

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.(64+24):539.199

ЛОКАЛЬНЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ
В ЛАТЕКСНОМ ПОЛИМЕРЕ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. Т. Р. Асламазова¹, *, В. А. Ломовской¹, В. А. Котенев¹, А. Ю. Цивадзе¹

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

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

Поступила в редакцию 29.01.2018 г.

После доработки 17.07.2018 г.

Принята к публикации 11.08.2018 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 предварительной обработки в режиме замораживания-размораживания. Для выявления областей их проявления проведена дифференциальная обработка температурно-частотных зависимостей. Обнаружены характерные максимумы диссипативных потерь μ -релаксации, обусловленные изменением релаксационной структуры полимера в результате изменения дефекта модуля полимера.

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

DOI: 10.1134/S0044185619030057

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых морозостойких композиционных материалов с участием латексных полимерных связующих различного технологического применения является перспективным, так как они могут широко использоваться в различных областях благодаря ряду их преимуществ [1, 2].

В ряде работ [3–8] исследованы физико-химические свойства таких латексных полимеров и полимерных композиций с водорастворимыми модификаторами с целью выявления областей проявления диссипативных потерь процессов μ -релаксации в широком интервале отрицательных температур, а также процесса α -релаксации при температуре стеклования ($T_{ст}$). Показана возможность привлечения метода динамической механической релаксационной спектроскопии для описания эффекта отрицательных температур на свойства латексных полимеров.

Метод динамической механической релаксационной спектроскопии основывается на рассмотрении системы как совокупности структурных подсистем. В этом случае каждый релаксационный переход связан с подвижностью структурно-кинетических единиц определенной структурной подсистемы, которые обладают квазинезависимостью своей реакции на внешнее воздействие [9, 10]. Это проявляется в виде набора пиков диссипативных потерь на спектре внутреннего трения [11–14], исследова-

ние и описание которых дают картину проявления различных эффектов.

Известно [15, 16], что на спектре внутреннего трения процесс α -релаксации описывается пиком диссипативных потерь наибольшей интенсивности при температуре стеклования, которые обусловлены размораживанием сегментальной подвижности макромолекул полимера при его переходе от упругой реакции к высокоэластичной.

В работах [8, 9, 17] показано, что, помимо изменения интенсивности диссипативных процессов α -релаксации, на релаксационных спектрах латексных полимеров могут наблюдаться локальные диссипативные процессы μ -релаксации гораздо более слабой интенсивности как выше, так и ниже $T_{ст}$. Природа локальных диссипативных процессов в каждом отдельном случае может трактоваться с учетом полимерной структуры и условий, в которой она находится.

В работе [7, 8] обсуждается диссипативный процесс μ -релаксации в латексных полимерах значительно меньшей интенсивности λ , обнаруживаемый в области отрицательных температур. Авторы основывают анализ полученных результатов на том, что эти диссипативные потери характеризуют полимеры, находящиеся в твердом стеклообразном состоянии при температурах $T \leq T_{ст}$, и релаксационные параметры этой системы представляют собой совокупность структурных под-

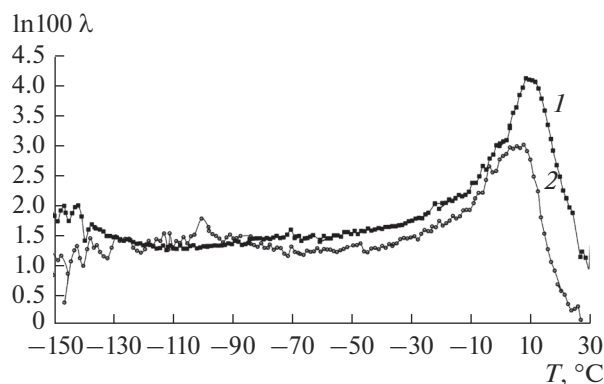


Рис. 1. Температурная зависимость логарифма внутреннего трения λ латексного полимера без предварительной низкотемпературной обработки (1); после цикла замораживания-размораживания (2).

