

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.(64+24):539.199

ЭФФЕКТ ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ЛОКАЛЬНЫЕ
ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ В ЛАТЕКСНОМ
ПОЛИМЕРЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. Т. Р. Асламазова¹, *, В. А. Котенев¹, Н. Ю. Ломовская¹, В. А. Ломовской¹,
С. А. Шатохина¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Россия 119071, Москва, Ленинский пр., 31

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

Поступила в редакцию 04.07.2018 г.

После доработки 11.07.2018 г.

Принята к публикации 19.07.2018 г.

С привлечением динамической механической релаксационной спектроскопии исследованы локальные диссипативные процессы μ -релаксации, протекающие в латексном акрилатном полимере в области отрицательных температур, с учетом его модификации различными ионными фталоцианинами. Обнаружены характерные максимумы диссипативных потерь μ -релаксации, обусловленные изменением релаксационной структуры полимера.

Ключевые слова: релаксация спектроскопия, водорастворимость, латекс, диссипативные процессы, полимер, структура, дефект модуля, дифференциальные зависимости

DOI: 10.1134/S0044185619020037

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно о возможности варьирования физико-химических свойств полимера изменением сополимерного состава либо модифицированием полимерного материала для достижения требуемых характеристик пленок и покрытий на их основе.

Нами проводятся работы по модифицированию латексных полимеров водорастворимыми модификаторами на стадии приготовления композиционных пленок и покрытий с целью придания им эксплуатационных характеристик, пригодных для использования полимерных композиций в низкотемпературных условиях [1–4].

Исследуется и анализируется возможность повышения стабильности композиционных материалов в низкотемпературных условиях посредством введения в состав полимерного материала модификаторов. Такими модификаторами являются модификаторы, обладающие люминесцентными свойствами. К ним могут быть отнесены модификаторы различной химической природы, в т. ч. красители и фталоцианины [2, 4–6]. Интерес к водорастворимым фталоцианинам обусловлен, помимо их флуоресцентных свойств, способностью полностью совмещаться с водно-полимерными дисперсиями.

В работах [3, 4] обсуждался эффект отрицательной температуры на релаксационное поведение акрилового латексного полимера, модифицированного водорастворимым синим красителем индантренового типа и ионным фталоцианином $C_{88}H_{42}N_8O_{24}$, при температуре стеклования, при которой реализуется процесс α -релаксации. Было установлено увеличение интенсивности диссипативных потерь процесса α -релаксации в модифицированном полимере по сравнению с немодифицированным полимером и рост дефекта модуля, соответствующий снижению упругих свойств системы [2, 4]. Эти эффекты объяснены образованием дополнительных связей, приводящим к уплотнению структуры.

Кроме того, на полученных спектрах внутреннего трения $\lambda = f(T)$ в низкотемпературной области были обнаружены локальные мелкомасштабные диссипативные процессы. Природа этих процессов связывалась с наличием воды в структуре полимерных пленок. Это так называемые процессы μ -релаксации.

В данной работе проведен детальный теоретический анализ спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурных зависимостей частоты свободных затухающих крутильных колебаний с целью выяснения механизма и структурного происхождения μ -диссипативных потерь в акриловом ла-

тексном полимере, модификация которого проводится с использованием ионных фталоцианинов (ФТ): карбоксилсодержащего 2,3,9,10,16,17,23,24-окта [(3,5-бискарбоксо)-фенокси] фталоцианина $C_{88}H_{42}N_8O_{24}$ и (тетранатриевой соли) медьфталоцианина-3,4',4'',4'''-тетрасульфоновой кислоты $C_{32}H_{12}N_8CuS_4Na_4$. Анализируются изменения релаксационного поведения макроцепей высокоэластичного полимера в области отрицательных температур, более низких по сравнению с температурой стеклования, с учетом его модификации ионными фталоцианинами различной активности к полимеру, а также предварительной низкотемпературной обработки в режиме замораживания-размораживания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования был привлечен акрилатный латекс, подробно охарактеризованный в работе [1, 3, 4]. Температура стеклования составляет 5°C . Концентрация латекса составляет 30%. Средний размер частиц равен $d = 31 \pm 3$ нм. Их размер варьируется от 10 до 100 нм. Значение рН латекса равно 7.5.

