ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2020, том 56, № 5, с. 499–508

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.68544.54.77691.175.2

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА РЕЛАКАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИАКРИЛАТАХ

© 2020 г. Т. Р. Асламазова[1, *], В. А. Котенев[1], В. А. Ломовской[1], А. Ю. Цивадзе[1]

[1]*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 16.09.2019 г.
После доработки 01.05.2020 г.
Принята к публикации 10.05.2020 г.

Методом динамической механической релаксационной спектроскопии исследованы спектры внутреннего трения в упругих акриловых полимерах в отсутствие и присутствии высокодисперсного порошка железа в широком диапазоне температур с учетом его распределения в полимерной пленке, анализ которого проведен с привлечением методов атомной и сканирующей микроскопии. Исследование спектров основано на анализе процессов α-, β- и μ-релаксации, протекающих в ненаполненных и наполненных полимерах. На спектрах обнаружено увеличение температуры стеклования полимера в присутствии наполнителя, а на частотно-температурной зависимости – снижение его неупругости. Обработка спектров внутреннего трения при отрицательных температурах позволяет выявить μ-процессы, соответствующие образованию различных форм льда, разрушению полимерной структуры при замораживании и снижению упругих свойств, наиболее выраженных в наполненных системах. Выявление областей неупругости полимера актуально для его эксплуатации как при температуре стеклования, так и при отрицательных температурах.

Ключевые слова: латексные пленки и покрытия, локальные, диссипативные процессы, спектр внутреннего трения, полимер, эластичность, наполнитель

DOI: 10.31857/S004418562005006X

ВВЕДЕНИЕ

Использование в полимерной матрице твердого дисперсного наполнителя позволяет получать композитные материалы с заданными физико-механическими характеристиками [1–7]. Особенно это актуально в случае активных наполнителей, которые взаимодействуют с макромолекулами полимера и образуют упорядоченные надмолекулярные структуры за счет возникновения дополнительных физических, химических и других связей.

Возникновение надмолекулярных и другого типа пространственных структур ограничивает подвижность макромолекул, и в результате этого влияет на физико-механические характеристики композитной системы. Так, в работе [8] методом нанодентирования поверхности полиакрилатных пленок с привлечением атомно-силового микроскопа показано увеличение твердости полимера наполненного высокодисперсным порошком железа.

Установление взаимосвязи структуры композитной системы и ее физико-механических характеристик является основной задачей физико-химической механики, для решения которой проводится теоретический анализ локальных областей диссипативных потерь [6].

Теоретический анализ физико-механических характеристик и формирования различного типа структур в полимерах основан на исследовании спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ областей неупругости полимера, получаемых с применением метода затухающих крутильных колебаний в широком температурно-частотном интервале, с позиций дискретного строения системы.

В рамках этого анализа физико-механические характеристики полимеров оцениваются с учетом параметров переходных процессов от одного равновесного (или неравновесного состояния) к другому равновесному состоянию, а также соответствующих переходных функций, представляющих собой реакцию системы как на изменения внутри системы, так и изменения внешних воздействий на эту систему. По интенсивности изменения параметров переходных функций можно определить значение внутреннего трения, характеризующего процесс необратимого рассеяния в объеме исследуемой системы части энергии внешнего силового механического деформирую-

щего воздействия, а также получить информацию о структуре исследуемой системы.

Внутреннее трение наиболее отчетливо проявляется при периодических динамических внешних силовых воздействиях на исследуемую систему, которые реализуются в методе динамической релаксационной спектроскопии (ДРС) [9–15]. Этот метод позволяет установить связь между локальными диссипативными процессами и подвижностью тех или иных структурно-кинетических элементов, образующих соответствующие подсистемы [9, 10, 12–15].

Подтверждением перспективности использования метода ДРС могут явиться работы [16–19], в которых проведен теоретический анализ локальных диссипативных процессов в композитных полимерах с участием водорастворимых модификаторов. На основании проведенного анализа показано изменение физико-механических характеристик в модифицированных полимерах, как в области температуры стеклования, так и при отрицательных температурах.

Рассмотрение эффекта металлических наполнителей на локальные диссипативные процессы и соответственно диссипацию энергии в полимерных алкил(мет)акрилатных материалах при внешнем воздействии с применением метода ДРС в научной литературе практически отсутствует [6, 9, 10, 20].

Здесь уместно упомянуть о наших предварительных исследованиях эффекта активного металлического наполнителя (порошка железа) на релаксационный процесс диссипации в полиакрилатах в области температуры стеклования, которые показали возможность применения метода ДРС для оценки физико-механических характеристик композита, а также его релаксационной структуры [6].

