

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.68;544.54.77;691.175.2

### ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 2020 г. Т. Р. Асламазова<sup>1</sup>, \*, В. И. Золотаревский<sup>1</sup>, Н. Ю. Ломовская<sup>1</sup>,  
В. А. Ломовской<sup>1</sup>, В. А. Котенев<sup>1</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 05.07.2019 г.

После доработки 06.08.2019 г.

Принята к публикации 13.08.2019 г.

Методом динамической механической релаксационной спектроскопии исследован эффект ионизационного облучения на диссипативные процессы  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксации в полимере, не наполненном и наполненном высокодисперсным порошком железа, с учетом структуры полимера. Анализ структуры полимера проведен на основе данных по топографии поверхности, полученных с применением атомно-силовой микроскопии. Показана корреляция эффекта облучения на температурное положение максимумов и интенсивность диссипативных процессов на спектрах внутреннего трения, а также на температурно-частотную зависимость со структурными изменениями, проявляющимися в сшивании и уплотнении полимера.

*Ключевые слова:* излучение, релаксация, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, упругие свойства, высокодисперсный порошок железа

DOI: 10.31857/S0044185620010039

#### ВВЕДЕНИЕ

Создание композиционных материалов на основе матричных композитов с участием полимерных связующих и металлических наполнителей перспективно, так как последние могут эффективно противодействовать воздействию окружающей среды на конструкционные материалы и обеспечить снижение экологической нагрузки на окружающую среду [1–4]. Использование металлических наполнителей может также способствовать увеличению прочности, твердости и модуля упругости композиционного полимера.

Полимерное связующее в составе матричного композита должен отвечать ряду эксплуатационных механических и прочностных характеристик, обеспечивающих требуемое качество композиционного покрытия. Помимо традиционных химических методов получения полимерного материала с необходимыми свойствами, представляют интерес радиационно-химические методы, так как для достижения тех или иных свойств полимерного связующего можно использовать способность ионизирующего излучения даже при сравнительно небольших дозах облучения вызывать существенное изменение структуры и свойств полимера [5–10].

Хорошо известно об использовании ионизационного облучения для модифицирования поверхностных покрытий, в частности, для отверждения лакокрасочных, декоративных, магнитных, токопроводящих покрытий, печатных красок и т.п. на различных поверхностях [5–10].

В качестве связующего в таких композиционных покрытиях широко используются высокоэластичные полимерные материалы.

В работе [11, 12] показана возможность анализа эффекта ионизационного облучения на физико-механические и физико-химические свойства полимеров с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии [13–18] на основе исследования диссипативных процессов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксации, протекающих в латексных акриловых полимерах до и после облучения в широком интервале температур. Обнаружено 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.

В данной работе предпринята попытка сопоставить проявление эффекта ионизированного облучения на физико-механические свойства вы-

сокоэластичного акрилового полимера с учетом их релаксационной структуры в отсутствие и присутствии высокодисперсного порошка железа. Свойства исследованы с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии [13–18]. Исследование основано на анализе диссипативных процессов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксации, протекающих в ненаполненном и наполненном 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 наполнения системы металлическим наполнителем.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования были привлечены высокоэластичные акрилатные полимеры с температурой стеклования ( $T_{ст}$ ) 5 и 15°C.

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  $60 \times 5 \times 0.5$  мм.

Образцы наполненных полимерных пленок готовили введением в состав латексного полимера 1 мас. % высокодисперсного порошка железа.

Микрофотографии поверхности пленок полимера с  $T_{ст}$  15°C получены с привлечением атомно-силового микроскопа Enviroscope (Bruker). Индентором служил кантилевер NSG-0301, имеющий согласно паспортным данным жесткость 1.5–15 Н/м, резонансную частоту 90 кГц, высоту зонда 16 мкм, соотношение высоты к диаметру основания 4 : 1, радиус кончика 10 нм.