Полимерные пленки готовили отливом латексов на тефлоновой подложке с последующим высушиванием на воздухе, а затем в вакуумном шкафу — до постоянного веса.

Анализ эффекта отрицательной температуры на релаксационное поведение полимеров проводили в режиме их предварительного замораживания при -30°C с последующим размораживанием при $+25^\circ\text{C}$. После этого они сохранялись при комнатной температуре в эксикаторе в течение трех суток до проведения релаксационных измерений.

В качестве водорастворимых модификаторов латекса использовали карбоксилсодержащий фталоцианин $C_{88}H_{42}N_8O_{24}$ [4] и натриевую соль медьсодержащего сульфатированного фталоцианина $C_{32}H_{12}CuN_8O_{12}S_4Na_4$.

Модификацию латексного полимера проводили введением фталоцианина в готовый латекс при массовом соотношении модификатор-латексный полимер 0.01 : 100.

Немодифицированные и модифицированные пленки готовили отливом приготовленных композиций на тефлоновой подложке с последующим высушиванием на воздухе, а затем в вакуумном шкафу — до постоянного веса.

Люминесцентные спектры полимера и его композиций с красителем снимались на спектрометре Fluorolog (Horiba) при полосах возбуждения 260 нм и 584 нм, соответственно. Выбор полос возбуждения основывался на спектрах поглощения полимера и модификатора, снятых с привлечением спектрометра Lambda 33 UV/VIS.

Максимум флуоресценции карбоксилсодержащего ФТ обнаружен при 680 нм, а медьсодержащего Cu -ФТ- SO_4 — при 390 нм [2, 4].

Взаимодействие фталоцианинов с полимером было изучено ранее в работе [2, 4] с привлечением метода ИК спектроскопии на Фурье-ИК-спектрометре Перкин-Элмер 2000. Для получения спектров пропускания образцы готовились нанесением исследуемых объектов на платину KRS-5 с последующим высушиванием. На ИК-спектре композиции полимер-карбоксилсодержащий ФТ отсутствуют характерные для $COOH$ -групп пики полимера и модификатора. В случае медь-ФТ- SO_4 изменения ИК-спектров полимера и модификатора не обнаружено.

Для выяснения природы релаксационных диссипативных процессов в полимерах снимались зависимости внутреннего трения λ от температуры и температурно-частотные зависимости в широком интервале температур от -150 до $+30^\circ\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте ≈ 1 Гц на горизонтальном крутильном маятнике [7–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены низкотемпературные участки спектра внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурной зависимости частоты колебательного процесса $\nu = f(T)$, протекающего в немодифицированном полимере и в полимере, модифицированном карбоксилсодержащим и сульфатированным фталоцианинами.

Полученные спектры показывают, что в интервале температур от -150 до -30°C наблюдается несколько налагаемых друг на друга диссипативных процессов. Это подтверждается теоретической обработкой температурных зависимостей частоты свободных затухающих крутильных колебаний (рис. 1в, г), где в этой области на кривых $\nu = f(T)$ наблюдается аномальное изменение частот ν , что приводит к появлению экстремума на дифференциальной зависимости dv/dT . Эти экстремальные изменения соответствуют аномальному поведению модуля сдвига исследуемых систем, который связан с частотой колебательного процесса ν .

Экспериментальные исследования физико-химических и физико-математических характеристик материалов различной химической природы, структуры и строения показывают, что динамические методы исследования внутреннего трения и соответственно изменения частоты колебательного процесса, возбужденного в исследуемом материале, являются гораздо более чувствительными, чем статические методы [11]. При этом изменение частоты колебательного процесса, возбуждаемого в системе, обнаруживается уже от

десятих долей герц, а точность определения частоты составляет 0.01% при $T = -150^\circ\text{C}$ и 0.2% при $T = +100^\circ\text{C}$.

