

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.(64+24):539.199

ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НАПОЛНЕННЫХ АКРИЛАТНЫХ
ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ

© 2021 г. Т. Р. Асламазова*

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 12.05.2021 г.

После доработки 05.06.2021 г.

Принята к публикации 11.06.2021 г.

Исследованы диссипативные процессы, протекающие в наполненных акрилатных полимерах в температурном интервале от -150 до $+150^\circ\text{C}$, в сопоставлении с ненаполненными системами. Показано, что при положительных температурах диссипативные α - и β -процессы характеризуются релаксационным механизмом, обусловленным перегруппировкой звеньев и сегментов в присутствии наполнителя, тогда как при отрицательных температурах – фазовым механизмом μ -процесса, обусловленным образованием различных форм льда и разрушением полимерной структуры при замораживании, наиболее выраженных в наполненных системах.

Ключевые слова: диссипативные процессы, спектр внутреннего трения, полимер, эластичность, наполнитель

DOI: 10.31857/S0044185621060048

ВВЕДЕНИЕ

Создание композиционных материалов 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 [1–3].

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 ха-

рактеристик 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 деформирующего воздействия, а также получить информацию о структуре исследуемой системы.

Внутреннее трение наиболее отчетливо проявляется при периодических динамических внеш-

них 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 полиакрилатных системах в области температуры стеклования, которые показали возможность применения метода ДРС для оценки физико-механических характеристик композита, а также его релаксационной структуры [6].

Кроме того, следует упомянуть работу [21], которая демонстрирует возможность метода ДРС оценки неупругости в полимерной системе другой химической природы. Проведен анализ спектров внутреннего трения и температурных зависимостей частоты свободно затухающих колебаний поливиниловый спирт-хитозан (ПВС-ХЗ) с целью формирования пленок ПВС с уникальными свойствами хитозана. На основе теоретической обработки спектров показано, что при малых концентрациях ПВС матрицей композита ПВС-ХЗ является ХЗ, а при больших концентрациях матрицей становится ПВС, а ХЗ – наполнителем. Таким образом варьированием содержания ХЗ в композите с ПВС : 100ХЗ можно изменить неупругость системы. Наибольшую неупругость проявляет композит 80% ХЗ : 20% ПВС, а наименьшую неупругость – 100% ПВС. Перекрывание областей релаксации α -процесса в обеих подсистемах приводит к общему расширению непрерывного спектра времен релаксации всей композитной системы и сложение процессов неупругости.

В настоящей работе предпринята попытка выявить влияние высокодисперсного порошка же-

леза на физико-механические характеристики композиционных материалов и релаксационную структуру акриловых полимеров различной упругости. Этот эффект изучается на основе анализа реакции полимерной системы на внешнее динамическое воздействие, которое вызывает в ней колебательный процесс на собственной частоте. Действие также выводит все его структурные элементы 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 при температуре стеклования, определяющей ее пленкообразующие свойства, с одной стороны. С другой стороны, обнаружение областей неупругости полимеров при отрицательных температурах представляет особый интерес при эксплуатации латексных полимерных связующих и композиционных систем с их участием в арктических регионах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

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 Х. Ч. (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%) (Glucke) в концентрации 1 мас. % на водную фазу.

Использованные методы

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 реакционную систему добавляли инициатор, растворенный в воде (концентрация $\sim 10^{-3}$ моль/л). Концентрация эмульгатора составляла $\sim 10^{-5}$ моль/л. Реакцию сополимеризации МА-БА-ММА при их массовом соотношении 23.2 : 50 : 26.8 проводили при температуре 70°C 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°C в течение 100 мин.

Определение сухого остатка

Сухой остаток был определен методом гравиметрического анализа. После окончания реакции сополимеризации отбиралось по 10 проб. Отбранную дисперсию переносили в предварительно взвешенные и охлажденные до 5–7°C бюксы с 0.01 мас. % гидрохинона 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, соответ-

ственно, проводилась с учетом использованных в ходе синтеза концентраций сомономеров. Значение МТП полимеров АК1 и АК2 составила 5 и 15°C, 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.

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°C. Устройство представляет собой маятниковую конструкцию горизонтального исполнения.

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

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 канговом зажиме и в зажиме горизонтального стержня колебательной системы. Внешний крутящий момент прикладывали на свободный конец исследуемого образца.

