

УДК 541.68;544.54.77;691.175.2

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛУЧЕННЫХ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2019 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, 119071 Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 13.03.2019 г.

После доработки 25.04.2019 г.

Принята к публикации 08.05.2019 г.

Методом динамической механической релаксационной спектроскопии исследованы диссипативные процессы α -, β - и μ -релаксации в облученных латексных акриловых полимерах. Обнаружено изменение температурного положения максимумов и интенсивности диссипативных процессов на спектрах внутреннего трения после облучения полимеров. Проявление эффектов зависит от высокоэластичности полимера и наличия функциональных групп.

Ключевые слова: излучение, релаксация, латексный полимер, функциональные группы, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, упругие свойства

DOI: 10.1134/S0023119319050024

Модифицирование полимеров наиболее распространенный процесс промышленной реализации радиационных методов, в котором используется способность ионизирующего излучения даже при сравнительно небольших дозах облучения вызывать существенное изменение структуры и свойств полимера [1–6].

Действие ионизирующего излучения на полимеры может приводить как к сшиванию полимерных цепей, так и к их разрыву (деструкции). В связи с этим, полимеры могут быть отнесены к сшивающимся или к деструктурирующим материалам в зависимости от преобладания того или иного процесса.

Эффект сшивания полимеров в объеме при комнатной температуре широко применяется для радиационного модифицирования полимерных материалов. Образование межмолекулярных химических связей приводит к увеличению молекулярной массы полимера, повышению характеристической вязкости и гелеобразованию. В результате облучения возрастает термостойкость и механическая прочность полимера, улучшаются его электроизоляционные характеристики и эксплуатационные свойства. К числу “сшивающихся” полимеров относятся в первую очередь полиолефины – синтетические полимеры, получаемые при полимеризации олефинов [1–4].

Деструктурирующий эффект действия радиации пока не нашел столь же широкого практического

использования, однако можно ожидать изменения ситуации [5, 6].

Ионизационное облучение может быть использовано для модифицирования поверхностных покрытий, в частности, для отверждения лакокрасочных, декоративных, магнитных, токопроводящих покрытий, печатных красок и т.п. на различных поверхностях [1–6]. В качестве связующего в таких композиционных покрытиях широко используются высокоэластичные полимерные материалы.

В данной работе предпринята попытка оценить влияние ионизированного облучения на физико-механические и физико-химические свойства высокоэластичных латексных полимеров с учетом их релаксационной структуры. Свойства исследованы с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии [7–10]. Исследование основано на анализе диссипативных процессов релаксации, протекающих в полимерах до и после облучения в широком интервале температур. Проанализировано изменение температуры стеклования, а также упругих свойств полимерных акриловых материалов под воздействием ионизирующего излучения в зависимости от высокоэластичности и наличия функциональных групп в составе полимера.