В режиме свободных затухающих колебаний будем рассматривать только первую основную гармонику колебаний, для которой режим внешнего деформирующего воздействия определяется соотношением вида:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\pi x/2l), \quad (1)$$

где $\gamma(t)$ и γ_0 – текущее и амплитудное значение сдвига комплексного ряда, x – текущая координата вдоль продольной оси образца, l – длина образца.

Частота колебательного процесса при воздействии на образец определяется из уравнения (1) в виде [12]

$$\nu = 1/4 [GJ_a/l(J_s + 2J)]^{0.5}, \quad (2)$$

где G – модуль сдвига, J_a – полярный момент инерции поперечного сечения образца относительно продольной оси X , J_s – полярный момент инерции образца, J – полярный момент инерции дополнительных полюсных наконечников системы возбуждения крутильных колебаний.

Принимая во внимание то, что J_a , J_s , J и l не изменяются в процессе колебаний образца, то соотношение (2) представляется в виде

$$G = k_1 \nu^2, \quad (3)$$

где k_1 – постоянный коэффициент, учитывающий геометрические характеристики образца (J_a , J_s , J и l).

Модуль сдвига G определяется не только частотой колебательного процесса, но и зависит от температуры образца. Теоретически эта зависимость близка к линейной зависимости, и повышение температуры на 100 градусов соответствует линейному снижению модуля сдвига на 2–4% [13].

В этом случае модуль будет изменяться пропорционально частоте и температуре:

$$G(T)k_2 = k_1 [\nu^2(T)], \quad (4)$$

где k_2 – также постоянный коэффициент пропорциональности (k_2 не равен k_1).

Если k_2 и k_1 константы, то соотношение (4) может быть представлено в виде соотношения:

$$G_i(T)k_2/G_0(T)k_2 = k_1 [\nu_i^2(T)]/k_1 [\nu_0^2(T)]. \quad (5)$$

Отсюда следует, что относительное изменение модуля ΔG от температуры и частоты определяется в виде:

$$\Delta G(T) = \Delta \nu^2(T), \quad (6)$$

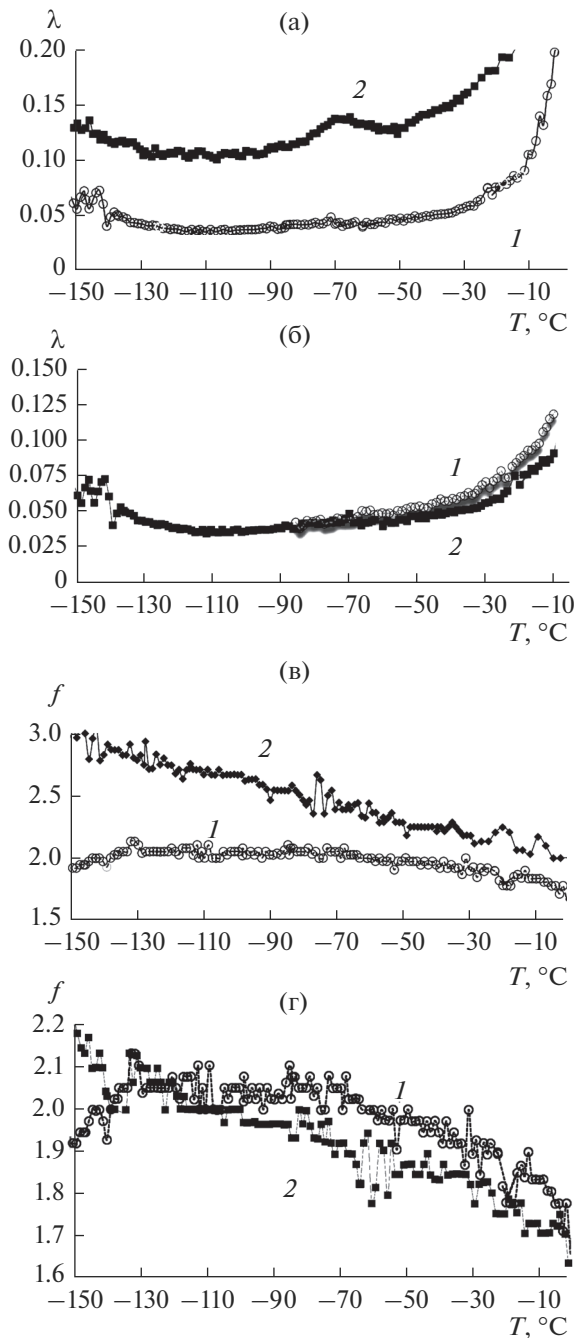


Рис. 1. Спектр внутреннего трения (а, б) и температурно-частотная зависимость (в, г) для немодифицированного полимера (кривые 1) и полимера, модифицированного (кривые 2) карбоксилсодержащим (а, в) и сульфатированным ФТ (б, г), в области отрицательных температур.

где G_i и G_0 – значения модуля сдвига при температуре T_i и T_0 соответственно.

Таким образом, температурное изменение частоты колебательного процесса $\Delta \nu^2(T)$ позволяет определить температурное изменение модуля сдвига материала исследуемого образца.

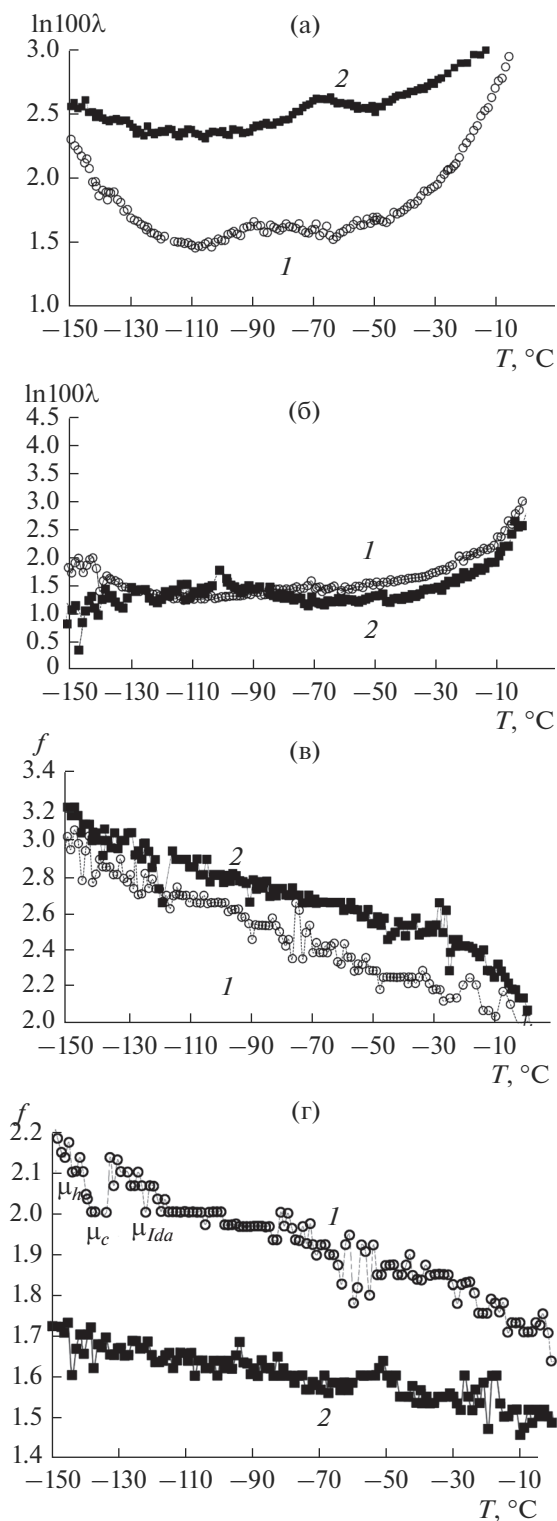


Рис. 2. Логарифмические зависимости внутреннего трения от температуры для модифицированного полимера карбоксилсодержащим ФТ (а) и сульфатированным ФТ (б) без предварительной обработки (1) и после обработки в режиме замораживания-размораживания (2), в области отрицательных температур.