Для выяснения природы релаксационных диссипативных процессов в латексном полимере с  $T_{ст}$  5°C снимались температурные зависимости спектров внутреннего трения  $\lambda$  и температурно-частотные зависимости в широком интервале температур от –150 до +100°C в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте  $\nu \approx 1$  Гц на горизонтальном крутильном маятнике [13–18].

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные по топографии и профиль поверхности полимерных пленок, полученные с привлечением атомно-силовой микроскопии латексных полимеров, наполненных порошком железа, до и после облучения.

На топографическом рис. 1 необлученной ненаполненной пленки (а) хорошо просматриваются латексные частицы, достаточно равномерно распределенные по ее поверхности. После наполнения полимера (рис. 1в) обнаруживаются участки, в которых латексные частицы скорее всего локализируются вокруг частиц высокодисперсного порошка железа, что снижает равномерность поверхности. Это подтверждает изменение профиля поверхности после наполнения, о чем свидетельствует его рост от  $\pm 50$  до  $\pm 80$  мкм.

После облучения ненаполненного полимера топография поверхности изменяется (рис. 1б), что проявляется в коалесценции латексных частиц, и следовательно, уплотнении всего объема полимера. Это сопровождается повышением равномерности поверхности и снижением ее профиля от  $\pm 50$  до  $\pm 10$  мкм.

Равномерность облученной наполненной пленки (рис. 1г) нарушается при введении наполнителя и снижается в сопоставлении с облученной ненаполненной пленкой (рис. 1б). Профиль поверхности изменяется от  $\pm 30$  до  $\pm 10$  мкм соответственно.

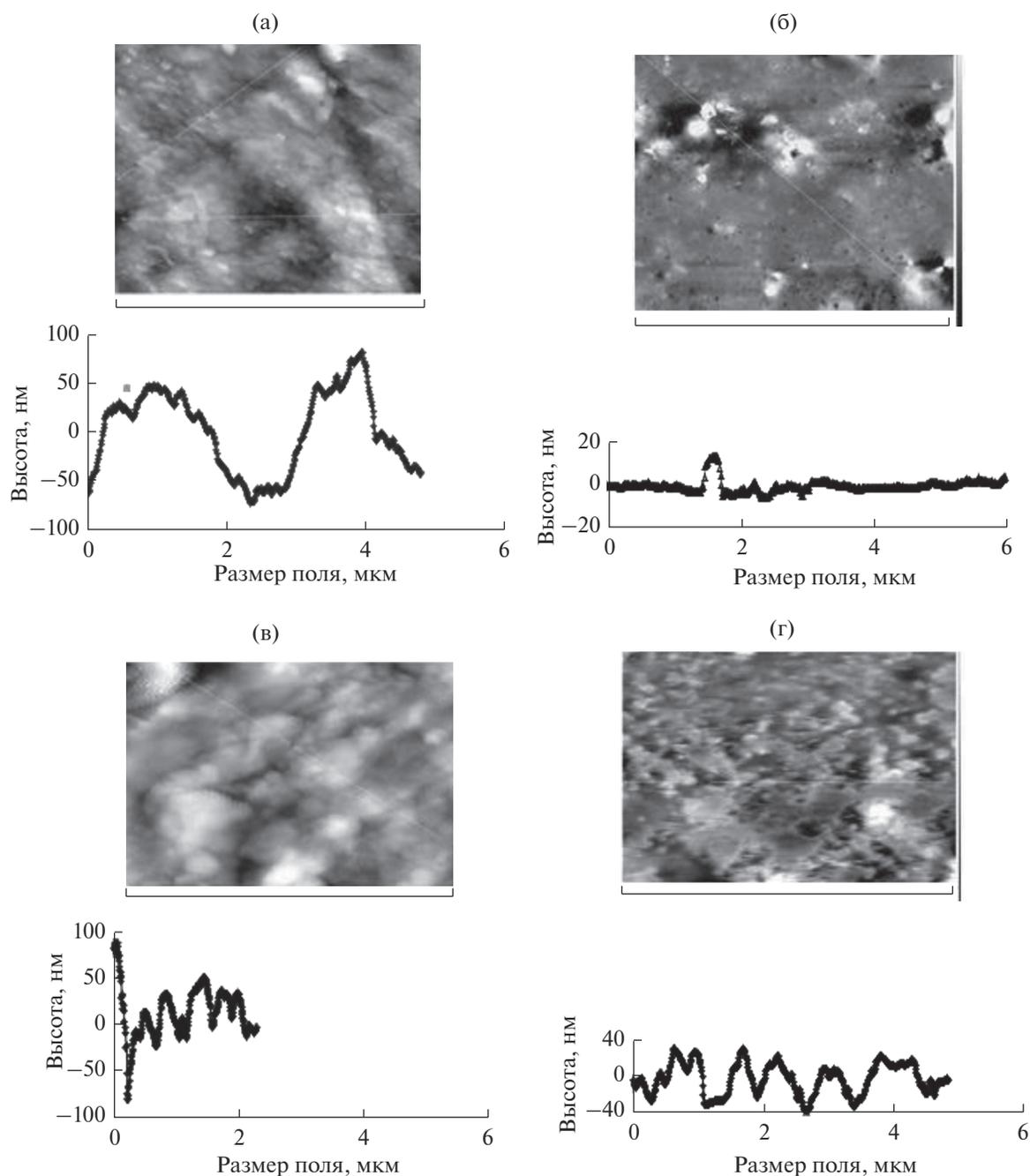
В то же время равномерность поверхности облученной наполненной пленки выше, чем необлученной наполненной пленкой (рис. 1в) в результате коалесценции латексных частиц под воздействием ионизационного облучения. В этом случае профиль поверхности изменяется от  $\pm 30$  до  $\pm 80$  мкм соответственно.