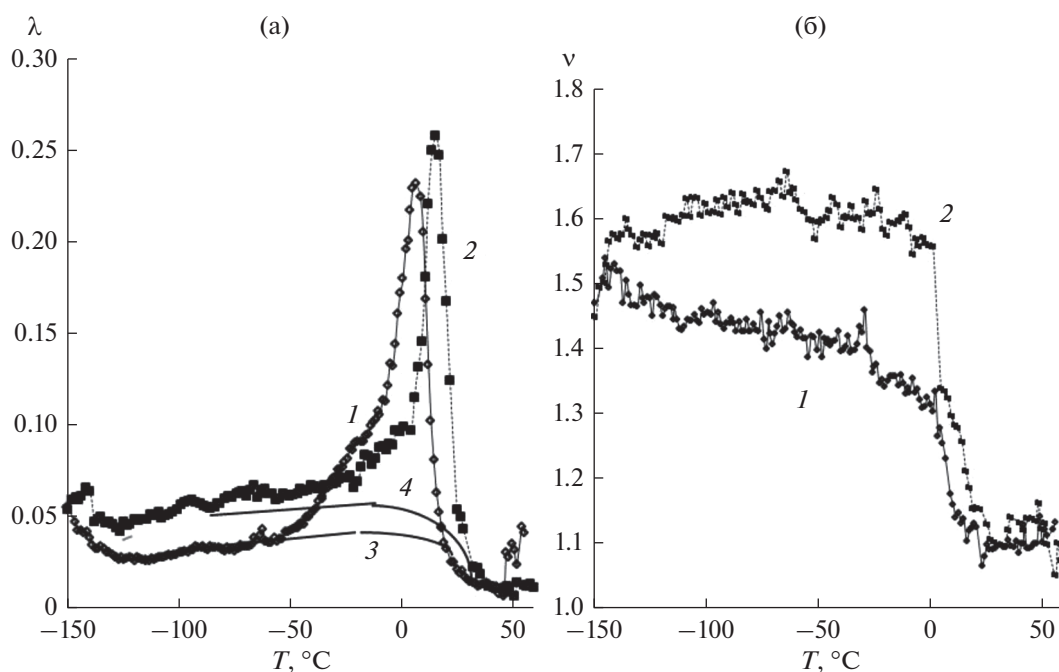


Рис. 1. Спектр внутреннего трения (а) и температурная зависимость колебательного процесса (б) для высокоэластичного полимера с температурой стеклования 5°C до (1) и после (2) облучения с дозой 500 кГр .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования были привлечены два высокоэластичных акрилатных полимера: (мет)акрилатный полимер с температурой стеклования 5°C и метил(мет)акрилатный латекс с температурой стеклования 15°C , содержащий в своем составе метакриловую кислоту.

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

Для выяснения природы релаксационных диссипативных процессов в полимерах снимались температурные зависимости спектров внутреннего трения λ в широком интервале температур от -150 до $+50^{\circ}\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте $\nu \approx 1\text{ Гц}$ на горизонтальном крутильном маятнике [7–10].

Облучение полимерных систем проводилось ускоренными электронами с дозой порядка $5 \times 10^5\text{ Гр}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературы известно, что радиационная стойкость акриловых эластомеров, полистирола и полиметилметакрилата составляет $(10^4\text{--}7 \times 10^5)$, $(5 \times 10^6\text{--}5 \times 10^7)$ ($5 \times 10^3\text{--}10^5\text{ Гр}$) соответственно [1–6]. Принимая это во внимание, эффект ион-

ного излучения был изучен при суммарной дозе $5 \times 10^7\text{ кГр}$, которая позволяет уловить изменение релаксационной структуры полимера под действием излучения.

На рис. 1 представлены температурные зависимости спектров внутреннего трения λ (а) и частоты колебательного процесса ν (б), возбуждаемого в высокоэластичном сополимере на базе (мет)акрилата и метил(мет)акрилата до облучения (кривая 1) и после облучения (кривая 2).

Полученные экспериментальные зависимости показывают, что в интервале температур от -150 до $+50^{\circ}\text{C}$ присутствует шесть локальных диссипативных процессов, расположенных в разных температурных интервалах и имеющих различную интенсивность λ_{max} .

Самый низкотемпературный процесс имеет слабую интенсивность потерь μ_c -процесса (рис. 1а) и проявляется в области температур от -140 до -120°C .

На рис. 1б этому локальному диссипативному μ_c -процессу соответствует возрастание частоты колебательного процесса ν , возбужденного в полимере.

В интервале температур от -110 до -80°C на спектре $\lambda = f(T)$ наблюдается еще один мелкомасштабный диссипативный μ_{LDA} -процесс, которому также соответствует определенное повышение частоты ν свободных затухающих крутильных колебаний, возбужденных в исследуемой системе и

переводящих систему из равновесного в неравновесное механическое и термодинамическое состояние.

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

Возникновение данных диссипативных процессов может быть связано с наличием в структуре полимера определенного количества связанной молекулярной воды [11].

Наличие воды в структуре различных полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также исследованиями ИК спектров воды при нормальном давлении [12–14].

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

Согласно выводам работы [15] только кристаллическая кластерная J_h -форма является относительно термостабильной системой воды. Системы J_c и J_{LDA} являются термодинамически нестабильными. При пониженных температурах их трансформация в более термодинамически стабильную фазу кинетически затруднено. Кубический лед J_c образуется при температурах от -140 до -120°C и при повышении температуры до интервала от -120 до -70°C J_c -фаза трансформируется в гексагональную кристаллическую J_h -фазу. Кроме J_c -фазы в J_h -фазу превращается и аморфная J_{LDA} -фаза в области температур от -120 до -110°C .

Для всех трех локальных диссипативных процессов характерен положительный дефект модуля, т.е. $\Delta G_{J_c} > 0$; $\Delta G_{J_h} > 0$; $\Delta G_{J_{LDA}} > 0$ [16], что определяет механизм диссипативных потерь как фазовый, связанный с определенными кристаллическими структурно-кинетическими подсистемами, подвижность элементов которых и определяет появление пика потерь на спектре внутреннего трения.

