

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.(64+24):539.199

ВЫБОР ФУНКЦИИ РЕЛАКСАЦИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ  
ДИССИПАТИВНОГО ПРОЦЕССА  $\alpha$ -РЕЛАКСАЦИИ  
В ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2019 г. Т. Р. Асламазова<sup>1, \*</sup>, В. А. Ломовской<sup>1</sup>, В. А. Котенев<sup>1</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
Россия 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

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

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

После доработки 27.02.2018 г.

Принята к публикации 21.03.2018 г.

Проведен расчет дискретных времен релаксации  $D(\tau)$  в латексных полимерах с привлечением феноменологической модели стандартного линейного тела и непрерывных спектров времен релаксации  $H(\tau)$  с привлечением функции Кольрауша в области температур от  $-150$  до  $+250^\circ\text{C}$ . Более высокая релаксационная неоднородность модифицированных полимеров подтверждает ранее полученные экспериментальные данные ее оценки по ширине непрерывного спектра времен релаксации с привлечением зависимости  $\lambda/\lambda_{\max} = f\{(T - T_{\max})/T_{\max}\}$ .

*Ключевые слова:* релаксационная неоднородность, водорастворимый фталоцианин, полимерная структура, дефект модуля, времена релаксации, функция Кольрауша, дискретный непрерывный спектр

DOI: 10.1134/S0044185619010042

ВВЕДЕНИЕ

При приготовлении полимерных композиций физико-химические свойства полимера можно варьировать введением модификаторов [1–3]. Для выяснения этого вопроса нами в цикле работ [4–10] был привлечен метод динамической механической релаксационной спектроскопии, в основе которого лежит возможность анализа реакции отдельных структурных кинетических элементов полимерных систем на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия [11].

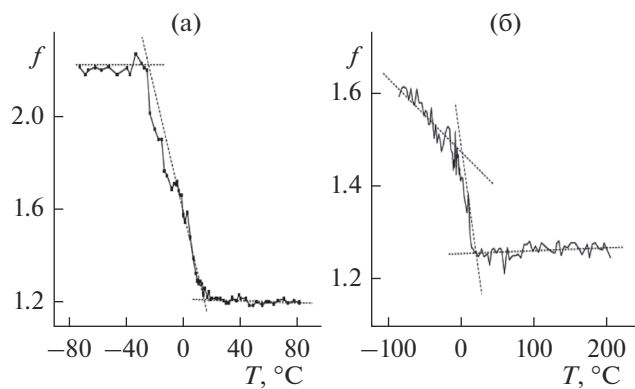
В работах [4–10] было установлено наиболее существенное влияние ионного модификатора на релаксационные явления в латексных полимерах в области температур стеклования сополимеров.

В соответствии с представлениями, развитыми в работах [12, 13], изменение релаксационного спектра было связано с нарушением межмолекулярных взаимодействий в модифицированном полимере и со снижением плотности полимерной упаковки. Было также обнаружено, что при температурах выше температуры стеклования для “размораживания” подвижности полимерных сегментов, экранированных громоздкими фталоциани-

новыми молекулами, требуется более высокая температура [5]. Эти результаты указывали на эффект модификатора на релаксационную неоднородность полимерной структуры, возникающей при модификации им латексного полимера.

Для анализа изменения релаксационного поведения латексных стирол-алкилметакрилатных сополимеров в присутствии ионного фталоцианина в работах [4–10] был привлечен достаточно простой способ определения релаксационной микрон неоднородности диссипативного процесса, наблюдаемого на спектре внутреннего трения, в основе которого лежит сопоставление нормированных интенсивностей диссипативных потерь  $\lambda$  и температурного изменения в нормированном интервале температур дискретного времени релаксации  $\tau_i$ . Этому соответствует соотношение  $\lambda/\lambda_{\max} = f\{(T - T_{\max})/T_{\max}\}$ , где  $\lambda_{\max}$  и  $T_{\max}$  представляют собой максимум интенсивности и температуры диссипативных потерь [6].