Настоящая работа посвящена анализу влияния высокодисперсного порошка железа на физико-механические характеристики композиционных материалов и релаксационную структуру акриловых полимеров различной упругости с учетом распределения его распределения в полимерной пленке, исследованного с привлечением методов атомной и сканирующей микроскопии. Этот эффект изучается с использованием метода динамической релаксационной спектроскопии, позволяющего оценить реакцию полимерной системы на внешнее динамическое воздействие, которое вызывает в ней колебательный процесс на собственной частоте. Последнее выводит все структурные элементы полимера из состояния механического и термодинамического равновесия и проявляется на спектрах внутреннего трения как локальные диссипативные процессы, протекающие в системе при различных температурах. Выяснение областей локальных диссипативных процессов имеет большое значение в связи с проявлением неупругости полимерной системы. Обнаружение эффекта наполнителя при температуре стеклования позволяет оценить пленкообразующие свойства полимера. Обнаружение областей неупругости полимеров представляет также интерес для эксплуатации латексных полимерных связующих и композиционных систем с их участием при отрицательных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез латексных полимеров проводили с использованием мономеров метилметакрилата (ММА) (99.5%, Aldrich), стирол (Ст) (99%, Aldrich), бутилакрилата (БА) (95%, Aldrich), метилакрилата (МА) (95%, Aldrich), очищенные вакуумной перегонкой по стандартной методике, а также метакриловой кислоты (МАК) (99.5%, Aldrich), без дополнительной очистки. При синтезе частиц в качестве инициатора использовали персульфат аммония (ПСА) (98% extra pure, Aldrich), дважды перекристаллизованный из водного раствора, и в качестве эмульгатора додецилсульфат натрия (SDS) (99% сухого вещества, 1.5% воды, extra pure, Aldrich). Для приготовления растворов и проведения гетерофазной полимеризации использовали бидистиллированную воду. Гидрохинон использовали марки ХЧ (ООО “ВЕКТОН”).

В качестве наполнителя использовали высокодисперсный порошок железа (99%, reduced, powder, fine, Sigma-Aldrich) с размером частиц от 0.5 до 3.7 мкм вводился при концентрации 1 мас. %.

Для предотвращения седиментации частиц железа в ходе приготовления наполненных полимерных пленок использовали полимерный водорастворимый полиакрилатный загуститель полиакрилат натрия (ПА2000) с молекулярной массой 2000 (99%) (Gluke) в концентрации 1 мас. %.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Синтез латексных полимеров

Синтез латексов проводили в продутом инертным газом (аргоном) стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой (скорость перемешивания около 400 об./мин), обратным холодильником, термометром и приспособлением для подачи инертного газа. В качестве дисперсионной среды была использована бидистиллированная деионизованная вода.

Температуру в процессе синтеза поддерживали при помощи водяной бани. Смесь мономеров и воды переносили в трехгорлую колбу. Затем реакционную систему при постоянном перемешивании дегазировали в течение 20 мин под током аргоном и нагревали до 70–80°C. Далее в реакци-

онную систему добавляли инициатор, растворенный в воде (концентрация ~10^{-3} моль/л). Концентрация эмульгатора составляла ~10^{-5} моль/л. Реакцию сополимеризации МА-БА-ММА при их массовом соотношении 23.2 : 50 : 26.8 проводили при температуре 70°С и перемешивании в течение 60 мин, а БА-ММА-Ст-МАК при их массовом соотношении 60.7 : 18.86 : 18.86 : 1.57 – при 80°С в течение 100 мин.

Определение сухого остатка

Сухой остаток был определен методом гравиметрического анализа. После окончания реакции сополимеризации отбиралось по 10 проб. Отобранную дисперсию переносили в предварительно взвешенные и охлажденные до 5–7°С бюксы с 0.01 мас. % гидрохинона (**ГХ**) в ДМФА, которые высушивали до постоянной массы. Сухой остаток латексов АК1 и АК2 составляет 30 и 40%, соответственно.

Определение размера частиц латексов

Средний размер частиц латексов (АК1 и АК2) и распределение частиц по размеру оценивали с использованием анализатора размеров частиц методом динамического рассеяния света Zeta sizer Nano-Zs (Malvern). Их размер варьируется от 10 до 100 нм.

Определение диаметра полимерных частиц осуществляли, предварительно разбавляя полимерную дисперсию бидистиллированной деионизованной водой при соотношении 1 : 100.

Определение минимальной температуры пленкообразования

Теоретическая оценка минимальной температуры пленкообразования (МТП) латексных полимеров МА-БА-ММА и БА-ММА-Ст-МАК , далее для удобства именуемых АК1 и АК2, соответственно, проводилась с учетом использованных в ходе синтеза концентраций сомономеров. Значение *МТП* полимеров АК1 и АК2 составила 5 и 15°С, соответственно.

Приготовление наполненных полимерных дисперсий

Наполнение полимерных дисперсий высокодисперсным порошком железа осуществляли введением 1 мас. % к массе полимера с учетом предварительного введения загустителя.

Приготовление пленок латексных полимеров

Пленки готовили отливом латексных пленок, не наполненных и наполненных высокодисперсным порошком железа, на тефлоновой подложке с последующим высушиванием на воздухе, а затем в вакуумном шкафу при комнатной температуре – до постоянного веса. Из полученных пленок вырезали 5 образцов обоих полимеров прямоугольного сечения размером 60 × 5 × 0.5 мм.

Микрофотографии частиц наполнителя в полимерных пленках, полученные с привлечением сканирующего электронного микроскопа

Электронные микрофотографии полимерных пленок, наполненных высокодисперсным порошком железа, получены с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta650 (FEG) (Нидерланды). Проведение стандартной съемки осуществлялась с использованием детектора вторичных электронов при напряжении 30 кВ (kV), давлении 3.2 × 10^{-5} до 4 × 10^{-5} мм рт. ст. (Torr) и расстоянии электронной пушки от образца (WD), равном 10.1 мм. Увеличение (mag) составляет от 750 до 31330.