Однако эксперименты показывают, что частота ν и, следовательно, модуль сдвига G отклоняются в определенных интервалах от теоретического, рассчитанного по соотношению (6). Это наблюдается в тех интервалах температур, где на спектрах внутреннего трения $\lambda = f(T)$ обнаруживаются пики локальных диссипативных процессов. Именно эти отклонения модуля позволяют не только более точно установить наличие диссипативного процесса малой интенсивности потерь на спектре внутреннего трения, но и установить феноменологический механизм этих потерь (релаксационный, резонансный, гистерезисный или фазовый). Для этого используется понятие дефекта модуля ΔG :

$$\Delta G = [G_0(T) - G_i(T)]/G_0(T) = [\nu_0^2(T) - \nu_i^2(T)]/\nu_0^2(T), \quad (7)$$

где $G_0(T)$ и $G_i(T)$ — значения модуля сдвига при температуре начала отклонения экспериментальной зависимости $G = f(T; \nu)$ от теоретической зависимости; $\nu_0(T)$ и $\nu_i(T)$ — аналогичные значения частоты колебательного процесса, возбужденного в исследуемом материале при температурах T_0 и T_i соответственно.

Полученные экспериментальные спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурные зависимости частоты $\nu = f(T)$ (рис. 1в, г) показывают, что в интервале температур от -150 до -30°C имеется несколько областей аномального поведения частоты. Это области проявления μ -пики потерь.

Анализ температурных зависимостей внутреннего трения полимеров свидетельствует о локальных диссипативных потерях, более слабых по сравнению с диссипативными потерями процесса α -релаксации. Однако механизм и структурное происхождение этих процессов недостаточно ясен. Логарифмическая форма спектров внутреннего трения дает более четкое представление о диссипативных процессах при отрицательных температурах.

На рис. 2 представлены спектры и температурно-частотные зависимости для полимеров, модифицированных карбоксилсодержащим (в) и сульфатированным фталоцианинами с учетом их обработки при отрицательной температуре в режиме замораживания-размораживания. На спектрах, представленных в логарифмической форме, обнаруживается более выраженная картина локальных диссипативных процессов, но, однако, она остается не ярко выраженной.

Температурное изменение частоты колебательного процесса ν (рис. 2) и локальное повышение диссипативных потерь на спектре внутреннего трения (рис. 1) в интервале температуры от -150 до 0°C позволяет предположить, что механизм

внутреннего трения в данном случае имеет двойственную природу.

Это объясняется тем, что в области температур от -150 до -130°C частота колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой латексной системе, снижается, образуя тем самым положительный дефект модуля $\Delta G > 0$ в соответствии с соотношением (7). Этот диссипативный процесс имеет вследствие этого релаксирующий механизм внутреннего трения. Это так называемый μ_c -процесс релаксации.

Затем, в интервале температур от -130 до -110°C дефект модуля становится отрицательным. Это μ_h – диссипативный процесс нерелаксационной природы.

Предполагается, что μ_c - и μ_h -локальные диссипативные процессы обусловлены наличием определенного количества воды, связанной в структуре латексной пленки [14–17].

При температурах ниже 0°C вода может присутствовать в структуре различных по химической природе и строению систем в виде нескольких сферических форм: гексагонального льда I_h , кубического льда I_c и аморфного стеклообразного состояния I_{DA} . При этом, только форма I_h является относительно термостабильной системой.

Системы I_c и I_{DA} являются термодинамически нестабильными, однако их трансформация в термодинамически стабильное состояние кинетически затруднено.

Кубический лед I_c образуется при температуре $-140\dots-120^\circ\text{C}$, и при повышении температуры до -120°C фаза I_c трансформируется в фазу гексагонального льда I_h .

Таким образом, и I_c и I_{DA} испытывают фазовой переход в одном температурном интервале, что и наблюдается в виде низкоинтенсивных пиков диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения (рис. 1) и сложным температурным поведением частоты затухающего колебательного процесса, т.е. модуля сдвига (рис. 2).

Для μ_h -процесса наблюдается положительный дефект модуля ΔG (снижение модуля сдвига при повышении температуры), а для μ_c – отрицательная величина дефекта модуля (увеличение модуля сдвига при повышении температуры).