С учетом изменения топографии и профиля поверхности полимерных пленок после облучения и наполнения можно было ожидать различия в проявлении диссипативных процессов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксации в необлученных и облученных полимерах до и после введения порошка железа при различных температурах. Эффект ионизационного облучения на эти процессы изучен на основе анализа релаксационного поведения ненаполненного и наполненного латексного полимера с  $T_{ст}$  5°C до и после его воздействия.

На рис. 2 представлен спектр внутреннего трения и температурная зависимость колебательного процесса для **необлученного** полимера до и после наполнения высокодисперсным порошком железа.

На спектре внутреннего трения видно наличие всех трех типов диссипативных процессов  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\mu$ -релаксации, протекающих в ненаполненном и наполненном полимере. Основываясь на результатах, представленных на рис. 2, ниже приводится описание эффекта высокодисперсного наполнителя на релаксационные процессы, протекающие в системе.

Введение железа в полимерную матрицу существенно преобразует спектр внутреннего трения  $\lambda = f(T, ^\circ\text{C})$  и температурную зависимость частоты



**Рис. 1.** Топография и профиль поверхности пленок латексного полимера ( $T_{ст}$  15°C) до (а, в) и после облучения (б, г): (а, б) – без наполнителя; (в, г) – в присутствии наполнителя.

ты колебательного процесса  $v = f(T, ^\circ\text{C})$ , возбужденного в исследуемой системе:

1) для наполненного полимера обнаруживается рост подвижности макроцепей при температурах от  $-140$  до  $-60^\circ\text{C}$ , что может быть объяснено разрушением структуры в присутствии металлических частиц и, в связи с этим, упрощением выможивания следов воды. Температурно-частотные зависимости, полученные для наполненного

полимера, подтверждают рост активности полимерных цепей при отрицательных температурах. Кроме того, надо принять возможность интенсификации преобразования кубической структуры и аморфной молекулярной воды в гексагональную модификацию в области температур от  $-150$  до  $-75^\circ\text{C}$  [12];

2) в температурной области вблизи  $T_{ст}$  спектра внутреннего трения при свободных затухающих