Микрофотографии частиц наполнителя в полимерных пленках, полученные с привлечением атомно-силового микроскопа

Микрофотографии полимерных пленок, наполненных высокодисперсным порошком железа, получены также с применением атомно-силового микроскопа Enviroscope (Bruker) с контролером Nanoscope V. Индентором служил кантилевер NSG-03, имеющий согласно паспортным данным жесткость κ = 10 Н/м, резонансную частоту 200 кГц, высоту зонда 16 мкм, соотношение высоты к диаметру основания 4 : 1, радиус кончика 10 нм.

Восемь образцов каждого полимера готовили нанесением ненаполненной и наполненной полимерной пленки на стандартную подложку круглой формы размером 8 мм.

Анализ диссипативных процессов в полимерных пленках с привлечением динамической релаксационной спектроскопии

Спектры внутреннего трения λ были получены с применением специально сконструированного устройства [11], позволяющего исследовать реакцию всех элементов образца исследуемого материала с позиции атомно-молекулярного дискретного строения в широком температурном интервале от –150 до +50°С. Устройство представляет собой маятниковую конструкцию горизонтального исполнения [21, 22].

В режиме свободных затухающих крутильных колебаний оценивается диссипация части энергии в исследуемой системе в виде логарифмического декремента, входящего в уравнение описания колебательного процесса.

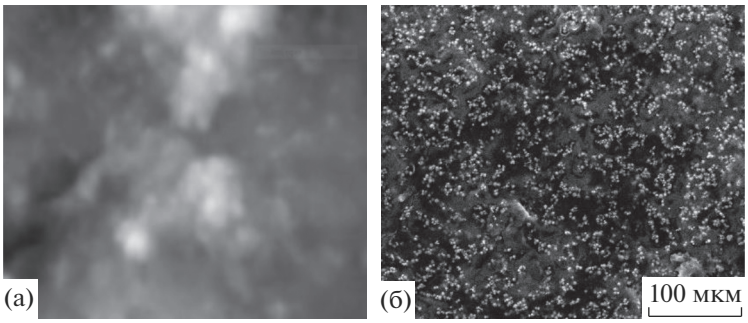

Рис. 1. Микрофотографии наполненного полимера АК2, наполненного порошком железа, по данным атомно-силовой (а) и сканирующей (б) микроскопии.

Другой характеристикой является частота колебательного процесса (ν) и ее изменение при изменении температуры исследуемой системы.

В данном режиме исследования были испытаны образцы прямоугольного поперечного сечения с консольным закреплением одного его конца. Прямоугольные образцы ненаполненных и наполненных полимерных пленок (размером 60 × 5 × 0.5 мм) жестко закреплялись в неподвижном цанговом зажиме и в зажиме горизонтального стержня колебательной системы. Внешний крутящий момент прикладывали на свободный конец исследуемого образца.

С учетом уравнения $\mathrm{tg}\delta = \lambda/\pi$, связывающего логарифмический декремент λ с внутренним трением $\mathrm{tg}\delta$, строятся температурные зависимости спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ или $\mathrm{tg}\delta = f(T)$. Это определяет температурные области локальных диссипативных потерь, связанных с подвижностью определенных структурных элементов той или иной структурно-кинетической подсистемы, совокупность которых представляет всю систему в целом.

Анализ неупругих свойств ненаполненных и наполненных полимерных систем проводили с учетом характера температурно-частотной зависимости $\nu = f(T)$ и ее изменения в областях проявления локальных диссипативных процессов как при температуре стеклования, так и при отрицательных температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии наполненных порошком железа латексного полимера АК2, полученные с привлечением атомно-силовой и сканирующей микроскопии. Видно, что отдельные частицы распределяются в полимере хаотично по всему объему. Обнаруживаются области композиционного полимера, охватывающие группирующиеся частицы железа. В связи с этим, можно было ожидать изменения в проявлении диссипативных процессов α-, β- и μ-релаксации при различных температурах.

Эффект высокодисперсного порошка железа на локальные диссипативные процессы в полиакрилатах различной эластичности изучен с учетом общих представлений о релаксационной структуре полимера.

Известно, что особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно различающихся подвижностью. В случае высокоэластичного полимера это проявляется в перегруппировке звеньев, т.е. изменении конформации цепей при изменении температуры. Анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии, основанного на анализе реакции отдельных структурно-кинетических элементов полимерных систем на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия [9, 10, 12], может дать представление о структуре образующихся частиц и полимера. Вследствие больших размеров подвижность полимерной цепи невелика. Поэтому изменение температуры вызывает в случае высокоэластичного полимера главным образом перегруппировку звеньев, т.е. изменение конформации цепей. Отсюда следует, что введение активных к функциональным группам полимера ингредиентов композиционной системы может вызвать изменение конформации полимерных цепей.