Для I_{DA} процесса также характерен положительный дефект модуля.

Таким образом, μ_{Ida} -процесс имеет релаксационный механизм внутреннего трения, что характерно для всех стеклообразующих систем, а μ_h и μ_c -процессы – фазовый механизм внутреннего трения, отвечающий за фазовый переход от μ_c -структуры к μ_h -структуре.

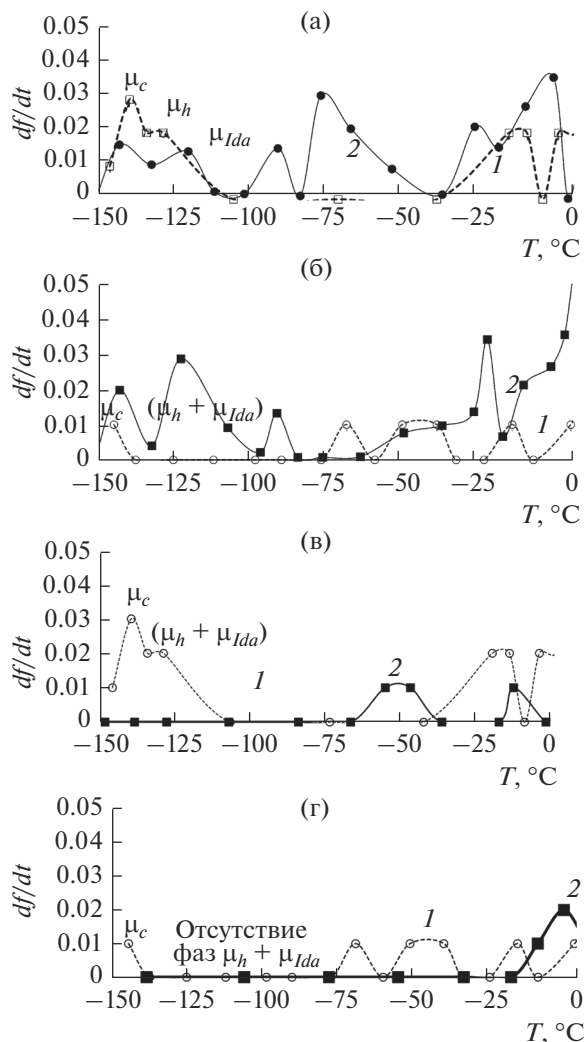


Рис. 3. Градиент частоты до (кривые 1) и после модификации (кривые 2) карбоксилсодержащим ФТ (а, б) и сульфатированным ФТ (в, г) без предварительной низкотемпературной обработки (а, б) и после обработки в режиме замораживания-размораживания (в, г).

С целью получения более четкой картины о протекании диссипативных процессов в полимерах, а также подтверждения наличия локальных диссипативных процессов при отрицательных температурах проведена теоретическая операция дифференцирования температурно-частотных зависимостей $\nu = f(T)$ рис. 1 и 2, на основании чего удастся выявить экспериментальные значения изменения частоты колебательного процесса в указанном интервале температур.

На рис. 3 представлены температурные зависимости градиента частоты полимера, модифицированного обоими фталоцианинами, как без предварительной низкотемпературной обработки, так и после обработки в режиме замораживания-размораживания.

Анализ градиента частоты указывает на проявление диссипативных потерь μ -релаксации в полимере, модифицированном карбоксилсодержащим фталоцианином, во всем интервале отрицательных температур по сравнению с немодифицированным полимером. Изменение релаксационной структуры полимера с введением активного модификатора при отрицательной температуре, скорее всего, является следствием разрушения взаимодействий в результате вымораживания следов воды в межчастичном пространстве латексной пленки [18, 19].

Предварительная обработка полимера в режиме замораживания-размораживания способствует разрушению связей в ходе вымораживания следов воды, что проявляется в активности диссипативных процессов μ -релаксации в сравнении с необработанным полимером.

