], что в качестве примера представлено на рис. 2б.

Наличие дефекта модуля  $\Delta G$  проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля сдвига при повышении температуры исследуемой латексной системы. Величина дефекта модуля  $\Delta G$  позволяет характеризовать упругие свойства системы (изменение соотношения упругих и неупругих характеристик системы в данном температурно-частотном интервале исследований). При меньших значениях  $\Delta G$  полимерная система характеризуется более высокими упругими свойствами, соответствуя уменьшению диссипативных потерь на спектре внутреннего трения (рис. 2а, 2г). Как следует из рис. 2б, 2в, 2д, дефект модуля наполненных полимеров (кривые 2, 3) несколько ниже, чем ненаполненного полимера (кривые 1). Дальнейший рост температуры приводит к одинаковому значению модуля сдвига.

Температурно-частотные зависимости, представленные на рис. 2б, 2д, подтверждают возникновение молекулярных связей полимера с металлической поверхностью. Так, оцениваемый по величине спада кривых в области температуры стеклования, дефект модуля материала  $\Delta G$  [5–7], характеризующий степень неупругости полимера, свидетельствует о его снижении в присутствии наполнителя. Величина  $\Delta G$  пропорциональна соотношению  $(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1)$ , где  $v_1, v_2$  – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

Для более четкого отображения эффекта наполнителя на рис. 2в представлен фрагмент температурно-частотной зависимости в области температуры стеклования полимера ЭКО1 в масштабе, который позволяет оценить влияние обоих порошков (при концентрации 1 мас. %) на неупругость полимера в сопоставлении с ненаполненным полимером. С учетом экспериментальных данных о соотношении  $\Delta v/\Delta T$  можно обнаружить, что снижение дефекта модуля полимера  $\Delta G$  пропорционально в ряду: ненаполненный полимер – полимер с порошком цинка – полимер с порошком железа примерно в соотношении 0.45 : 0.31 : 0.19 соответственно. Для высокоэластичного полимера АК1 (рис. 2д) это соотношение меняется при наполнении порошком железа с 0.0105 до 0.0094, показывая существенную роль полимерной эластичности в проявлении эффекта поверхности металлического наполнителя на величину дефекта модуля.

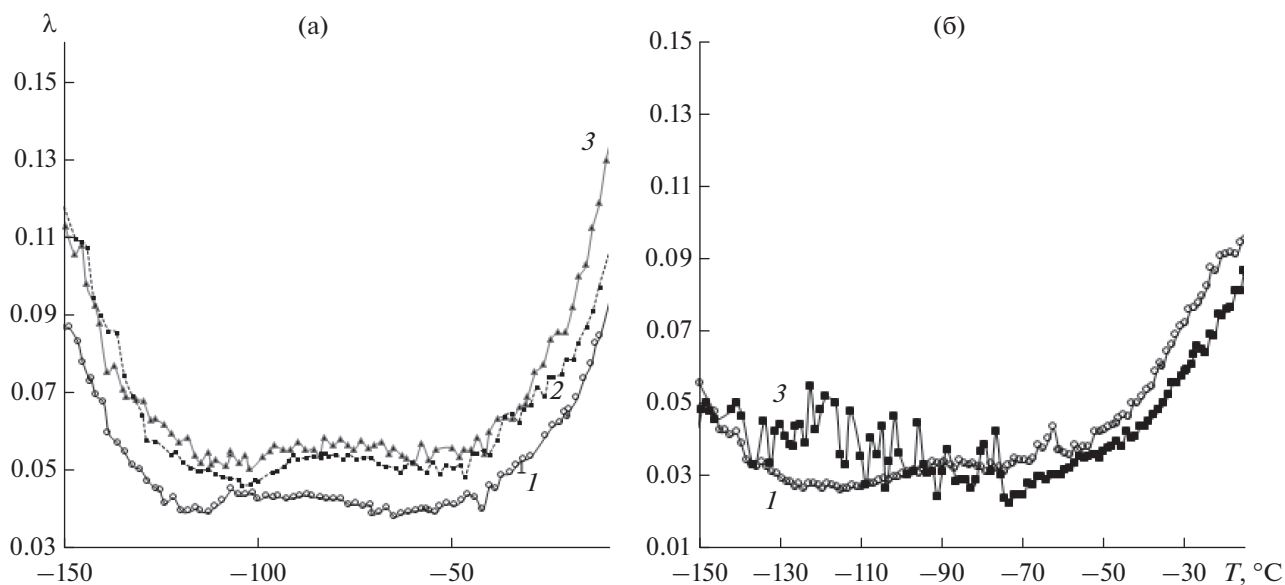


Рис. 3. Сопоставление спектров внутреннего трения  $\lambda$  в латексных полимерах ЭКО1 (а) и АК1 (б), не наполненных (1) и наполненных порошками (2 – цинк, 3 – железо), при отрицательных температурах.