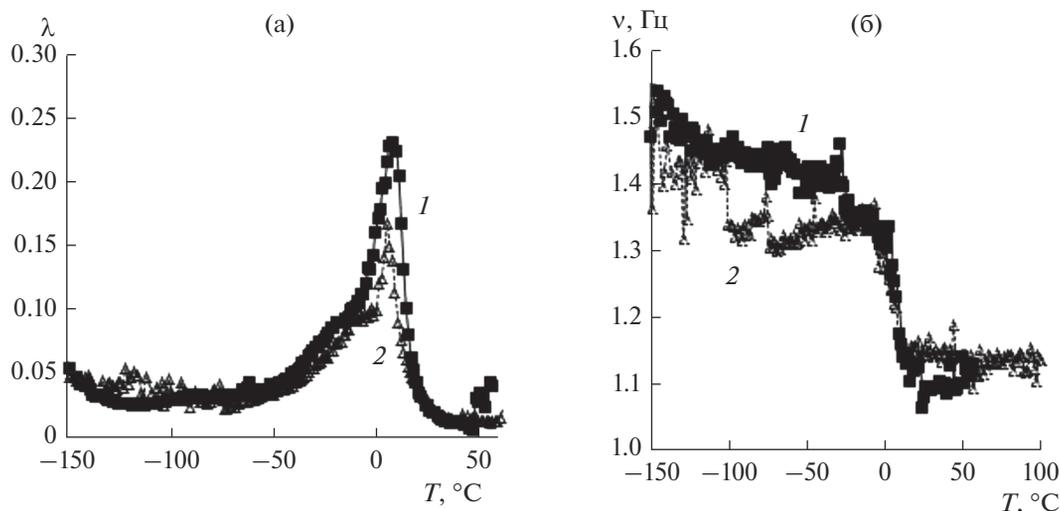


Рис. 2. Спектр внутреннего трения (а) и температурная зависимость колебательного процесса (б) для необлученного полимера до (1) и после (2) наполнения порошком железа.

колебаниях наблюдается пик потерь  $\alpha$ -релаксации, интенсивность которого снижается с введением наполнителя. Снижение интенсивности пика диссипативных потерь свидетельствует о возможности нарушения сплошности элементов релаксационной структуры при переходе от ненаполненного полимера к наполненной системе. Для наполненного полимера наблюдается ощутимое снижение интенсивности максимума  $\alpha$ -релаксации, ответственного за подвижность макроцепей полимера, при незначительном снижении температуры стеклования от 6 до 4  $^{\circ}\text{C}$ ;

3) диссипативный процесс внутреннего трения в ненаполненном и наполненном латексном полимере имеет релаксационный механизм, на что указывает резкое падение модуля сдвига  $G$  для исследуемых систем (рис. 2б);

4) так как модуль сдвига системы  $G = \rho v^2$  ( $\rho$  – плотность полимерной системы), можно сопоставить (рис. 2б) величину модуля для ненаполненной (кривая 1) и наполненной системы (кривая 2) при температуре  $-100^{\circ}\text{C}$ : она пропорциональна  $\sim 2.10$  и  $\sim 1.76$ , соответственно. С повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу  $\alpha$ -релаксации, имеет место резкое снижение модуля сдвига, указывающее на разрушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля  $\Delta G$ , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса;