1. Локальные диссипативные процессы в полиакрилатах

С учетом общих представлений о релаксационной структуре полимера на рис. 2 представлены характерные кривые спектра внутреннего трения обоих исследуемых латексных полимеров АК1 и АК2 в отсутствии и присутствии высокодисперсного порошка железа [6, 7], а также температурно-частотная зависимость процесса диссипации,

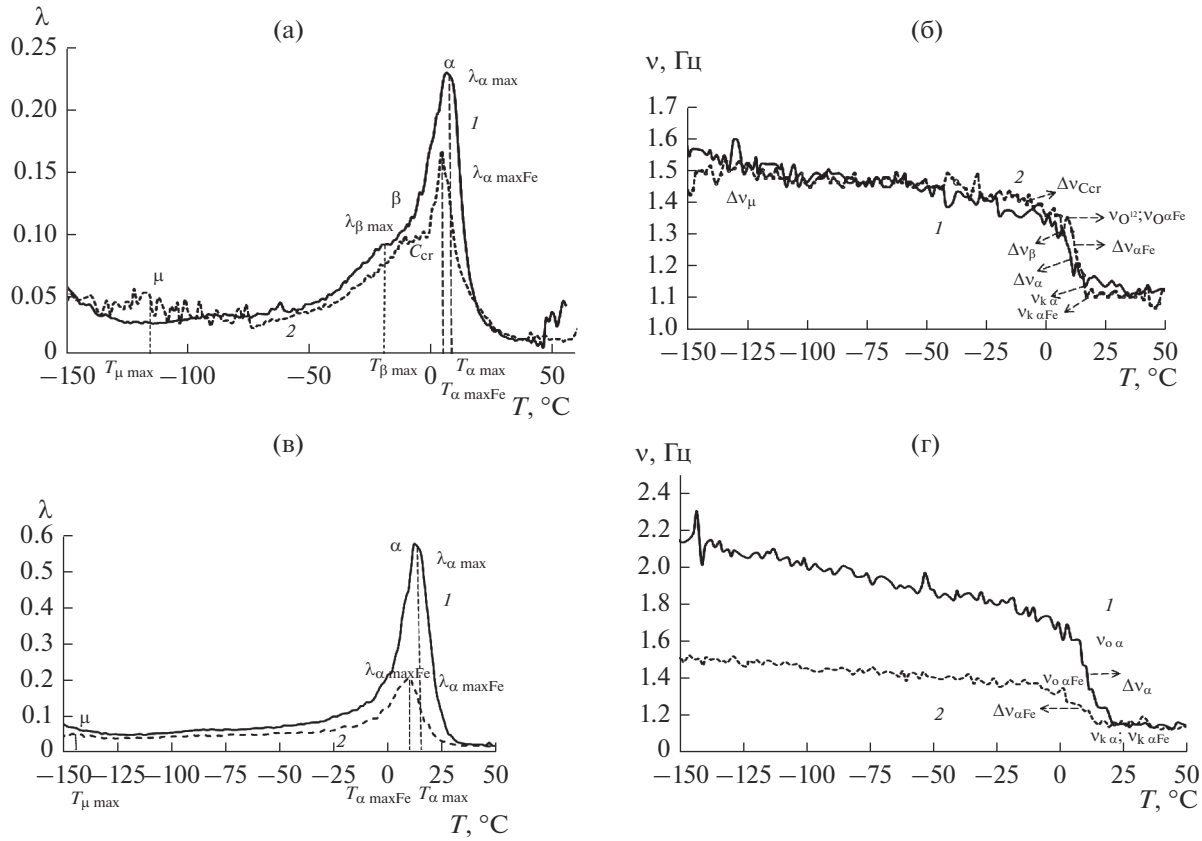

Рис. 2. Спектры внутреннего трения λ (а, в) и температурная зависимости частоты ν (б, г) колебательного процесса, возбужденного в эластомерах АК1 (а, б) и АК2 (в, г) без наполнителя (кривые *1*) и с наполнителем (кривые *2*).

которая указывает на релаксационный характер диссипативных процессов.

Зависимости $\lambda = f(T)$ и $\nu = f(T)$ свидетельствуют о существенной структурной микронеоднородности данного эластомера АК1 в сопоставлении с аналогичными зависимостями эластомера АК2 (рис. 2б).

Каждый пик локальных диссипативных потерь ($\lambda_{i\ \max}$), выявленный на спектрах $\lambda = f(T)$, характеризует температурную область локальной свободы смещения того или иного структурного элемента возле положения локального механического и термодинамического равновесия без разрыва основной химической связи структуры в целом.

Спектр $\lambda = f(T)$ эластомера АК1 без наполнителя представляет собой совокупность двух локальных диссипативных процесса: α- и β-процессы (рис. 2). В то же время введение в систему эластомера АК1 наполнителя Fe приводит к усложнению спектра $\lambda = f(T)$ и проявлению на нем дополнительных диссипативных процессов: C_{cr} и μ с одновременным снижением интенсивности α-процесса ($\lambda_{\alpha\ \max} < \lambda_{\alpha\ \max Fe}$) (рис. 2, кривые *1* и *2*).