С учетом уравнения $\text{tg } \delta = \lambda/\pi$, связывающего логарифмический декремент λ с внутренним трением $\text{tg } \delta$, строятся температурные зависимости

спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ или $\text{tg}\delta = f(T)$. 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

Эффект высокодисперсного наполнителя (пошокка железа) на локальные диссипативные процессы в полиакрилатах различной эластичности анализируется 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. 1 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 дис-

сипации, 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. 1б).

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 процессов: α - и β -процессов (рис. 1). 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. 1, 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. 1б, 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_{cr} -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.

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 $\sim -150^\circ\text{C}$, не проявляющемся

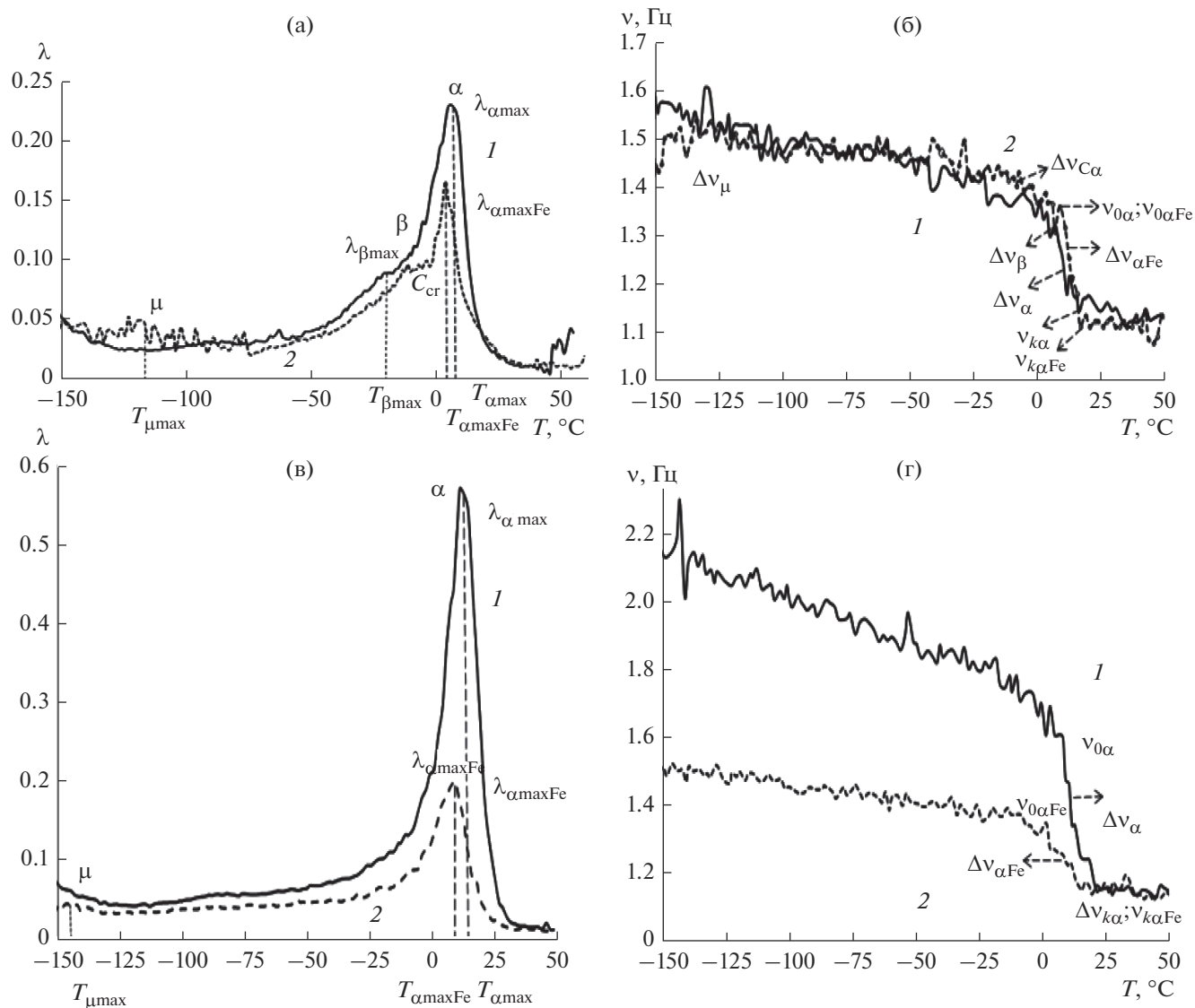


Рис. 1. Спектры внутреннего трения λ (а, в) и температурная зависимости частоты ν (б, г) колебательного процесса, возбужденного в эластомерах АК1 (а, б) и АК2 (в, г) без наполнителя (кривые 1) и с наполнителем (кривые 2).