Однако при привлечении этого способа проводится только качественное сопоставление изменения непрерывных спектров времен релаксации без использования какой-либо функции релаксации. Для этого необходимо знать лишь энергию активации процесса  $U_\alpha$ , дискретное время релаксации в максимуме интенсивности дис-



**Рис. 1.** Температурные зависимости частоты колебаний макромолекул немодифицированного (б) и модифицированного (а) статистического латексных сополимеров [6].

сипативных потерь на спектре внутреннего трения и предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса, описывающий температурную зависимость дискретного времени релаксации  $\tau_i = f(T)$ .

Принимая во внимание результаты исследований этих параметров для алкилметакрилатных латексных систем [4, 5], мы полагали целесообразным привлечь к анализу релаксационной неоднородности полимерной структуры при реакции ее на внешнее динамическое периодическое воздействие в рамках указанного выше способа математической функции или ядра релаксации для каждого локального диссипативного процесса релаксационной природы.

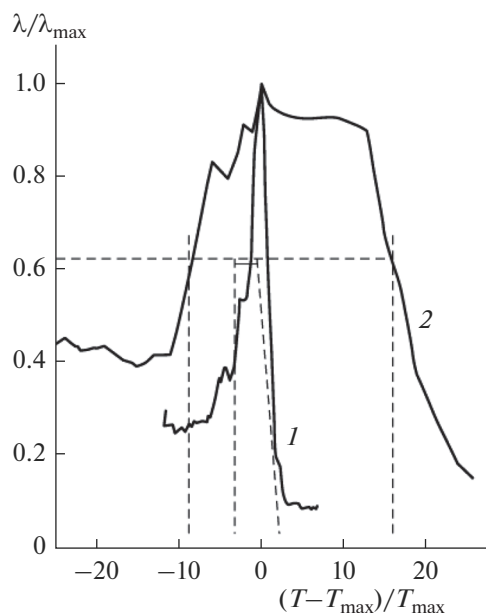
Выбор соответствующей данному процессу математической функции и анализ возможности ее использования для выяснения микронеоднородности релаксационной структуры полимера явились целью данного исследования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Была проведена математическая обработка дискретных спектров температурной зависимости интенсивности диссипативных потерь  $\lambda$  с привлечением феноменологической модели стандартного линейного тела.

Теоретически была проанализирована возможность привлечения функции Колярауша для описания непрерывных спектров внутреннего трения  $H(\tau)$  полимеров, полученных в динамическом режиме, на основании которой были математически обработаны непрерывные спектры внутреннего трения  $\lambda$  немодифицированных и модифицированных полимеров в области температур от  $-150$  до  $+250^\circ\text{C}$ .

Полученные теоретические результаты были сопоставлены с экспериментальными данными



**Рис. 2.** Зависимость  $\lambda/\lambda_{\max}$  от  $(T - T_{\max})/T_{\max}$  статистического полимера: 1 – немодифицированный, 2 – модифицированный [6].

оценки микронеоднородности полимеров по ширине непрерывного спектра времен релаксации с привлечением экспериментальной зависимости  $\lambda/\lambda_{\max} = f\{(T - T_{\max})/T_{\max}\}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Правильность выбора феноменологической модели стандартного линейного тела для сопоставления непрерывных спектров времен релаксации подтверждается экспериментальными данными по дефекту модуля [14–16], сопутствующими проявлениям диссипативных потерь на спектрах их температурной зависимости. Наличие дефекта модуля проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля упругости при повышении температуры исследуемой латексной системы (рис. 1).

В температурной области спектра внутреннего трения при свободных затухающих колебаниях наблюдается пик потерь  $\alpha$ -релаксации (рис. 2), а на соответствующей зависимости наблюдается резкое снижение частоты свободных колебаний  $f_b$ , от  $f_{i\max}$  до  $f_{imin}$  (рис. 1).

Дефект модуля внутреннего трения  $\Delta G$  рассчитан как разность частот в точках пересечения касательных к линейным участкам температурных зависимостей частоты колебательного процесса.

Диссипативный процесс внутреннего трения в латексных полимерах, модифицированных с использованием высокополярных модификаторов различной химической природы, имеет релакса-

ционный механизм в области температуры стеклования, о чем как раз и свидетельствует резкое падение модуля сдвига для всех исследуемых систем (рис. 1).