Следующий диссипативный β -процесс расположен в интервале температур от -30 до -15°C и связывается с подвижностью звеньев цепи макромолекул. Он проявляется слабо и практически полностью перекрывается низкотемпературной ветвью α -процесса релаксации, имеющего максимальную интенсивность диссипативных потерь. Дефект модуля α - и β -процессов является отрицательным, что соответствует релаксационному механизму диссипативных потерь.

Самый высокотемпературный диссипативный процесс проявляется при температурах от $+45$ до $+55^\circ\text{C}$.

Облучение данной полимерной системы ускоренными электронами с дозой порядка 5×10^5 Гр приводит к следующим экспериментальным эффектам.

1) Фон диссипативных потерь, на который налагается все пики на спектре внутреннего трения, резко возрастает в низкотемпературной области (кривые 3 и 4, рис. 1а). При этом величина этого фона в высокотемпературной области практически не изменяется и принимает значение меньше, чем при низких температурах. Высокотемпературная ветвь фона внутреннего трения ($T > +40^\circ\text{C}$) практически не изменяет свою интенсивность после облучения.

2) Температурная зависимость частоты ν свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемой системе латексного эластомера после облучения, имеет тенденцию к незначительному возрастанию при повышении температуры (рис. 1б). Это отличает ее от подобной зависимости (ν от температуры) для необлученной системы, для которой характерно нормальное снижение частоты с повышением температуры (кривая 1).

3) Интенсивность μ_c , μ_{LDA} и μ_h диссипативных процессов незначительно возрастает. Температурного смещения этих процессов не происходит (рис. 1а и 1б).

4) Температурная протяженность и интенсивность β -процесса при облучении снижаются (рис. 1а), а сам процесс смещается по температуре в область более высоких температур. Частота ν колебательного процесса в этой области температур имеет аномальное снижение. Величина аномального снижения частоты $\Delta\nu$ уменьшается после облучения (рис. 1б).

5) Пик поглощения для α -процесса является наиболее интенсивным из всех обнаруженных на спектре внутреннего трения локальных диссипативных процессов (рис. 1а). Его интенсивность после облучения повышается, т.е. $\lambda_{\max\alpha.2} > \lambda_{\max\alpha.1}$, с одновременным смещением в область более высоких температур. Кроме того, ширина пика потерь на его полувысоте интенсивного значения ($\lambda_{\max}/2$) у облученного образца меньше, чем у исходного необлученного образца.

6) В области температур проявления α -процесса на температурной зависимости частоты (рис. 1б) наблюдается резкое и интенсивное аномальное снижение величины частоты. Это аномальное снижение частоты зависит от облучения: для облученного латексного полимера локальное изменение частоты значительно более существенное, чем у необлученного образца. При этом