Одновременно с этим усложняется температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ свободных затухающих колебаний внешнего динамического воздействия, выводящего структурные элементы всех структурно-кинетических подсистем, образующих систему, из состояния механического и термодинамического равновесия (рис. 2б, кривые *1*, *2*). В табл. 1 представлены физико-механические и физико-химические характеристики систем АК1 и АК2, а также информация о механизме диссипации и структурной природе всех обнаруженных α-, β-, μ- и $C_{ск}$-процессов, ответственных за проявление тех или иных пиков на спектрах внутреннего трения АК1 и АК2.

Экспериментальные результаты показывают, что интенсивность α-диссипативного процесса в АК2 значительно выше, чем в АК1, в то время как интенсивности α_{Fe}-процесса в обеих системах изменяются незначительно (табл. 1).

Кроме того, в эластомере АК1 без наполнителя наблюдается β-диссипативный процесс, а в наполненной системе в этой температурной области проявляется другой диссипативный процесс C_{cr}. Эти процессы имеют различный механизм внутреннего трения, что следует и теоретического анализа температурной зависимости частоты, проведенного ниже.

Таблица 1. Физико-механические свойства исследованных полимеров

Полимер	Процесс	λ_{max}	$T_{i\,max}$, °C	ν_{oi}, Гц	ν_{ki}, Гц	τ_i, с	U_i, кДж/моль	ΔG	Механизм	Structural nature of process
АК1	α	0.23	5	1.37	1.15	0.80	54	0.30	Релаксация	Сегментальная подвижность
	α_{Fe}	0.175	3	1.37	1.12	0.83	43	0.34		
	β	0.085	–20	1.45	1.38	0.68	39	0.38		Подвижность макроцепей
	C_{cr}	0.1	–12	1.41	1.45	–	–	–0.06	Фазовый	Подвижность элементов локально-упорядоченной структуры
	μ	0.05	–120	1.44	1.51	0.68	24	–0.1		Распад/трасформация локальных образований молекулярных форм воды
АК2	α	0.58	7	1.67	1.16	0.71	43	0.90	Релаксация	Сегментальная подвижность
	α_{Fe}	0.20	5	1.38	1.16	0.79	44	0.41		
	μ	0.07	–	–	–	–	–	–	Фазовый	Распад/трасформация локальных образований of молекулярных форм воды

В наполненной системе АК1 отчетливо проявляется μ-диссипативный процесс.

Эластомер АК2 более структурно однороден и характеризуется одним лишь диссипативным α-процессом и слабо выраженным μ-процессом в области температур ~–150°C, не проявляющемся на зависимостях $\nu = f(T)$ как для ненаполненного, так и наполненного эластомера.

Из рис. 2 следует существенное различие в интенсивности процесса α-релаксации АК1 и АК2, коррелирующей с их температурой стеклования, и спада частотной зависимости, ответственного за их дефект модуля и упругие свойства полимеров. Также на спектре ненаполненного АК1 имеется температурная область от –12 до –4°C, ответственная за β-процесс релаксации, который характеризует подвижность звеньев макроцепей полимера. В наполненном полимере этот процесс не обнаруживается.

2. Теоретический анализ полученных экспериментальных результатов

В феноменологической теории внутреннего трения $\lambda = f(T)$ каждый пик диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения может быть описан моделью линейного тела [20, 22, 23]:

$$\lambda_i = 2\lambda_{i_{max}} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi\nu$ – угловая частота (с$^{-1}$); ν – частота колебательного процесса (Гц); τ – время релаксации (с); λ_i, $\lambda_{i_{max}}$ – текущее и максимальное значение декремента колебательного процесса.

Из соотношения (1) следует, что выполнение условия $\lambda_i = \lambda_{i_{max}}$ осуществляется при выполнении следующего равенства:

$$\omega\tau = 1. \quad (2)$$

В этом случае определяется значение времени релаксации при условии $\lambda_i = \lambda_{i_{max}}$:

$$\tau = \frac{1}{2\pi\nu}. \quad (3)$$

Эти значения дискретного времени релаксации τ для каждого диссипативного процесса, обнаруживаемого на спектре $\lambda = f(T)$, для АК1 и АК2 приведены в табл. 1.

Из зависимости времени релаксации от температуры:

$$\tau_i = \tau_o \exp\frac{U}{RT_i}, \quad (4)$$

где U – энергия активации процесса локальной подвижности структурных единиц той или иной кинетической подсистемы (кДж/моль); $\tau_o = 5\times10^{-12}$ – теоретическое значение предэкспоненциального множителя (с); T_i – текущая температура (K), определяется величина энергии активации диссипативного процесса в виде:

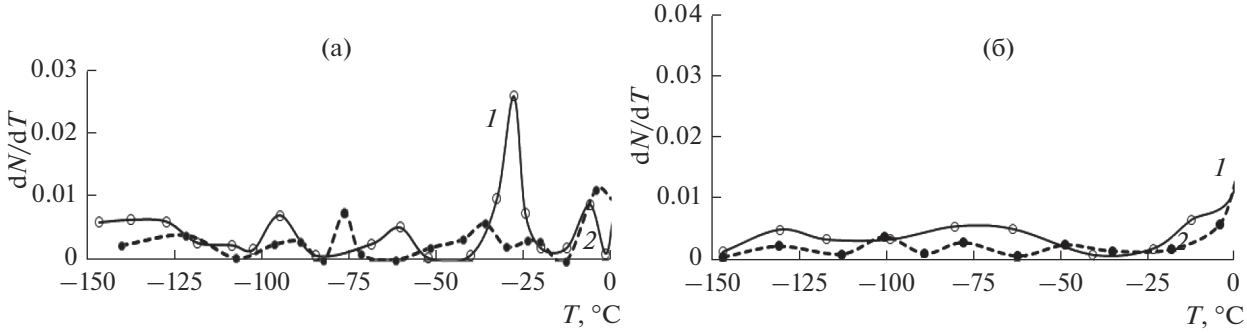

Рис. 3. Эффект наполнителя на дифференциальное изображение спектров внутреннего трения: АК1 (а), АК2 (б) (кривые *1* – без Fe, кривые *2* – с Fe).

$$U_i = RT_i \ln \frac{\tau_{i_{\max}}}{\tau_o}. \quad (5)$$

Полученные величины энергии активации U_i для диссипативных процессов релаксационной природы для АК1 и АК2 приведены в таблице.

Определение дефекта модуля ΔG для каждого диссипативного процесса, обнаруженного на спектре, независимо от его структурного происхождения позволяет определить феноменологический механизм внутреннего трения. Учитывая связь модуля сдвига G с частотой колебательного процесса ν [23, 24] при ее значении в начале ν_{o_i} и конце эксперимента ν_{k_i}:

$$\Delta G = \frac{\nu_o^2 - \nu_k^2}{\nu_o^2} \quad (6)$$

можно определить как величину дефекта модуля ΔG, так и его знак. При этом отрицательное значение дефекта модуля представляет процесс локального повышения модуля сдвига и соответственно повышение упругих характеристик системы в исследуемом интервале температур. В таблице представлены величины дефекта модуля, полученные для каждого диссипативного процесса.

3. Дифференциальное изображение локальных диссипативных процессов при отрицательных температурах. Эффект наполнителя

При всей информативности спектров внутреннего трения о механизме и структурной природы диссипативных процессов данные рис. 2, однако, не дают детального представления об областях температурного проявления эффекта наполнителя в полимерах АК1 и АК2, особенно это касается области отрицательных температур.

С целью более детального выяснения температурных областей проявления эффектов наполнителя и эластичности полимеров на спектрах внутреннего трения, характеризующих их релаксационные свойства, а, следовательно, и неупругие характеристики, была проведена их математическая обработка спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ при температурах от −150 до 0°С с привлечением дифференциального аппарата.

Дифференциальный анализ спектров внутреннего трения при отрицательных температурах представляет особый интерес из-за возможности практического использования пленкообразующих полимеров в арктических зонах.

На рис. 3а, 3б представлен эффект наполнителя на дифференциальное изображение спектров внутреннего трения df/dT в ненаполненных и наполненных полимерах АК1 и АК2 при отрицательных температурах от −150 to 0°С.

Проявление локальных диссипативных процессов μ-релаксации следует анализировать во взаимосвязи с образованием тех или иных форм воды при отрицательных температурах, так как в структуре латексных акрилатных полимеров локализуется некоторое количество связанной молекулярной воды [25].

В случае локальных диссипативных процессов в ненаполненных полимерах на их дифференциальных спектрах $\lambda = f(T)$ (рис. 3а) можно отметить самый низкотемпературный процесс, который имеет слабую интенсивность потерь μ_c-процесса и проявляется в области температур от −150 до −100°С. Процессу μ_c-релаксации соответствует возрастание частоты колебательного процесса ν, возбужденного в полимере на рис. 2.

В интервале температур от −100 до −50°С на спектрах наблюдается еще один мелкомасштабный диссипативный μ_{LDA}-процесс, которому также соответствует повышение частоты ν свободных затухающих крутильных колебаний, возбужденных в исследуемой системе и переводящих систему из равновесного состояния в неравновесное механическое и термодинамическое состояние.

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на спектре внутреннего трения

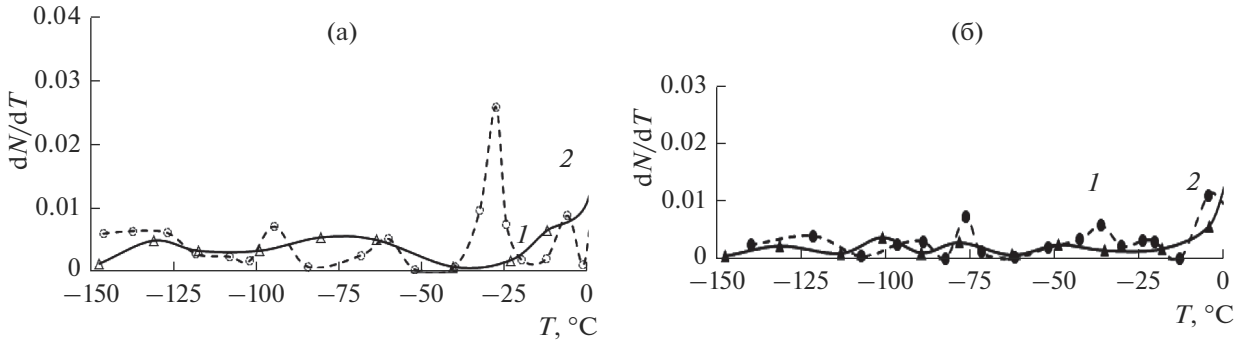

Рис. 4. Эффект эластичности полимера на дифференциальное изображение спектров внутреннего трения: без Fe (а); с Fe (б). Кривые: *1* – АК1; *2* – АК2.