Для релаксационного процесса, описываемого с привлечением модельных представлений стандартного линейного тела, дефект модуля  $\Delta G$  представляется в виде:

$$\Delta G = (G_{T_1} - G_{T_2})/G_{T_1}, \quad (1)$$

где  $G_{T_1}$  и  $G_{T_2}$  – величина модуля сдвига при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно. Соблюдается неравенство  $G_{T_2} < G_{T_1}$ , так как  $T_2 > T_1$ .

Из литературы известно [17], что в полимере, рассматриваемом как твердая конденсированная система, возможно распространение двух типов волн механического напряжения: продольная со скоростью  $C_p$  и поперечная со скоростью  $C_s$ , где  $C_p > C_s$ .

И тот и другой тип волны связаны с модулем сдвига. Их взаимосвязь с частотой колебательного процесса  $f$  является одинаковой, что позволяет рассмотреть частотную зависимость дефекта модуля  $\Delta G$  на примере поперечной сдвигаемой волны, где

$$C_s = \sqrt{G/\rho} \rightarrow G = \rho C_s^2, \quad (2)$$

где  $G$  – модуль сдвига,  $\rho$  – плотность исследуемой системы.

Для линейных волн имеет место взаимосвязь:

$$f = C_s/l, \quad (3)$$

где  $l$  – длина волны и  $\lambda = v\Theta = v/f = 2\pi v/\omega$ ;  $\Theta$  – период колебаний процесса,  $v$  – линейная скорость,  $\omega$  – угловая скорость.

Учитывая уравнения (1–3), получаем:

$$fl = \sqrt{G/\rho} \rightarrow G = \rho f^2 l^2. \quad (4)$$

Учитывая, что в интервале температур проявления процесса  $\alpha$ -релаксации можно пренебречь незначительными изменениями  $\rho$  и  $\lambda$ , то из уравн. 4 следует:

$$\begin{aligned} \Delta G &= (G_{T_1} - G_{T_2})/G_{T_1} \approx \\ &\approx \rho l^2 (f_{T_1}^2 - f_{T_2}^2) / \rho l^2 f_{T_1}^2 = (f_{T_1}^2 - f_{T_2}^2) / f_{T_1}^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, дефект модуля, характеризующий релаксационные явления в полимере, можно охарактеризовать изменением частоты колебательного процесса.

В работе [6] была выявлена качественная связь между релаксационной структурной неоднородностью  $\alpha$ -релаксации в микрогетерогенном и гомогенном латексных полимерах, а также влияние модифицирования структуры на релаксационную микронеоднородность, что наглядно демонстри-

руется на рис. 2 с привлечением нормированных зависимостей спектров внутреннего трения.

С учетом соотношения между модулем упругости материала и частотой колебаний затухающего процесса возврата системы к равновесному положению [16] для теоретического анализа ширины непрерывного спектра времен релаксации может быть использована корреляционная зависимость “модуль упругости–частота колебательного процесса”.

Именно температурно-частотное изменение дефекта модуля, т.е. его зависимость  $\Delta G$  от частоты  $f$  и температуры  $T$ , позволяет определить вид функции релаксации и описать непрерывный спектр времен релаксации  $H(\tau)$  в динамическом режиме колебательного процесса.

Для количественного теоретического анализа влияния различия структуры микрогетерогенного и гомогенного полимеров, а также их модифицирования на релаксационную неоднородность требуется подобрать аналитическую функции, с помощью которой можно описать непрерывный спектр времен релаксации  $H(\tau)$  в зависимости от изменения структуры полимера.

Для этого необходимо выбрать такую экспериментальную характеристику исследуемой системы, которая должна отвечать следующим требованиям.

Она должна иметь релаксационную природу и может быть описана аналитическим уравнением, в котором в качестве ядра релаксации используется интегральное уравнение Больцмана–Вольterra теории неупругости, которая базируется на модельных представлениях системы как непрерывного однородного сплошного тела.

Эта характеристика должна удовлетворительно описывать процесс релаксации, основываясь на модельных представлениях атомно-молекулярного строения исследуемой системы и привлечении реологических моделей, позволяющих провести теоретический анализ процесса  $\alpha$ -релаксации с учетом непрерывных спектров времен релаксации.