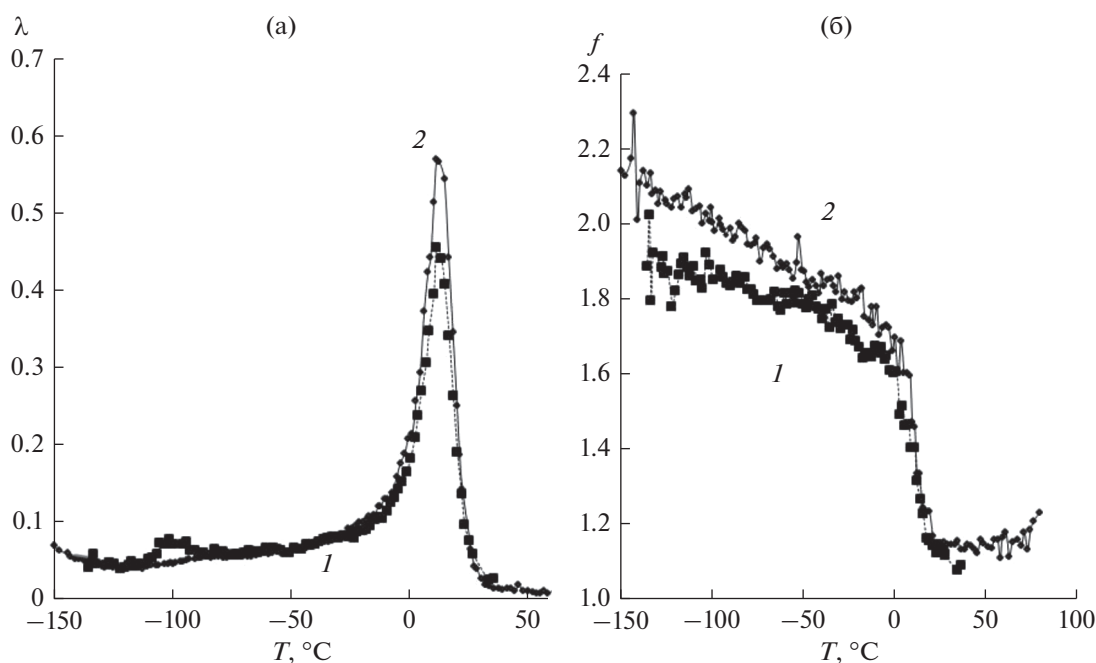


Рис. 2. Спектр внутреннего трения (а) и температурная зависимость колебательного процесса (б) для латексного полимера с температурой стеклования 15°C до (1) и после (2) облучения с дозой 500 кГр .

в области температур окончания проявления α -процесса ($T > +40^{\circ}\text{C}$) частоты колебательного процесса имеют практически одинаковое значение. Однако у необлученного полимера в этой области температур наблюдается аномальное повышение частоты, что может дать определенную характеристику С-диссипативного процесса (рис. 1а).

7) В области температур от $+45$ до $+55^{\circ}\text{C}$ в необлученном латексном полимере наблюдается С-диссипативный процесс (рис. 1а), который практически исчезает на спектр внутреннего трения для облученного образца, хотя его малоинтенсивное присутствие фиксируется на температурной зависимости частоты (рис. 1б).

На рис. 2 представлен спектр внутреннего трения и температурная зависимость частоты колебательного процесса акрилового полимера, в мономерный состав которого входят (мет)акрилаты, метил(мет)акрилаты и метакриловая кислота при их соотношении, соответствующем температуре стеклования 15°C .

Как следует из спектра внутреннего трения, в отличие от высокоэластичного полимера на рис. 1 для необлученного и облученного полимера рис. 2 (кривые 1 и 2) не наблюдаются процессы β -релаксации и сдвиг положения температуры стеклования. Для обоих случаев $T_{\text{омакс}}$ составляет 15°C , соответствующая интенсивности максимумов процесса α -релаксации $\lambda_{\text{омакс}}$.

Интенсивность диссипативных процессов α -релаксации при $T_{\text{ст}}$ даже несколько снижается в облученном полимере (рис. 2а), коррелируя с незначительным спадом дефекта модуля системы, характеризуемым спадом кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса (рис. 2б). Это можно объяснить образованием межмолекулярных водородных связей, обеспечивающих дополнительную стабильность полимера к воздействию ионизирующего облучения.

В случае карбоксилсодержащего полимера локальные диссипативные μ -процессы при отрицательных температурах в необлученном и облученном полимере проявляются не столь очевидно, что также может явиться следствием образования водородных связей. Наблюдаемая при -100°C диссипативная активность процесса μ -релаксации в облученном полимере является результатом их разрушения в результате вымораживания следов воды [17, 18].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Учитывая то, что в используемом устройстве исследуемый образец является составной частью колебательной системы [19], то теоретические крутильные колебания, возбуждаемые в исследуемом латексном полимере, могут рассматриваться как моды собственных колебаний, где для затухающего процесса берется только первая мода, а

частота колебательного процесса определяется в виде [20]:

$$\nu = 1/4[G J_a / (J_s + 2J) I]^{1/2}, \quad (1)$$

где G – модуль сдвига исследуемого образца, J_a – полярный момент инерции поперечного сечения относительно продольной (полярной) оси исследуемого образца, J_s – полярный момент образца, J – полярный момент инерции дополнительных полюсных наконечников системы возбуждения крутильных колебаний, ось которой совпадает с продольной осью образца.

Соотношение (1) может быть преобразовано к соотношению, учитывающему в явном виде связь частоты ν , момента инерции J всей колебательной системы и логарифмического декремента λ колебательного процесса, возбужденного в исследуемом образце и динамическим модулем сдвига:

$$G(\omega) \approx J \nu^2 \lambda^2. \quad (2)$$

В процессе экспериментальных исследований незначительными температурными изменениями, т.е. J постоянна. Тогда соотношение (1) можно представить в виде:

$$G_1(\omega) \approx k_1 \nu^2. \quad (3)$$

Кроме того, учитывая температурную зависимость динамического модуля сдвига $G_1(\omega)$ соотношение (3) представится в виде:

$$G_1(\omega, T) = (k_1/k_2) \nu^2, \quad (4)$$

где k_2 – температурный коэффициент пропорциональности.