Для более полного представления об эффекте металлических наполнителей на рис. 3а представлено спектры внутреннего трения полимера ЭКО1, не наполненного и наполненного порошками цинка и железа, при отрицательных температурах, в сопоставлении с полимером АК1 (рис. 3б).

Видно, что при отрицательных температурах от  $-150$  до  $0^\circ\text{C}$  имеет место широкая область повышенной интенсивности процессов  $\mu$ -релаксации в ненаполненном и наполненных полимерах ЭКО1, более высокая как в присутствии цинка, так и железа.

Спектр внутреннего трения высокоэластичного полимера АК1, наполненного порошком железа, существенно отличается от ЭКО1 и проявляется в виде отдельных локальных диссипативных процессов  $\mu$ -релаксации при температурах от  $-150$  до  $-70^\circ\text{C}$ . При этом интенсивность процессов при температуре выше  $-70^\circ\text{C}$  оказывается ниже в присутствии порошка, что можно объяснить высокой эластичностью полимера.

Анализ спектров диссипативных потерь позволяет прийти к заключению о возможности объяснить проявление локальных диссипативных процессов в наполненных полимерах при отрицательных температурах существованием аморфной и кристаллической форм воды, которые локализируются в латексной полимерной пленке при ее формировании [21–24]. С учетом поведения дефектов кристаллической решетки и деформации льда, формирование которого в пленке может иметь место в областях между латексными частицами в процессе замораживания, возможно механическое разрушение релаксационной структуры, проявля-

ющееся в виде локальных диссипативных потерь. Этот эффект был также обнаружен и подробно обсуждался при анализе локальных диссипативных процессов в полимере, модифицированном водорастворимыми фталоцианинами и красителями [25]. Он более ярко выражен в полимере, наполненном твердым наполнителем.

Из литературы известно о том, что возникновение диссипативных процессов  $\mu$ -релаксации при отрицательных температурах может быть связано с наличием в структуре полимера определенного количества связанной молекулярной воды [21].

Наличие воды в структуре различных полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также исследованиями ИК-спектров воды при нормальном давлении [22, 23].

Исследование возможных кластерных форм воды показало, что при температуре ниже  $273\text{ K}$  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 [24] 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  $-140$

**Таблица 1.** Физико-химические и механические характеристики диссипативных процессов, протекающих в не-наполненном и наполненных полимерах (обозначение индекса: 1 – без наполнителя, 2 – Zn, 3 – Fe)

Полимер	Релаксационный процесс	$\lambda_{\max}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\max}, \text{c}$	$U, \text{кДж/моль}$
ЭКО1	$\alpha_{\max1}$	1.88	16.3	5	66.3
	$\alpha_{\max2}$	1.75	19.5	5	67.1
	$\alpha_{\max3}$	1.44	20.7	5	67.4
	$\beta_{\max3}$	0.70	11.8	5	65.3
	$\mu_{\max1}$	0.042	-83.6	0.01	40.9
	$\mu_{\max2}$	0.056	-83.2	0.01	40.7
	$\mu_{\max3}$	0.058	-78	0.01	42.1
АК1	$\alpha_{\max1}$	0.23	6.4	5	55.75
	$\alpha_{\max3}$	0.16	4.1	5	55.29
	$\beta_{\max1}$	0.091	-16.8	5	49.93
	$\beta_{\max3}$	0.096	-10.9	5	48.58
	$\mu_{\max1}$	0.034	-85	0.01	43.31
	$\mu_{\max3}$	0.044	-94	0.01	40.04

до  $-120^\circ\text{C}$  и при повышении температуры до интервала от  $-120$  до  $-70^\circ\text{C}$   $J_c$ -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  $-110^\circ\text{C}$ .