С введением в полимер неактивного сульфатированного ФТ диссипативные потери μ -релаксации при отрицательных температурах практически исчезают, что особенно проявляется в полимере, предварительно обработанного в режиме замораживания-размораживания. Это можно связать с тем, что в присутствии этого модификатора в отрицательной области температур имеет место полное разрушение релаксационной структуры системы, сопровождающееся потерей релаксационных процессов, скорее всего, в результате нарушения целостности системы в процессе вымораживания следов воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных следует, что с привлечением динамической механической релаксационной спектроскопии удастся провести анализ эффекта фталоцианиновых модификаторов на релаксационное поведение полимера, как при температуре стеклования, так и при отрицательных температурах.

Показана роль активности модификатора на протекание диссипативных процессов α - и μ -релаксации.

В присутствии активного модификатора имеет место рост дефекта модуля полимера, свидетельствующий о некотором снижении упругих свойств системы в области температуры стеклования, что связывается с уплотнением структуры в результате возникновения дополнительных межмолекулярных взаимодействий.

Дифференциальная обработка температурно-частотных зависимостей позволила выявить влияние фталоцианиновых модификаторов на релаксационные процессы при отрицательных температурах. С учетом активности модификатора к полимеру выявлены температурные области проявления локальных диссипативных процессов μ -релаксации. Как и в случае процесса α -релаксации,

диссипативные потери процесса μ -релаксации, протекающие при отрицательных температурах, возрастают в случае активного модификатора, также свидетельствуя о снижении упругости полимерного материала в результате вымораживания следов воды и разрыва межмолекулярных связей.

Хотя упругие свойства латексного полимера после модификации активным фталоцианином снижаются по сравнению с немодифицированным полимером, следует обратить внимание на тот факт, что в отличие от последнего модифицированный полимер проявляет их в той или иной мере во всем интервале отрицательных температур, даже после его предварительной обработки в режиме замораживания-размораживания.

В присутствии неактивного модификатора изменения дефекта модуля и соответственно упругих свойств полимера при температуре стеклования по сравнению с немодифицированным полимером не обнаружено.

Дифференциальная обработка температурно-частотных зависимостей, полученных для полимера с неактивным модификатором при отрицательных температурах, свидетельствует о практически полном исчезновении релаксационных процессов μ -релаксации, сопровождающимся разрушением релаксационной структуры системы в результате вымораживания следов воды.

Таким образом, с привлечением динамической механической релаксационной спектроскопии удастся проанализировать эффект фталоцианиновых модификаторов различной активности к полимеру на диссипативные процессы α - и μ -релаксации, а также его упругие свойства как при температуре стеклования, так и в области отрицательных температур. Учет и контроль изменения упругих свойств полимера в ходе его модифицирования при отрицательных температурах актуально для оценки возможности использования тех или иных модификаторов в экстремальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы Президиума РАН: Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах Арктической зоны РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 621.
2. 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.
3. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия по-

- верхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 1. С. 92.
4. 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. 57.
 5. Chernyad'ev A.Yu., Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. N. 5, P. 817.
 6. Tameev A.R., Yusupov A.R., Vannikov A.V., Tedoradze M.G., Enakieva Yu.Yu., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. N. 6. P. 1076.
 7. Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. N. 6. P. 1081.
 8. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
 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. Startsev V.O., Lebedev M.P., Molokov M.V. // Mechanics of composite materials. 2018. V. 58. № 1. P. 13.
 12. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М., Атомиздат, 1975. С. 471.
 13. Физическая энциклопедия. М., Научное изд-во "Большая Российская энциклопедия", 1992.
 14. Gillon M.Y., Alfy D., Bartoc A.P., Csany G. // J. Chem. Phys. 2013. V. Bd. 139. P. 244.
 15. Benjamin J. Murray, Allon K. // Phys. Chem. 2006. P. 186.
 16. Nobuhiro M., Hironori Y., Aso M. // Spectrochimica Acta. 2010, Part A77. P. 1040.
 17. Stephen G.Warren // App. Optic. 1984. V. 23. P. 1206.
 18. Ломовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 2. С. 119.
 19. Бартнев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Ю.В., Карандашова Н.Ю., Туликова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 35. № 10. С. 1659.