В случае статических методов в качестве экспериментальной релаксационной характеристики обычно выбирают напряжение и/или функцию релаксации напряжения  $\sigma(\tau)$ . В случае динамического метода исследования внутреннего трения эта характеристика не подходит вследствие периодичности процесса “возбуждение-реакция” полимерной системы.

В качестве аналитических функциональных зависимостей предлагались различные функции, более или менее удовлетворительно описывающие релаксационные процессы. Эти функции (Ржаницына [18], Работного [19], Кольрауша [20], Слонимского [21, 22], Максвелла [19, 21], Ишлинского [23] и др.) основывались на модельных пред-

ставлениях непрерывного однородного сплошного тела.

Выбор математической функции для описания микронеоднородности релаксационной структуры полимера основывается на следующем.

Исследование релаксационных явлений в полимерных системах по спектрам внутреннего трения показывает, что на этих спектрах наблюдается несколько пиков диссипативных потерь, которые могут быть разнесены по температурному положению и интенсивности. Это обусловлено тем, что структурно-кинетические элементы системы имеют различные физико-механические и физико-химические характеристики, вызывающие локальную подвижность данных элементов. Практически все наблюдаемые в этих системах диссипативные процессы имеют релаксационную природу, однако форма пиков диссипативных потерь, их ширина и интенсивности могут различаться. Это ставит перед исследователем определенные вопросы при анализе непрерывных спектров времен релаксации каждого локального процесса неупругости. Основной вопрос в этом анализе – выбор функции или ядра релаксации для каждого локального диссипативного процесса релаксационной природы.

Здесь уместно упомянуть о способе оценки релаксационной неоднородности, развитом с учетом теории вязкоупругости Больцмана–Вольтерра [18, 19]. В основе этого способа лежит количественное сопоставление величин коэффициентов в функциях, описывающих ширину непрерывного спектра времен релаксации диссипативного процесса, наблюдаемого на спектрах температурной зависимости интенсивности диссипативных потерь  $\lambda$ . Использование этого способа возможно лишь в случае, если известна функция или ядро релаксации для данного процесса в наследственном уравнении Больцмана–Вольтерра. Одной из широко используемых функций релаксации для  $\alpha$ -процессов является дробно-экспоненциальная функция Кольрауша [20], где показатель степени  $b$  характеризует ширину непрерывного спектра времен релаксации.

Предпочтительный выбор функций Кольрауша или Максвелла для аналитического представления функции релаксации  $\varphi(t)$  перед другими функциями обусловлен следующим.

Исследования  $\alpha$ -релаксации в неорганических стеклообразных системах [24, 25] и некристаллических полимерах [26, 27] показали, что наиболее универсальными функциями, удовлетворительно описывающими процесс сегментальной подвижности являются следующие:

$$\varphi(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right] \quad (1), \quad \text{где } 0 < b \leq 1. \quad (6)$$

В этом случае модуль упругости может быть использован в качестве характеристики релаксации. Это основывается на установлении взаимосвязи напряжения ( $\sigma$ ) – модуля упругости (сдвига  $G$ ) при статическом режиме воздействия и взаимосвязи интенсивности диссипативных потерь ( $\lambda$ ) – компоненты комплексного модуля упругости  $\{G_{(i\omega)}^* = G'_{(i\omega)} - G''_{(i\omega)}\}$  при динамическом режиме воздействия, что можно использовать для описания интенсивности диссипативных потерь по логарифмическому декременту колебательного процесса ( $\lambda$ ) в виде уравнения:

$$\lambda = \pi G''_{(i\omega)} / G'_{(i\omega)}. \quad (7)$$

Действительная часть  $G'_{(i\omega)}$  комплексного модуля упругости  $G''_{(i\omega)}$  связана с экспериментально полученной температурной зависимостью частоты колебательного процесса [28]:

$$G'_{(i\omega)} = kV^2, \quad (8)$$

где  $k = J 4\pi L / J_p [1 + \lambda^2 / 4\pi^2]$  – фактор формы образца исследуемого материала,  $\lambda$  – логарифмический декремент (интенсивность диссипативных потерь),  $J$  – момент инерции подвижного зажима устройства,  $J_p$  – полярный момент инерции образца,  $L$  – длина образца,  $V$  – скорость распространения поперечной волны.