Соотношения (1)–(4) позволяют ввести понятие “дефект модуля” в виде [20]:

$$\Delta G = [\nu_o^2(T_o) - \nu_i^2(T_i)] / \nu_o^2(T_o). \quad (5)$$

Изменение частоты ν колебательного процесса в исследуемом образце при изменении его температуры позволяет вычислить как общее изменение динамического модуля сдвига $G_1(\omega)$ всей системы образца, так и аномальные изменения, локализованные в определенных интервалах температур, в которых наиболее интенсивно проявляются диссипативные процессы и дефекты модуля. Ранее [16] было показано, что для латексных систем, также как и для других систем различного химического строения и структур, знак дефекта модуля позволяет идентифицировать феноменологический механизм локальных диссипативных потерь. Отрицательный дефект модуля характеризует диссипативный процесс как релаксационный, а положительный – как фазовый. Поэтому локальные диссипативные процессы μ_c , μ_{LDA} , μ_h и C характеризуются фазовым механизмом внутреннего трения, а β - и α -процессы – релаксаци-

онным. Фон внутреннего трения имеет гистерезисный механизм во всем интервале температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что эластичные свойства акриловых эластомеров, которые являются следствием их мономерного состава, определяют физико-механические и физико-химические свойства необлученного и облученного полимера.

В случае высокоэластичного полимера ионизирующее облучение вызывает повышение температуры стеклования, что подтверждает сшивание макромолекул с образованием определенной сетчатой структуры. При этом обнаружен незначительный рост интенсивности максимума и сужение пика диссипативных потерь процесса α -релаксации, что указывает на некоторое усреднение релаксационной микронеоднородности в процессе подвижности структурных элементов. Наблюдаемое увеличение дефекта модуля, соответствующее снижению упругих свойств системы, коррелирует с увеличением температуры стеклования полимера после облучения.

При отрицательных температурах наблюдается проявление локальных диссипативных μ -процессов в облученном высокоэластичном полимере, которые являются следствием вымораживания следов воды. Диссипативный процесс β -релаксации сдвигается в более высокую температурную область после облучения высокоэластичного полимера.

В случае карбоксилсодержащего эластичного полимера характер воздействия облучения изменяется в результате образования водородных связей между макромолекулами.

Использованная доза облучения недостаточна для разрушения водородных связей, поэтому увеличения температуры стеклования, проявления β -релаксации и локальных диссипативных процессов μ -релаксации при отрицательных температурах не обнаруживается.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику Института Е.И. Саунину за проведение работы по облучению полимерных образцов.

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

Исследование эффекта ионизирующего излучения на релаксационную структуру и упругие свойства полиакрилатов проведено в рамках госзадания по теме “Релаксационные, деформаци-

онно-прочностные свойства бинарных или многокомпонентных полимерных систем и влияние на их структурные и физико-химические характеристики электромагнитного излучения, включая УФ, СВЧ, гамма, нейтронное и космическое излучение”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пикаев А.К.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. С. 403.
2. *Ершов Б.Г.* // Вестник РАН. 2013. Т. 83. № 10. С. 885.
3. *Пономарев А.В., Ершов Б.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 54. № 6. С. 566.
4. *Каримов С.Н.* Прочность и разрушение полимеров, подвергнутых радиационному воздействию: Дис. ... докт. хим. наук. 1984. 426 с.
5. *Ершов Б.Г.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 4. С. 353.
6. *Ершов Б.Г., Пономарёв А.В.* // Вестник РАН. Т. 81. № 11. С. 994.
7. *Бартенев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 382 с.
8. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Научн. мир, 2007. 545 с.
9. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.Б.* // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
10. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
11. *Константинов Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А., Саков Д.М., Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2017. № 2. С. 15.
12. *Stephen G.Waren* // Appl.Optic.1984. V. 23. P. 1206.
13. *Murray B.J., Ablan K.* // Phys. chem. 2006. Bd.110. P. 136.
14. *Nobuhiro M., Hironori Y., A sho M.* // Spectrochimica acta. 2010. Part A77. P. 1040.
15. *Gillon M.Y., Alf y D., Bartok A.P., Csany G.* // J. chem. phys. 2013. Bd. 139. P. 244.
16. *Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 1.
17. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Мазурина С.А., Цивадзе А.Ю.* // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 599.
18. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Шатохина С.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 1.
19. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
20. *Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A.* // Mechanics of composite materials. 2019. V. 54. № 6. P. 815.