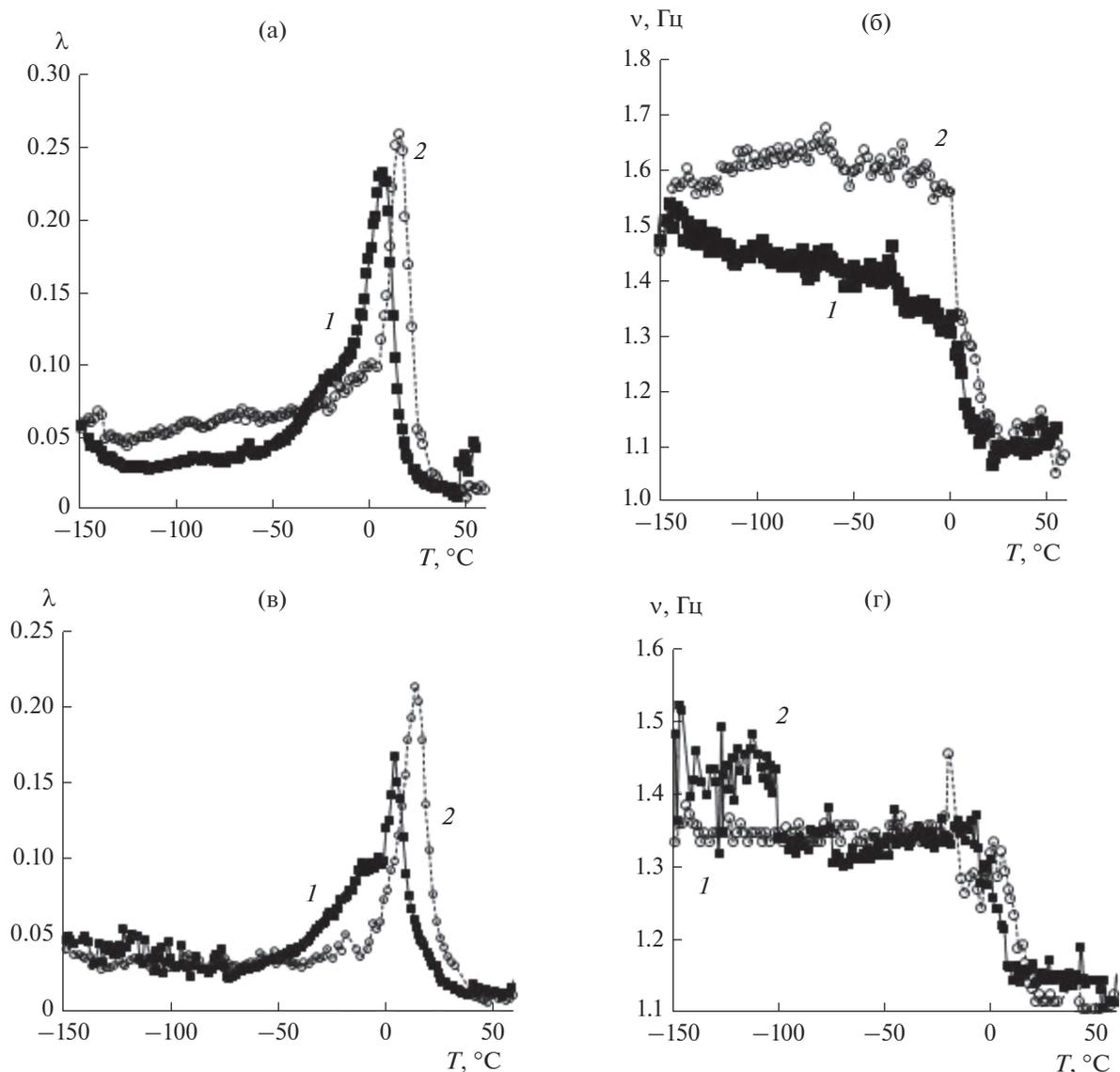
5) наличие дефекта модуля  $\Delta G$  проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля сдвига при повышении температуры исследуемой латексной системы. Величина дефекта модуля  $G$  позволяет характеризовать упругие свойства си-

стемы. При меньших значениях  $\Delta G$  полимерная система характеризуется более высокими упругими свойствами. Как следует из рис. 2б, дефект модуля наполненного полимера (кривая 2) несколько ниже, чем ненаполненного полимера (кривая 1). Рост температуры свыше  $+50^{\circ}\text{C}$  приводит к одинаковому значению модуля сдвига;

6) характер температурной зависимости спектра внутреннего трения в наполненном полимере позволяет высказать предположение о формировании высокодисперсным порошком железа структуры в объеме и приповерхностном слое. Это подтверждается характером температурно-частотной зависимости, проявляющимся в наличии двух областей спада модуля сдвига: при  $-100$  и  $-10^{\circ}\text{C}$ . Последняя область проявляется на температурно-частотной зависимости, соответствующей ненаполненному полимеру;