На рис. 1 представлены экспериментально наблюдаемые температурные зависимости модуля сдвига  $G'_{(f)} / G'_{(f)_0}$  для модифицированных и немодифицированных образцов латексных полимеров, полученных двумя методами, т.е. соотношение (4) может быть представлено в виде  $G'_{(f)} = kIT^2$ .

Таким образом, дробно-экспоненциальная функция Кольрауша, описывающая релаксационный модуль, в соответствии с соотношением (6) представляется в виде:

$$G'_{(f)} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right]. \quad (9)$$

Исходя из соотношений (6) и (9), выявляется связь между дефектом модулем  $\Delta G$  и действительной компонентой его комплексного модуля

$$\Delta G = \left(G'_{T_1} - G'_{T_2}\right) / G'_{T_1} \quad [28].$$

С учетом условия постоянства длины волны  $l$  и плотности исследуемой системы  $\rho$  в уравнении (5) можно принять, что  $G'_{T_1}$  и  $G'_{T_2}$  описываются соотношением (9).

Дробно-экспоненциальная функция Кольрауша (6), ранее использованная для описания функции релаксации в неорганических стеклах в

области температуры стеклования, была получена для статических режимов внешнего воздействия внешнего поля на систему, выводящих ее из состояния термодинамического и механического равновесия.

Для выяснения возможности ее использования в динамических режимах необходимо рассмотреть ее асимптотические характеристики при граничных условиях угловой или линейной скоростей  $0 < \omega \leq \infty$  или  $0 < 2\pi\nu \leq \infty$  соответственно. В общем случае, математическая зависимость между напряжением  $\sigma(t)$  и деформацией  $\varepsilon(t)$  для вязкоупругих систем в тензорном виде представляет мгновенное значение тензора напряжений от истории компонент тензора деформации и имеет вид:

$$\sigma_{ij}(t) = \overset{\infty}{\Psi}_{\Theta=0} [\varepsilon_{kl}(t - \Theta), \varepsilon_{kl}(t)], \quad (10)$$

где  $\overset{\infty}{\Psi}_{\Theta=0} [K]$  – линейный тензорный функционал, преобразующий каждую историю изменения деформации  $\varepsilon_{ij}(t)$  при временных значениях  $-\infty \leq t \leq \infty$  в соответствующую историю изменения напряжения  $\sigma_{ij}(t)$ ;  $i, j, k, l = 1, 2, 3$  или  $X, Y, Z$ . Этот функционал зависит от текущего значения деформации  $\varepsilon_{kl}(t)$  и соответствует эффекту мгновенной упругости. Если история деформации  $\varepsilon_{kl}(t)$  является непрерывной, а функционал  $\overset{\infty}{\Psi}_{\Theta=0} [K]$  линейным, то соотношение (10) может быть представлено в виде интеграла Стилтеса:

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^{\infty} \varepsilon_{kl}(t - \Theta) d\varphi_{ijkl}(\Theta), \quad (11)$$

где  $\varphi_{ijkl}(\Theta)$  – тензорная функция релаксации 4-го ранга. При этом  $\varphi_{ijkl}(\Theta) = 0$  при временных значениях  $-\infty < t < 0$ . Эта формула “наследственно-го” уравнения показывает, что напряжение  $\sigma_{ij}(t)$  не зависит от каких-либо сдвигов по шкале времени, т.е. это соотношение инвариантно по отношению к периоду  $\Theta$  во времени. Если деформация  $\varepsilon_{ij}(t) = 0$ , а тензорная функция релаксации  $\varphi_{ijkl}(\Theta)$  и ее первая производная  $d\varphi_{ijkl}(\Theta)/d\Theta$  непрерывны в интервале  $0 \leq t \leq \infty$ , то соотношение Стилтеса (11) представляется в виде:

$$\sigma_{ij}(t) = \varphi_{ijkl}(0)\varepsilon_{kl}(t) + \int_0^t \varepsilon_{kl}(t - \Theta) \frac{d\varphi_{ijkl}(\Theta)}{d\Theta} d\Theta. \quad (12)$$