систем, которым соответствуют локальные диссипативные упругие характеристики [10, 15, 16].

В работах [4, 8] с привлечением динамической механической релаксационной спектроскопии исследованы диссипативные процессы α - и μ -релаксации, протекающие в акриловых полимерах с участием водорастворимых модификаторов в области температур от -150 до $+100$ °C с учетом предварительной обработки их в режиме замораживания-размораживания. Обнаружено значительное изменение интенсивности процесса α -релаксации после предварительной низкотемпературной обработки.

В работах [3, 4] были обнаружены локальные диссипативные процессы μ -релаксации в латексном акриловом полимере с температурой стеклования $\leq +5$ °C в области температур от -150 и 0 °C, которые характеризуются слабой интенсивностью максимумов диссипативных потерь. Для выявления процессов μ -релаксации проведен анализ логарифмической формы температурно-частотной зависимости, однако картина изменения релаксационной структуры и соответственно упругих свойств латексного полимера остается недостаточно ясной, и поэтому говорить о причинах их проявления оказалось преждевременно.

В данной работе проведена дифференциальная обработка температурно-частотных зависимостей локальных диссипативных процессов μ -релаксации в полимерах при температурах от -150 и 0 °C с целью выяснения их протекания и влияния на упругие свойства полимера, что позволит выявить области структурной подвижности, ответственные за эксплуатационную стабильность полимерного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования был привлечен карбоксилсодержащий стирол-акрилатный латекс [3–8]. Расчетная температура стеклования равна 5 – 6 °C. Концентрация латекса составляет 30%. Средний размер частиц равен $d = 31 \pm 3$ нм, и 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 температуры на релаксационное поведение полимера проводили в режиме их замораживания при -30 °C в течение 24 ч с последующим размораживанием.

Для выяснения природы релаксационных диссипативных процессов снимались спектры внутреннего трения $\lambda = f(T, \text{°C})$ в интервале температур от -150 до $+50$ °C в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте $\nu \approx 1$ Гц на горизонтальном крутильном маятнике [11–14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе анализируются изменения релаксационного поведения макроцепей высокоэластичного полимера в области отрицательных температур, более низких по сравнению с температурой стеклования.

Для анализа релаксационного поведения полимера и возможности проявления диссипативных процессов μ -релаксации при отрицательных температурах, гораздо ниже температуры стеклования, на рис. 1 представлены логарифмические зависимости внутреннего трения от температуры.

Логарифмическая форма интерпретации спектра внутреннего трения позволяет обнаружить релаксационное поведение полимеров в области от -150 до -40 °C, свидетельствующее о протекании диссипативных процессов μ -релаксации меньшей интенсивности, чем процесс α -релаксации при $T_{ст}$. Это может быть результатом разрушения водородных связей при столь низких температурах из-за замораживания следов воды.

С целью получения более четкой картины о протекании диссипативных процессов в полимерах при отрицательных температурах была проведена дифференциальная обработка температурно-частотных зависимостей.

Температурные зависимости частоты и дифференциала частоты колебательного процесса в полимере df/df представлены на рис. 2а, 2б. Они дают представление о характере протекания диссипативных процессов в широком интервале температур от -150 до $+20$ °C. Видно (б) наличие, по крайней мере, трех выраженных участков изме-