локального диссипативного μ_h-процесса в интервале температур от –50 до 0°С, чему также соответствует повышение частоты ν.

Наличие воды в структуре различных полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также исследованиями ИК-спектров воды при нормальном давлении [26, 27].

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

Согласно выводам работы [28] только кристаллическая кластерная J_h-форма является относительно термостабильной системой воды. Системы J_c и J_{LDA} характеризуются термодинамической нестабильностью. При пониженных температурах их трансформация в более термодинамически стабильную фазу кинетически затруднено. Кубический лед J_c образуется при температурах от –140 до –120°С и при повышении температуры до интервала от –120 до –70°С J_c-фаза трансформируется в гексагональную кристаллическую J_h-фазу. Кроме J_c-фазы в J_h-фазу превращается и аморфная J_{LDA}-фаза в области температур от –120 до –110°С.

Для всех трех локальных диссипативных процессов характерен положительный дефект модуля, т.е. $\Delta G_{Jc} > 0$; $\Delta G_{Jh} > 0$; $\Delta G_{J\,LDA} > 0$ [29], что определяет механизм диссипативных потерь как фазовый, связанный с определенными кристаллическими структурно-кинетическими подсистемами, подвижность элементов которых и определяет появление пика потерь на спектре внутреннего трения.

4. Дифференциальное изображение локальных диссипативных процессов. Эффект эластичности

Эффект эластичности на дифференциальные спектры обоих полимеров в области температуры стеклования в отсутствии (а) и присутствии (б) наполнителя наглядно представлен на рис. 4а, 4б.

Можно отметить, что эффект эластичности на локальные диссипативные процессы в ненаполненных полимерах (рис. 4а) очевиднее по сравнению со спектрами внутреннего трения на рис. 2. Это более выражено для полимера АК1 в области температур от –40 до –20°С.

При отрицательных температурах также обнаруживается снижение интенсивности (практически в 5 раз) диссипативных процессов при введении наполнителя в сопоставлении с ненаполненной системой. Это подтверждает существенное влияние наполнителя на структуру эластичного полимера в результате взаимодействия поверхности частиц с функциональными группами акрилового полимера, препятствующего ее разрушению и тем самым вымораживанию воды, локализованной в пленке полимера.

Обнаруживаемые на рис. 4 диссипативные процессы в ненаполненных полимерах при температурах от –110 до –40°С свидетельствуют о роли природы полимера в их проявлении при отрицательных температурах. Большая гидрофильность АК1 по сравнению с АК2 обуславливает повышенное содержание следов воды, которые способствуют разрушению релаксационной структуры при ее замораживании. Этот эффект практически нивелируется в наполненных полимерах (рис. 4б).

Как следует из зависимостей на рис. 3 и 4, дифференциальная обработка спектров внутреннего трения в полимерах АК1 и АК2 позволяет обнаружить температурное положение этих пиков и их смещение в наполненных полимерах при отрицательных температурах. Рост числа пиков, указывающий на увеличение упругости полимера в наполненной системе по сравнению с ненаполнен-

ным полимером более выражен в случае более гидрофильного полимера АК1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечение методов сканирующей и атомно-силовой микроскопии исследовано распределение металлического наполнителя в полимерной пленке. Показано, что частицы наполнителя распределяются в полимере как в виде отдельных частиц, так и как в виде их скоплений. На основании этого проведен анализ эффект распределения частиц железа по всему объему полимера на проявление диссипативных процессов α-, β- и μ-релаксации.

Экспериментальный анализ спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурных зависимостей частоты колебательного процесса, возбужденного в эластомерах различной эластичности, не наполненных и наполненных высокодисперсным металлическим наполнителем, проведен с применением метода динамической релаксационной спектроскопии.

На основании теоретического анализа спектров внутреннего трения и областей неупругости показано, что наблюдаемые локальные релаксационные α-, α_{Fe}- и β-процессы, наблюдаемые в области температуры стеклования, характеризуются подвижностью сегментов или звеньев цепи макромолекул. Локальные диссипативные μ-процессы, наблюдаемые при отрицательных температурах, характеризуются фазовым механизмом, которые соответствуют распаду и преобразованию кристаллических локальных образований молекулярных форм воды.

На спектрах внутреннего трения и температурно-частотных зависимостях в ненаполненных полиакрилатах обнаружено проявление α- и β-процессов в области температуры стеклования лишь в случае высокоэластичного полимера, тогда как в наполненных полимерах β-процесс не проявляется, что указывает на разрушение межмолекулярных связей в присутствии наполнителя.

Обнаруживаемое снижение интенсивности и сдвиг пиков процесса α-релаксации при введении наполнителя в области температуры стеклования указывает на образование релаксационных структур с участием поверхности железа.