После интегрирования уравнения (12) получаем:

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^t \varphi_{ijkl}(t - \Theta) \frac{d\varepsilon_{kl}(\Theta)}{d\Theta} d\Theta, \quad (13)$$

где функция  $\varphi_{ijkl}(t - \Theta)$  должна удовлетворять следующим условиям:

$$\lim_{\Theta \rightarrow 0} \varphi(t - \Theta) \equiv \lim_{t \rightarrow 0^+} \varphi(t) = +\infty, \quad (14)$$

а интеграл  $\int_0^t \varphi(\Theta) d\Theta$  должен сходиться.

В этом случае функция релаксации  $\varphi(t)$  является слабо сингулярной, где стремление  $t \rightarrow 0^+$  рассматривается с моментов времени  $t_i \geq t$ , т.е. с положительной области времен.

Кроме перечисленных выше требований к функции релаксации, она должна удовлетворять еще четырем асимптотическим условиям, которые, в свою очередь, должны при их сходимости удовлетворять функции (ядру) релаксации:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t) &= 1; \quad \lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t) = \lim_{p \rightarrow \infty} p\bar{\varphi}(p); \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) &\equiv \text{const}; \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) = \lim_{p \rightarrow 0} p\bar{\varphi}(p), \end{aligned} \quad (15)$$

где пределы функции рассмотрены при варьировании времен и частот  $p$  в преобразовании Лапласа.

Для упрощения математических операций определения асимптотических условий сходимости (соотношение 15) необходимо провести преобразование временной формы в частотную форму функции релаксации с привлечением уравнения Лапласа.

Преобразование Лапласа для этой функции представлено соотношением (16):

$$\bar{\varphi}(p) = \int_0^{\infty} e^{-(t/\tau)^b} e^{-pt} dt = \int_0^{\infty} e^{-[(t/\tau)^b + pt]} dt. \quad (16)$$

Вычисление этой функции в аналитическом виде затруднительно, поэтому применяется ее аппроксимация с разложением в степенной ряд:

$$\begin{aligned} e^{-(t/\tau)^b} &= 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^b + \frac{1}{2!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{2b} - \\ &- \frac{1}{3!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{3b} + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{nb} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{nb}. \end{aligned} \quad (17)$$

Интервал сходимости ряда (17) вся числовая ось, т.е. при любых временных значениях  $t$  этот ряд представляет временную форму функции релаксации (16).

Преобразование Лапласа для соотношения (17) позволяет выразить функцию релаксации в частотной области  $p$  и имеет следующий вид:

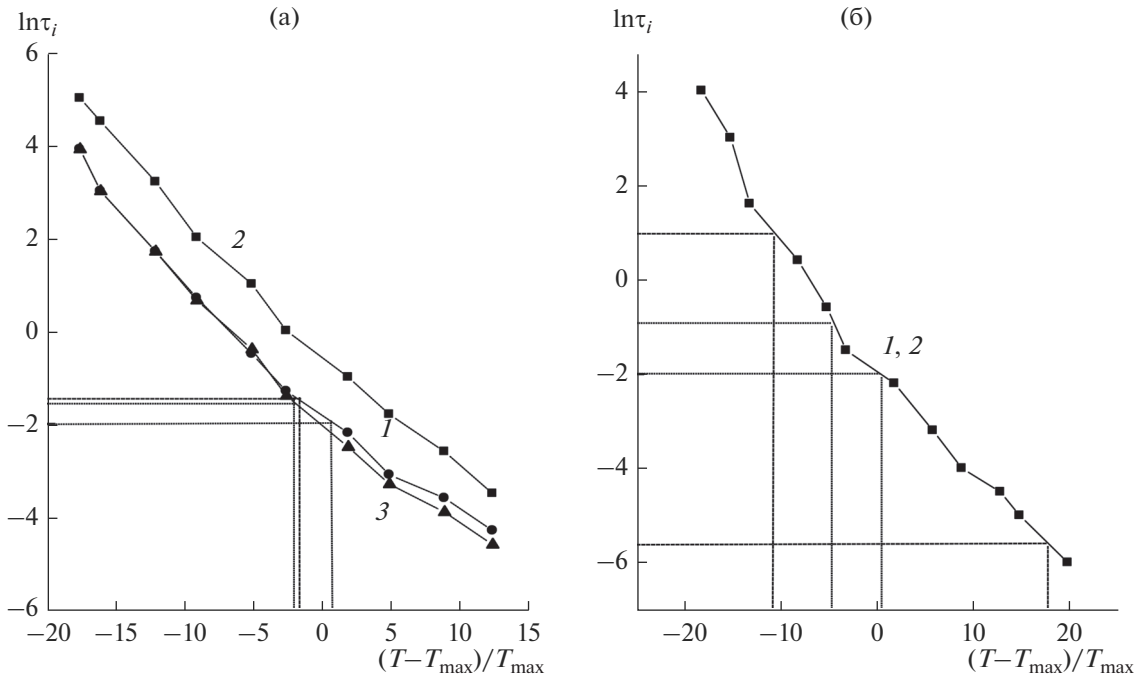


Рис. 3. Зависимость логарифма дискретного времени релаксации  $\ln\tau_i$ : немодифицированного (1 – оболочка, 2 – ядро) и модифицированного (3) затравочного латексного полимера (а) и статистического модифицированного (1) и немодифицированного (2) латексного полимера (б) [6].

$$\begin{aligned} \varphi(p) &= \Lambda \left[ e^{-(t/\tau)^b} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \tau^{nb}} \Lambda \left[ t^{nb} \right] = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \Gamma(nb+1)}{n! \tau^{nb} p^{nb+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \tau \Gamma(nb+1)}{n! (p\tau)^{nb+1}} = \quad (18) \\ &= \tau \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\Gamma(nb+1)}{n!} \frac{1}{(p\tau)^{nb+1}}, \end{aligned}$$

где  $\Lambda$  – оператор преобразования Лапласа,  $\Gamma$  – гамма функция,  $n$  – число членов ряда.

Рассмотрение соотношения (18) в области преобразования Лапласа показывает сходимость во всей комплексной плоскости при  $|p| > 0$ . Это означает, что предел отношения двух последующих членов ряда равен нулю, о чем свидетельствует соотношение (19):

$$\begin{aligned} U_n &= (-1)^n \frac{\Gamma(nb+1)}{n!} \frac{1}{(p\tau)^{nb+1}}; \\ U_{n+1} &= (-1)^{n+1} \frac{\Gamma(nb+b+1)}{(n+1)!} \frac{1}{(p\tau)^{nb+b+1}} \\ \lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{U_{n+1}}{U_n} \right| &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{\Gamma(nb+b+1) n! (p\tau)^{nb+1}}{(n+1)! (p\tau)^{nb+b+1} \Gamma(nb+1)} \right| = \\ &= \frac{1}{|p\tau|^b} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\Gamma(nb+b+1)}{\Gamma(nb+1)} \frac{1}{n+1} = 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, ряд в соотношении (18) сходится во всей комплексной плоскости, кроме начала координат. Так как каждый член соотношения (18) имеет смысл лишь в правой полуплоскости  $|p| > 0$ , то ряд может рассматриваться также при всех значениях  $|p| > 0$ .

Для определения возможности применения функции Кольрауша для описания процесса  $\alpha$ -релаксации в латексных полимерах необходимо проверить эту функцию и ее изображения по Лапласу в условиях асимптотической сходимости.

В соответствии с соотношениями (15), сходимость функции релаксации и ее изображений можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t) &= \lim_{t \rightarrow 0} \exp \left[ -\left( \frac{t}{\tau} \right)^b \right] = 1 \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \exp \left[ -\left( \frac{t}{\tau} \right)^b \right] = 0. \end{aligned} \quad (20)$$

Таким образом, исходя из сходимости соотношений (20), функция Кольрауша по формальным признакам может быть использована для описания процесса  $\alpha$ -релаксации.