7) интенсивность максимума  $\beta$ -релаксации, ответственного за подвижность звеньев макроцепей полимера, не изменяется, а его положение сдвигается от  $-19$  до  $-14^{\circ}\text{C}$ . Введение железа значительно снижает проявление процесса  $\beta$ -релаксации в области от  $-23$  до  $-7^{\circ}\text{C}$ , ответственного за подвижность звеньев макроцепей, сужая эту область до интервала температур от  $-11$  до  $-3^{\circ}\text{C}$ .

На температурно-частотной зависимости  $\nu = f(T, ^{\circ}\text{C})$  в области температур проявления процесса изменился знак дефекта модуля на отрицательный. Это свидетельствует об изменении механизма диссипативных потерь с релаксационного на фазовый, связанный с образованием каких-либо нанокристаллических структур, т.е. в наполненном образце на спектре  $\lambda = f(T, ^{\circ}\text{C})$  имеется  $S_{\text{кр}}$ -процесс протяженностью от  $-45$  до  $0^{\circ}\text{C}$ ;



**Рис. 3.** Спектр внутреннего трения (а, в) и температурная зависимость колебательного процесса (б, г) для ненаполненного (а, б) и наполненного (в, г) полимера до (кривые 1) и после облучения (кривые 2).

8) наблюдаемые эффекты  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации связываются с взаимодействием поверхностных групп частиц железа и активных функциональных групп полимера;

9) фон диссипативных потерь не изменился.

Представляло интерес выяснить, как изменяется релаксационная структура полимера под воздействием ионизационного облучения после его наполнения порошком железа, и как последнее влияет на физико-механические свойства.

Здесь уместно упомянуть, что радиационная стойкость акриловых эластомеров, полистирола и полиметилметакрилата составляет ( $10^4$ – $7 \times 10^5$ ), ( $5 \times 10^6$ – $5 \times 10^7$ ) ( $5 \times 10^3$ – $10^5$  Гр), соответственно [5–10]. Принимая это во внимание, эффект иони-

зационного облучения изучали при суммарной дозе  $5 \times 10^7$  кГр, которая позволяет уловить изменение релаксационной структуры полимера под действием излучения.

На рис. 3 представлены спектры внутреннего трения (рис. 3а, 3в) и температурная зависимость колебательного процесса (рис. 3б, 3г) для ненаполненного и наполненного полимера до и после облучения.

Из рис. 3 следует принципиальное различие в проявлении эффекта облучения на физико-механические свойства ненаполненного и наполненного полимеров.

**При облучении ненаполненной полимерной матрицы** (рис. 3а, 3б) обнаруживается существенное

изменение спектра внутреннего трения и температурно-частотной зависимости:

1) имеет место ощутимый сдвиг максимума диссипативного процесса  $\alpha$ -релаксации от 6 до 19°C, что можно связать со сшиванием полимерных макроцепей, а незначительный рост интенсивности пика диссипативных потерь – с увеличением энергии на диссипацию фрагментов системы, возникших в результате структурирования системы при облучении;

2) рост сшивки полимера соответствует увеличению дефекта модуля полимерной системы на зависимости  $v = f(T, \text{°C})$ , коррелирующей со снижением ее упругости и характеризующегого величина снижения частоты колебательного процесса на аномальном участке зависимости [11, 12, 19, 20];

3) процесс  $\beta$ -релаксации полностью угнетен  $\alpha$ -процессом релаксации  $v = f(T, \text{°C})$ . При этом интенсивность максимума пика  $\beta$ -релаксации не изменяется, но обнаруживается его сдвиг от –16 до 0°C;

4) отчетливо прослеживается значительный рост максимумов  $\mu$ -релаксации при отрицательных температурах, указывающий на увеличение эффекта вымораживания следов воды под воздействием ионизирующего облучения, с одной стороны, и с другой, ослаблением перестроек, связанных с кристаллическими модификациями молекулярной воды [12]. Эффект облучения при отрицательных температурах подтверждается кривыми температурно-частотной зависимости  $v = f(T, \text{°C})$  (рис. 3б);

5) фон диссипативных потерь возрос незначительно.