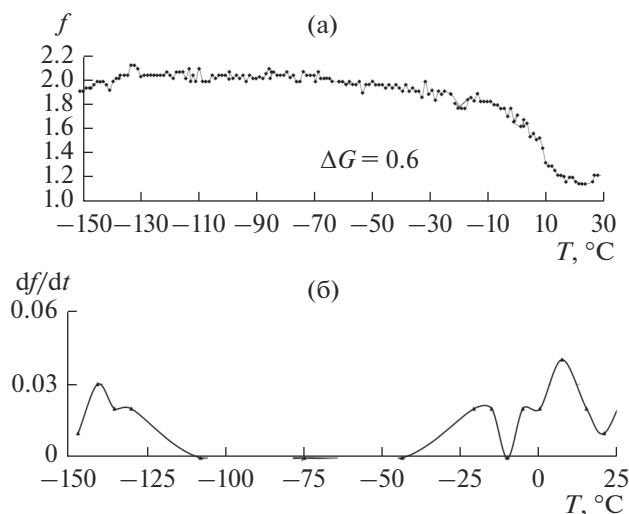


Рис. 2. Температурная зависимость частоты (а) и дифференциала частоты (б) колебательного процесса df/dt в полимере без предварительной низкотемпературной обработки.

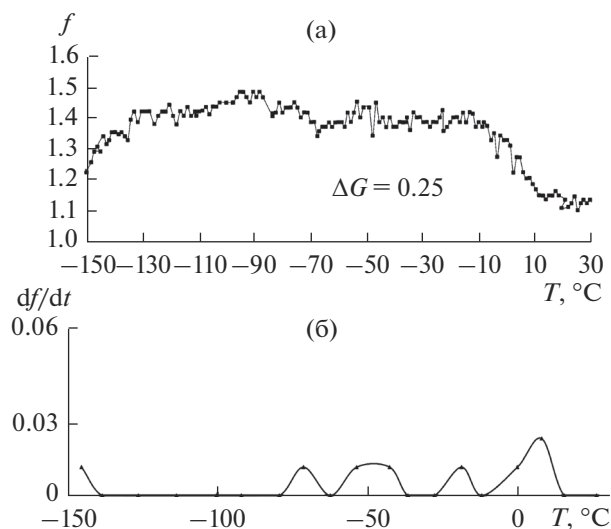


Рис. 3. Температурная зависимость частоты (а) и дифференциала частоты (б) колебательного процесса df/dt в полимере после предварительной низкотемпературной обработки.

нения градиента частоты, один из которых соответствует спаду температурно-частотной зависимости (а) при $T_{ст}$ полимера. Из рисунка также видно наличие двух областей максимумов дифференциала температурно-частотной зависимости от -150 до -110°C и от -45 до -10°C , соответственно, указывающее на релаксационную подвижность в исследуемых полимерных системах ниже $T_{ст}$ в этих областях температур. Очевидно, что интенсивность максимумов градиента частоты при отрицательных температурах, соответствующих локальным диссипативным процессам, ниже, чем интенсивность максимума при температуре стеклования $T_{ст}$. Механизм диссипативных процессов μ -релаксации в столь экстремальных условиях, хотя и остается недостаточно ясным, однако позволяет говорить о разрушении, по крайней мере, водородных связей, что может обусловить релаксационную подвижность макроцепей.

На рис. 2а представлено значение дефекта модуля ΔG , оцениваемого по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурно-частотной зависимости и характеризующему упругие свойства полимерной системы. Чем выше значение дефекта модуля, тем менее выражены упругие свойства. Это может быть использовано для анализа низкотемпературного воздействия на упругие свойства полимера [15–17].

На рис. 3а, 3б представлена температурная зависимость частоты и дифференциала частоты колебательного процесса df/dt в полимере после его предварительной низкотемпературной обработки.

Полученные температурные зависимости дифференциала частоты колебательного процес-

са в полимере df/dt в полимере после обработки в режиме замораживания-размораживания свидетельствуют о существенном изменении релаксационного спектра по сравнению со спектром необработанного полимера. На рис. 2, 3 видно снижение интенсивности градиента частоты для всех пиков диссипативных потерь как α -, так μ -релаксации. При этом обнаруживаются четыре области проявления интенсивности градиента частоты, один из которых соответствует спаду температурно-частотной зависимости (а) при температуре стеклования полимера, как и на рис. 2. Та же картина наблюдается в случае пика от -45 до -10°C . Низкотемпературный пик не наблюдается, зато появилось два слабых пика при температурах от -70 до -60°C и от -60 до -40°C . На основании обнаруженной картины можно заключить, что при воздействии при температурах от -150 до 0°C характер разрушения межмолекулярных связей в исследуемых полимерных системах изменяется, проявляясь в понижении интенсивности диссипативных потерь процесса μ -релаксации после обработки полимера в режиме замораживания-размораживания, так же как это имело место в случае процесса α -релаксации.