Основываясь на выполненных математических преобразованиях, можно прийти к заключению:

с одной стороны, релаксационную неоднородность диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации

можно охарактеризовать на основе анализа температурного изменения дискретных времен релаксации. Как видно на рис. 3, температурные зависимости дискретных времен релаксации  $\tau_i$  в нормированном интервале температур подтверждают различие в релаксационной неоднородности латексных полимеров, синтезированных с привлечением двух методов проведения эмульсионной (затравочной и гомогенной) полимеризации, чему соответствует формирование микрогетерогенной и гомогенной структуры полимера.

В отличие от микрогетерогенного полимера, характеризующегося локализацией модификатора в “оболочке” латексных частиц типа “ядро—оболочка” на поверхности карбоксилсодержащих “ядер”, его введение в гомогенный полимер, карбоксильные группы которого распределены по всему объему, приводит к значительному росту релаксационной микрогетерогенности.

С другой стороны, математическая обработка непрерывного спектра времен релаксации, проведенная с привлечением уравнения Кольрауша для описания диссипативных процессов в латексных полимерах (рис. 2) и с учетом дефекта модуля (рис. 1), показала то, что релаксационная микрогетерогенность для немодифицированного полимера ниже, чем модифицированного. Для них коэффициент в уравнении Кольрауша  $b$  меняется от 0.7 до 0.3 соответственно, а расчетные значения функции релаксации хорошо укладываются на экспериментально полученных нормированных зависимостях интенсивностей диссипативных потерь  $\lambda/\lambda_{\max}$  от  $(T - T_{\max})/T_{\max}$  (рис. 2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 398.
2. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Золотаревский В.И., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 468.
3. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Плачев Ю.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 535.
4. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Материаловедение. 2012. № 10. С. 15.
5. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. № 12. С. 1427.
6. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2014. Т. 56. № 5. С. 1.
7. Асламазова Т.Р., Аверин А.А., Золотаревский В.И., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 437.
8. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 1. С. 92.
9. Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 2. С. 173.
10. Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 590.
11. Ломовской В.А., Бартенев Г.М., Синуцына Г.М. Устройство для определения релаксационных характеристик материалов. А. с. 1778627 Россия // Б. И. 1992. № 44. С. 18.
12. Bershtein V.A., David L., Egorov V.M., Egorova L.M., Yakushev P.N., Pissis P., Sysel P., Sindelar V. // Polymer. 2002. V. 43. P. 6943.
13. Bershtein V.A., David L., Egorov V.M., Yakushev P.N., Fainleib A.M., Grigorieva O., Bey I., Yakushev P.N. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 2005. V. 43. P. 3261.
14. Горшков А.А., Ломовской В.А., Польшваная Е.Н. Феноменологическое описание температурного дефекта модуля сдвига с позиций обобщенной модели Максвелла // Материалы X Менделеевского симпозиума “Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред”: Избранные доклады. Т. 2. М.: изд-во МАИ, 2004. С. 66–79.
15. Ломовской В.А. Проблемы структурообразования в дисперсных системах. Научное издание: Современные проблемы физической химии. М.: изд-во “Граница”, 2005. С. 193–209.
16. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: изд-во Металлургия, 1969. 330 с.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том VII. Теория упругости. М.: изд-во Наука, 1987. С. 246.
18. Ржаницын А.Р. Теория ползучести. Изд-во литературы по строительству, 1968. 416 с.
19. Работнов Ю.Н. Ползучесть элементов конструкций. М.: Наука, 1966. 752 с.
20. Ломовской В.А. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125.
21. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Павлов В.И. // Высокомолек. соед. Серия А. 1967. Т. 9. № 2. С. 365.
22. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Павлов В.И. // Механика полимеров. 1966. № 5. С. 738.
23. Ишлинский А.Ю. Прикладные задачи механики. Книга 1. Механика вязкопластических и не вполне упругих тел. М.: изд-во Наука, 1986. 359 с.
24. Ломовской В.А. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 3. С. 382.
25. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
26. Ломовской В.А. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 3. С. 5.
27. Константинов Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А., Саков Д.М., Ломовской В.А. // Материаловедение. 2017. № 2. С. 15.
28. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: изд-во Химия, 1978. 330 с.