Как следует из рис. 3, для исследуемого полимера ЭКО1, не наполненного и наполненного цинковым порошком, трудно разделить области проявления диссипативных процессов  $\mu_c$ -,  $\mu_{LDA}$ - и  $\mu_h$ -процессов релаксации, соответствующих образованию всех трех форм воды. Это отличает этот полимер от высокоэластичного полимера АК1, наполненного высокодисперсным порошком железа, что связано с его высокой гидрофильностью [18–20].

В случае ЭКО1 имеет место слияние всех трех областей  $\mu_c$ -,  $\mu_{LDA}$ - и  $\mu_h$ -релаксации и формирование единой области их проявления: от  $-119$  до  $-42^\circ\text{C}$  в случае ненаполненного полимера и от  $-108$  до  $-42^\circ\text{C}$  в случае наполненного полимера.

Основываясь на полученных температурных интервалах проявления  $\mu$ -процессов релаксации в ЭКО1, можно отметить, что наполнение полимера оказывает наибольшее влияние на самый низкотемпературный локальный диссипативный  $\mu_c$ -процесс, сдвигая его на  $11^\circ\text{C}$  в область положительных температур. Активность  $\mu_c$ -процесса соответствует пикам, обнаруживаемым на температурно-частотной зависимости колебательного процесса  $\nu$  на рис. 2б.

При этом следует отметить, что интенсивность всех трех процессов  $\mu_c$ -,  $\mu_{LDA}$ - и  $\mu_h$ -релаксации

возрастает при наполнении полимера, указывая на нарушение межмолекулярных связей в полимере при отрицательных температурах, более выраженных в присутствии наполнителя. Это также соответствует повышению частоты  $\nu$  свободных затухающих крутильных колебаний на рис. 2б, возбужденных в исследуемой системе и переводящих систему из равновесного состояния в неравновесное механическое и термодинамическое состояние.

В табл. 1 представлены физико-химические и физико-механические характеристики всех диссипативных процессов, на основании которых произведен расчет их энергии активации.

Расчет энергии активации релаксационных процессов основан на их теоретическом анализе, проведенном с привлечением феноменологических представлений модели стандартного линейного тела и температурно-частотного соотношения Деборы для каждого максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения [20, 21]. Для этого случая должно выполняться соотношение

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

где  $\tau$  – время релаксации в максимуме диссипативных потерь (т.е. при значениях  $\lambda_{\max}$  для всех процессов), с;  $\omega$  – циклическая частота,  $\text{c}^{-1}$ .

Время релаксации рассчитывается по уравнению Аррениуса

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

где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный коэффициент,  $U$  – энергия активации, кДж/моль.



Из соотношений (1) и (2) следует

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

преобразование которого приводит к соотношению для расчета энергии активации:

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

Учитывая связь коэффициента  $\tau_0$  и частоты колебательного процесса кинетического элемента на дне потенциальной ямы  $\tau_0 = 1/\nu$  и температурную зависимость энергии колебаний  $h\nu = kT$  (где  $h$  – постоянная Планка, Дж/с;  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К), получаем окончательную формулу для расчета энергии активации процессов, имеющих релаксационную природу ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mu$ ):

$$U = RT \ln(kT/h\nu). \quad (5)$$

Как следует из табл. 1, значение энергии активации релаксационных процессов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\mu$ ), обнаруженное на спектрах внутреннего трения эластомеров различной эластичности, коррелируют с температурным положением максимумов этих процессов. Дефект модуля коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения.

Теоретический расчет показывает, что энергия активации  $\alpha$ -процесса выше, чем  $\mu$ -процесса, подтверждая участие звеньев цепей и/или самих цепей в  $\alpha$ -релаксации, тогда как в случае  $\mu$ -релаксации участвуют функциональные (например, гидрокси- или карбокси-) группы полимера. Наблюдается также некоторое увеличение энергии активации  $\alpha$ -релаксации в наполненной системе, что можно связать с образованием релаксационных структур с участием поверхности металла.

Большие значения энергии активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации в ЭКО1 по сравнению с АК1 обусловлены более высокими эластичными свойствами последнего, что обуславливает соответствующую подвижность звеньев цепей и/или самих цепей. Большая гидрофильность АК1 обуславливает также большие значения энергии активации  $\mu$ -релаксации, проявляющейся при отрицательных температурах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов установлена и теоретически проанализирована область релаксационной активности в акриловых полимерах, не наполненных и наполненных высокодисперсными порошками цинка и железа в широком диапазоне температур от  $-150$  до  $+50^\circ\text{C}$ .