Дефект модуля в этом полимере ниже, чем в необработанном полимере рис. 2а, что указывает на снижение его упругих свойств. Полагаем, это имеет место из-за уплотнения полимерной структуры в результате вымораживания следов атмосферной влаги в межчастичном пространстве пленки исследуемого латексного полимера, который характеризуется высокой гидрофильностью [18].

Обнаруживаемое снижение интенсивности максимумов градиента частоты в случае обработанного полимера может быть объяснено меньшими значениями дефекта модуля на температурно-частотной зависимости на рис. 3.

Полученные результаты соответствуют спектру внутреннего трения в латексном полимере, не обработанного и после обработки в режиме замораживания-размораживания на рис. 1. Видно, что такое воздействие приводит к снижению интенсивности максимума диссипативного процесса α -релаксации, указывая на снижение упругих свойств полимера и коррелируя с данными температурно-частотных зависимостей рис. 2а и 3а.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

– обнаруживаемые на спектре внутреннего трения локальные диссипативные процессы μ -релаксации свидетельствуют о разрушении полимерной структуры в низкотемпературных областях;

– дифференциальная обработка температурно-частотных зависимостей позволяет выявить температурные области разрушения полимерной структуры, которым соответствует повышение подвижности макромолекул, и соответственно, протекания процессов μ -релаксации в низкотемпературных областях;

– предварительная обработка полимера в режиме “замораживание-размораживание” вызывает, может быть и незначительное на этом этапе, нарушение химических связей, но проявляется в изменении интенсивности градиента температурно-частотной зависимости после повторного воздействия отрицательных температур, используемых в экспериментальной методике, как для процесса α -релаксации при температуре стеклования, так и процесса μ -релаксации в низкотемпературной области;

– низкотемпературная обработка полимера вызывает снижение интенсивности диссипативных потерь процесса α -релаксации при температуре стеклования из-за уплотнения структуры в результате вымораживания следов воды в межчастичном пространстве полимерной пленки;

– низкотемпературная обработка полимера приводит к изменению спектра градиента частоты, характеризующего протекание процесса μ -релаксации в низкотемпературной области как результат разрушения межмолекулярных взаимодействий;

– снижение интенсивности пиков диссипативного процесса μ -релаксации полимера, обработанного в режиме замораживания-размораживания, по сравнению с необработанным полимером объяснено меньшим значением дефекта модуля, оцениваемое

мого из температурно-частотных зависимостей и коррелирующего с его упругими свойствами;

– предварительная низкотемпературная обработка полимера вызывает снижение интенсивности диссипативных процессов α -релаксации и дефекта модуля в области температуры стеклования, что также подтверждает снижение упругих свойств полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Елисеева В.И., Асламазова Т.Р.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 2. С. 398.
2. *Aslamazova T.R.* // Progress in organic coatings. 1995. V. 25. № 2. P. 109.
3. *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.
4. *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. 1012.
5. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 519.
6. *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.
7. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 1. С. 92.
8. *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.
9. *Ломовской В.А.* // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. № 2. С. 161.
10. *Ломовской В.А.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 5. С. 1125.
11. *Бартенев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
12. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
13. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б., Хлебникова О.А., Киселев М.Р.* // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
14. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 299.
15. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 2. С. 119.
16. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Ю.В., Карандашова Н.Ю., Туликова В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 35. № 10. С. 1659.
17. *Ломовской В.А.* // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 291.
18. *Елисеева В.И., Асламазова Т.Р., Рабинович Я.И., Мовчан Т.Г.* // Коллоидный журн. 1991. Т. 53. № 1. С. 24.