Величина дефекта модуля ΔG, характеризующего неупругость полимера, указывает на его снижение в области температуры стеклования в наполненных системах: от 0.34 до 0.30; от 0.90 до 0.41 для полимеров АК1 и АК2, соответственно. Это коррелирует со снижением температуры стеклования композитного полимера от 5 до 3°С для АК1 и от 7 до 5°С для АК2, и может также указывать на образование новых релаксационных структур.

На основании математической обработки спектров при отрицательных температурах четко проявляются локальные диссипативные μ-процессы. Отрицательный наклон кривых температурно-частотной зависимости колебательного процесса характеризует μ_c-, μ_{LDA}- и μ_h-процессы фазовым механизмом внутреннего трения.

Локальные диссипативные процессы μ_c, μ_{LDA}, μ_h соответствуют формированию различных форм льда при замораживании полимеров в области от −150 до 0°С. Замораживание сопровождается разрушением полимерной структуры и его усилением в наполненных полимерах, что подтверждается ростом числа μ-процессов и снижением их интенсивности.

Дифференциальное изображение спектров внутреннего трения позволяет уловить различие в проявлении диссипативных процессов в акриловых полимерах различной эластичности при отрицательных температурах. В области температуры стеклования различие можно связать с адгезионными свойствами эластичного полимера. При отрицательных температурах различие в проявлении μ-процессов связывается с его большей гидрофильностью и повышенным содержанием следов воды, что вызывает большее разрушение релаксационной структуры при замораживании полимера и композита.

Выявление областей локальных диссипативных процессов актуально, с одной стороны, в связи с проявлением неупругости полимерной системы при температуре стеклования, определяющей ее пленкообразующие свойства. С другой стороны, выявление областей неупругости полимера при отрицательных температурах представляет особый интерес для эксплуатации латексного связующего и композиционной системы с его участием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ed. Piatti J., transl. by Matveev M.Yu., Achievements in the Field of Composite Materials, 1982. https://search.rsl.ru/ru/record/01001076545.
2. *Berlin A.A., Pakhomova L.K.* // Vysokomolec. soed. 1990. V. A 32. № 7. P. 1154–1157.
3. *Kerber M.L.* Polymeric composites: structure, properties, technology, 2014. СПб, Профессия, 2008. 560 с.
4. *Yakovlev A.D.* Chemistry and Technology of Paints Coatings, Leningrad, 1981.
5. *Daniels E.S., Sudol E.D., El-Aasser M.S.* Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications (ACS Symposium, № 492). N.Y.: Kluwer Academic Pub., 1998.
6. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53(3). С. 256–266.

7. *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. 620–625. [*Aslamazova T.R., Visotskii V.V., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55(6). P. 1093–1098. https:// doi: 10.1134/S0044185619060020]

8. *Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu.* // Measurement Techniques. 2019. V. 62(8). P. 681–685. https://doi.org/10.1007/s11018-019-01678-y.

9. *Lomovskoy V.A.* // Inorganic Materials. Applied Research. 1999. V. 35. № 9. P. 957.

10. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2004. № 2. С. 3–10.

11. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33–46.

12. *Бартенев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров, Moscow: Химия, 1979.

13. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров, Москва: Научный мир, 2007.

14. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.В.* // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29–34.

15. *Lomovskoi V.A.* // J. Mechanics of Solids. 2011. V. 46(2). P. 299–310. https://doi.org/10.3103/S00256544110201

16. *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. 590–596. [*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(6). P. 1080–1087. https://doi.org/10.1134/S2070205118060059]

17. *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. 621–627. [*Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2016. V. 52(6). P. 621–627. https://doi.org/10.7868/s0044185616060073]

18. *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. [*Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50(5). P. 620–627. https://doi.org/10.7868/s0044185614050040]

19. *Асламазова Т.Р., Аверин А.А., Золотаревский В.И., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53(3). С. 282–289. [*Aslamazova T.R., Averin A.A, Zolotarevskii V.I., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53(3). P. 437–443.] https://doi.org/10.1134/S2070205117030042

20. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 2. С. 3–10.

21. *Lomovskoy V.A., Bondarev M.M., Buivis S.B., Shatalov V.G.* Horizontaltorsional pendulum. Patent No. 1387634. BI 1987 (Russia).

22. *Lomovskoy V.A., Bondarev M.M., Buivis S.B., Shatalov V.G.* Measuring transducer. Patent No. 2568963.2015 (Russia).

23. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 3. С. 3–12.

24. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 4. С. 3–11.

25. *Konstantinov N.U., Lomovskaya N.Y., Abaturova N.A., Sakov D.M., Lomovskoy V.A.* // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. V. 2. P. 15–20.

26. *Stephen G. Warren* // Applied Optics. 1984. V. 23. (8). P. 1206–1211. https://doi.org/10.1364/AO.23.001206

27. *Murray B.J., Bertram A.K.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. V. 110. P. 136–145.

28. *Gillan M.J., Alfè D., Bartók A.P., Csányi G.* // J. Chemical Physics, 2013. V. 139(24). P. 244–252. https://doi.org/10.1063/1.4852182

29. *Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55(3). С. 295–298. [*Aslamazova T.R., Lomovskoi V.A., Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55(3). P. 487–490. https:// doi: 10.1134/S0044185619030057]