Для латексных систем феноменологический механизм локальных диссипативных потерь достаточно хорошо описывается характером температурно-частотной зависимости колебательного процесса. Наблюдаемые экспериментальные данные

свидетельствуют о том, что  $\alpha$ -процессы характеризуются релаксационным механизмом внутреннего трения, а локальные диссипативные  $\mu_c^-$ ,  $\mu_{LDA}^-$ ,  $\mu_h$ -процессы – фазовым.

Обнаружено расширение по температуре области эластичности в наполненных полимерах, проявляющееся в сдвиге максимумов всех диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации в положительную температурную область, что свидетельствует об образовании новых релаксационных структур с участием поверхности металлических порошков. Сдвиг максимума сопровождается снижением интенсивности процесса  $\alpha$ -релаксации, что может указывать на определённые изменения в структуре системы в присутствии металлических порошков.

Этот процесс сопровождается изменением энергии активации, т.е. введение наполнителя при концентрации 1 мас. % может оказывать влияние на диссипативный процесс, который связан с подвижностью структурных элементов, вызывающих появление  $\alpha$ -процесса на спектре внутреннего трения. Это обусловлено с возможным нарушением межмолекулярных связей и нехимическим взаимодействием между латексной системой и наполнителем. Последнее подтверждается значениями энергии активации, рассчитанными на основе теоретического анализа, проведенного с привлечением феноменологических представлений модели стандартного линейного тела и температурно-частотного соотношения Деборы для каждого максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Значения энергии активации  $\alpha$ -процесса выше, чем  $\mu$ -процесса, что указывает на участие в релаксации сегментов макроцепей большего размера, тогда как в случае  $\mu$ -релаксации участвуют функциональные группы эластомера. Наблюдается также некоторое увеличение энергии активации  $\alpha$ -релаксации в наполненной системе, в которой имеет место формирование релаксационных структур с участием поверхности металла.

На спектрах внутреннего трения обнаруживается рост температуры стеклования при переходе не только от ненаполненного эластичного полимера к наполненному полимеру, но и от порошка цинка к железу. Кроме того, на спектре внутреннего трения полимера, наполненного порошком железа, проявляется процесс  $\beta$ -релаксации, ответственный за подвижность звеньев сегмента макроцепей. Все эти факты отличают эффект цинкового наполнителя от порошка железа на релаксационные процессы и могут быть связаны со спецификой взаимодействия металл-полимер, а также дисперсностью порошков. При этом следует отметить, что эффект природы металлического наполнителя на неупругость полимерной системы ощутим уже при низкой концентрации наполнителя.

Уменьшение дефекта модуля полимера при введении наполнителя коррелирует со снижением его упругости (ростом эластичности). При температурах ниже области стеклования упругие свойства полимера изменяются незначительно при введении наполнителя, тогда как выше температуры стеклования область неупругости полимера расширяется ощутимо, сдвигаясь в положительные температуры.

Эластичные свойства полимеров оказывают существенное влияние на характер спектра внутреннего трения и температурно-частотной зависимости, что обнаруживается в отсутствие расширения области эластичности при наполнении высокоэластичного полимера, но при этом обнаруживается области  $\beta$ -релаксации даже ненаполненного эластомера.

Различие в релаксационном поведении полимеров различной эластичности эластомеров подтверждается данными по энергии активации  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксации. Более высокие значения энергии активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации эластомера по сравнению с АК1 вызваны меньшей подвижностью звеньев цепей и/или самих цепей ЭКО1. При этом большая гидрофильность АК1 обуславливает большие значения энергии активации  $\mu$ -релаксации, обнаруживаемой при отрицательных температурах.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$C$	фазовый процесс
$d$	диаметр частиц
$G$	модуль сдвига
$\Delta G$	дефект модуля
$h$	постоянная Планка
$k$	постоянная Больцмана
$T$	температура
$U$	энергия активации
$\alpha, \beta, \mu$	релаксационные процессы
$\lambda$	внутреннее трение
$\nu$	частота колебательного процесса
$\rho$	плотность полимерной системы
$\tau$	время релаксации в максимуме диссипативных потерь
$\tau_0$	предэкспоненциальный коэффициент
$\omega$	циклическая частота