**При облучении наполненной полимерной матрицы** (рис. 3в, 3г) обнаруживается существенное изменение спектра внутреннего трения и температурно-частотной зависимости по сравнению с облученной ненаполненной полимерной матрицей (рис. 3а, 3б):

1) при облучении имеет место сдвиг максимума диссипативного процесса  $\alpha$ -релаксации от 4 до 13°C, что также связывается со сшиванием полимерных макроцепей, а более выраженный рост пика интенсивности – с увеличением энергии на диссипацию фрагментов системы, возникших в результате структурирования системы с участием частиц высокодисперсного железа;

2) в отличие от ненаполненного полимера максимум диссипативных потерь процесса  $\beta$ -релаксации после облучения не проявляется, указывая на разрушение межзвеньевых связей макромолекул в присутствии наполнителя;

3) после облучения более четко выражены максимумы потерь процесса  $\mu$ -релаксации при отрицательных температурах, что подтверждает эффект вымораживания следов воды, усиливаю-

щийся в присутствии наполнителя и под воздействием ионизирующего облучения [12];

4) фон диссипативных потерь не изменился.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что наполнение полимерной матрицы высокодисперсным порошком железа вызывает изменение в проявлении эффекта ионизационного облучения на диссипативные процессы, протекающие в композиционном полимере.

Обнаруживается рост температуры стеклования, свидетельствующий о структурировании полимерной матрицы с участием наполнителя, что сопровождается одновременным увеличением интенсивности максимумов диссипативных потерь  $\alpha$ -релаксации, и следовательно ростом энергии, необходимой для проявления подвижности структурированных фрагментов системы.

При облучении композиционного полимера происходит разрушение межзвеньевых взаимодействий макроцепей, ответственных за проявление процесса  $\beta$ -релаксации.

В облученном композиционном полимере обнаруживается значительный рост диссипативных процессов  $\mu$ -релаксации при отрицательных температурах, указывающий на увеличение эффекта вымораживания следов воды под воздействием ионизирующего облучения, с одной стороны, и с другой, ослаблением перестроек, связанных с кристаллическими модификациями молекулярной воды.

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

Исследование физико-химических свойств и структуры латексных полимеров выполнялась 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 ионизационного излучения на релаксационную структуру и упругие свойства полиакрилатов проведено в рамках госзадания по теме “Релаксационные, деформационно-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”.

Исследование морфологии поверхности наполненных и ненаполненных наночастицами полимерных матриц выполнено в рамках госзадания по теме госзадания “Физикохимия функцио-

нальных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозигов". Регистрационный номер НИОКТР АААА-А19-119031490082-6.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Пахомова Л.К. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1154.
2. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб: Профессия, 2008.
3. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., 1981.
4. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 620.
5. Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. С. 403.
6. Ершов Б.Г. // Вестник Российской академии наук. 2013. Т. 83. № 10. С. 885.
7. Пономарев А.В., Ершов Б.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 566.
8. Каримов С.Н. Прочность и разрушение полимеров, подвергнутых радиационному воздействию. Докт. дис. хим. наук. 1984. 426 с.
9. Ершов Б.Г. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 4. С. 353.
10. Ершов Б.Г., Пономарев А.В. // Вестник РАН. Т. 81. № 11. С. 994.
11. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 3. С. 256.
12. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 5. С. 369.
13. Бартнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 382 с.
14. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научн. мир, 2007. 545 с.
15. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.Б. // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
16. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
17. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 65.
18. 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.
19. Константинов Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А., Саков Д.М., Ломовской В.А. // Материаловедение. 2017. № 2. С. 15.
20. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.А. // Механика композиционных материалов. 2019. Т. 54. № 6. С. 815.