## ИНДЕКСЫ

ст	стеклование
max	максимальное значение

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пиатти Дж.* Достижения в области композиционных материалов. М.: Металлургия, 1982.
2. *Берлин А.А., Пахомова Л.К.* Полимерная матрица в усиленных композитах // Высокомол. соедин. Сер. 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. Берлина А.А. СПб.: Профессия, 2008.
4. *Козлов Д.Ю.* Коррозионная защита. Екатеринбург: Оригами, 2013.
5. *Толмачёв И.А., Петренко Н.А.* Пигменты и их применение в красках. М.: Пэйнт-Медиа, 2012.
6. *Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А.* Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986.
7. *Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987.
8. *Лактин Ю.М.* Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Альянс, 2015.
9. *Преображенский А.А., Бишард Е.Г.* Магнитные материалы и элементы. М.: Высшая школа, 1986.
10. Информационный портал FB.ru (2020) Цинковый порошок: свойства, назначение и сфера применения. <https://fb.ru/article/459681/tsinkovyy-poroshok-svoystva-naznachenie-i-sfera-primeneniya>. Дата обращения: 01.07.2020.
11. *Daniels E.S., Sudol E.D., El-Aasser M.S.* Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications (ACS Symposium No. 492). New York: Kluwer Academic, 1998.
12. *Аверко-Антонович И.Ю.* Синтетические латексы: химико-технологические аспекты синтеза, модификации, применения. М.: Альфа-М, 2005.
13. *Ломовской В.А.* Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, состава и структуры // Научн. приборостр. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
14. *Bartenev G.M., Lomovskoy V.A., Lomovskaya N.Yu.* The effect of thermal degradation of poly(methylmethacrylate) on the glass transition and relaxation time spectra // Polym. Sci., Ser. A. 1994. V. 36. № 9. P. 1273. [*Бартнев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* Влияние термодеструкции на стеклование и спектры времен релаксации полиметилметакрилата // Высокомол. соедин. Сер. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.]
15. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
16. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.В.* Релаксационные явления в ацетилцеллюлозе // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
17. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* Процессы релаксации и их спектры в жидких стеклах // Изв. Акад. наук. Мех. тверд. тела. 2011. Т. 46. № 2. С. 299.
18. *Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Yu.* Effect of a Finely Dis-

- persed Filler on the Relaxation Behavior of a Latex Polymer // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. № 3. P. 346. [Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Эффект высокодисперсного порошка железа на релаксационное поведение латексного полимера // *Теор. осн. хим. технол.* 2019. Т. 53. № 3. С. 246.] <https://doi.org/10.1134/S0040579519030023>
19. *Aslamazova T.R., Vysotskii V.V., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Yu.* Modifying Latex Polymers by Using Highly Dispersed Iron Powder As a Filler // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2019. V. 55. № 6. P. 1091. [Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Модификация латексных полимеров наполнением высокодисперсным порошком железа // *Физикохим. поверхн. заш. матер.* 2019. Т. 55. № 6. С. 620.] <https://doi.org/10.1134/S2070205119060029>
20. *Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* Application of atomic-force microscopy for nanoindentation of the surface layer of filled polymer films // *Meas. Tech.* 2019. V. 62. P. 681. [Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. Применение атомно-силовой микроскопии для наноиндентирования поверхностного слоя наполненных полимерных пленок // *Измер. тех.* 2019. № 8. С. 20.] <https://doi.org/10.1007/s11018-019-01678-y>
21. *Wieser M.E., Holden N., Coplen T.B. et al.* Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 5. P. 1047. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-13-03-02>
22. *Warren S.G.* Optical constants of ice from the ultraviolet to the microwave // *Appl. Opt.* 1984. V. 23. № 8. P. 1206. <https://doi.org/10.1364/AO.23.001206>
23. *Murray B.J., Bertram A.K.* Formation and stability of cubic ice in water droplets // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. № 1. P. 186. <https://doi.org/10.1039/B513480C>
24. *Gillan M.J., Alfè D., Bartók A.P., Csányi G.* First-principles energetics of water clusters and ice: A many-body analysis // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 139. № 24. P. 244504. <https://doi.org/10.1063/1.4852182>
25. *Aslamazova T.R., Lomovskoi V.A., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu.* Local dissipative relaxation processes in a latex polymer at negative temperatures // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2019. V. 55. № 3. P. 487. [Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. Локальные диссипативные процессы релаксации в латексном полимере при отрицательных температурах // *Физикохим. поверхн. заш. матер.* 2019. Т. 55. № 3. С. 295.] <https://doi.org/10.1134/S2070205119030055>