на зависимостях $\nu = f(T)$ как для ненаполненного, так и наполненного эластомера.

Из рис. 1 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 [9, 22]:

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

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

Таблица 1. Физико-механические и физико-химические свойства полимеров

Полимер	Диссипация	λ_{\max}	$T_{i \max}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{0i}, \text{Гц}$	$\nu_{ki}, \text{Гц}$	$\tau_i, \text{с}$	$U_0,$ Дж/моль	ΔG	Механизм	Структурная природа процесса
АК1	α	0.23	5	1.37	1.15	0.80	54	0.30	Релаксация	Сегментальная подвижность
	α_{Ft}	0.175	3	1.37	1.12	0.83	43	0.34		Подвижность макроцепей
	β	0.085	-20	1.45	1.38	0.68	39	0.38		Подвижность элементов локально упорядоченных структур
	C_{Γ}	0.1	-12	1.41	1.45	-	-	-0.66	Фазовый	Распад и трансформация кристаллических локальных образований молекулярных форм воды
	μ	0.05	-120	1.44	1.51	0.68	24	-0.1		
	α	0.58	7	1.67	1.16	0.71	43	0.90		
АК2	α_{Ft}	0.20	5	1.38	1.16	0.79	44	0.41	Релаксация	Сегментальная подвижность
	μ	0.07	-	-	-	-	-	-	Фазовый	Распад и трансформация кристаллических локальных образований молекулярных форм воды

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:

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U}{RT_i}, \quad (4)$$

где U – энергия активации процесса локальной подвижности структурных единиц той или иной кинетической подсистемы (кДж/моль); $\tau_0 = 5 \times 10^{-12}$ – теоретическое значение предэкспоненциального множителя (с); T_i – текущая температура (К).

Величина энергии активации диссипативного процесса определяется в виде:

$$U_i = RT_i \ln \frac{\tau_{i \max}}{\tau_0}. \quad (5)$$

Полученные величины энергии активации U_i для диссипативных процессов релаксационной природы для АК1 и АК2 приведены в табл. 1.

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 [22–24] при ее значении в начале ν_{0i} и конце эксперимента ν_{ki} :

$$\Delta G = \frac{\nu_0^2 - \nu_k^2}{\nu_0^2}, \quad (6)$$

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 табл. 1 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 природе диссипативных процессов данные рис. 1, однако, не дают детального представления об областях температурного проявления эффекта на-

полнителя 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°C 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. 2а, 2б представлен эффект наполнителя на дифференциальное изображение спектров внутреннего трения df/dT в ненаполненных и наполненных полимерах АК1 и АК2 при отрицательных температурах от -150 до -50°C . Как следует из рис. 2, при замораживании наполненного полимера различной эластичности имеет место смещение и увеличение числа пиков μ -процессов релаксации, что более выражено для полимера АК1.

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 [24].

В случае локальных диссипативных процессов в ненаполненных полимерах на их дифференциальных спектрах $\lambda = f(T)$ (рис. 2а) можно отметить самый низкотемпературный процесс, который имеет слабую интенсивность потерь μ_c -процесса и проявляется в области температур от -150 до -100°C . Процессу μ_c -релаксации соответствует возрастание частоты колебательного процесса ν , возбужденного в полимере на рис. 1.

В интервале температур от -100 до -50°C 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 локального диссипативного μ_h -процесса в интервале температур от -50 до 0°C , 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 [25, 26].

Исследование возможных кластерных форм воды показало, что при температуре ниже 273 K 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 работ [29] 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°C и при повышении температуры до интервала от -120 до -70°C 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°C .

Для всех трех локальных диссипативных процессов характерен положительный дефект модуля, т.е. $\Delta G_{J_c} > 0$; $\Delta G_{J_h} > 0$; $\Delta G_{J_{LDA}} > 0$ [30], 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 и присутствии наполнителя наглядно представлен на рис. 2в, 2г.

Эффект эластичности на локальные диссипативные μ -процессы в ненаполненных полимерах АК1 и АК2 (рис. 2в) более выражен для полимера АК1, характеризующегося большей гидрофильностью, особенно при температурах от -40 до -20°C .

При отрицательных температурах также обнаруживается снижение интенсивности (рис. 2г) 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 са-

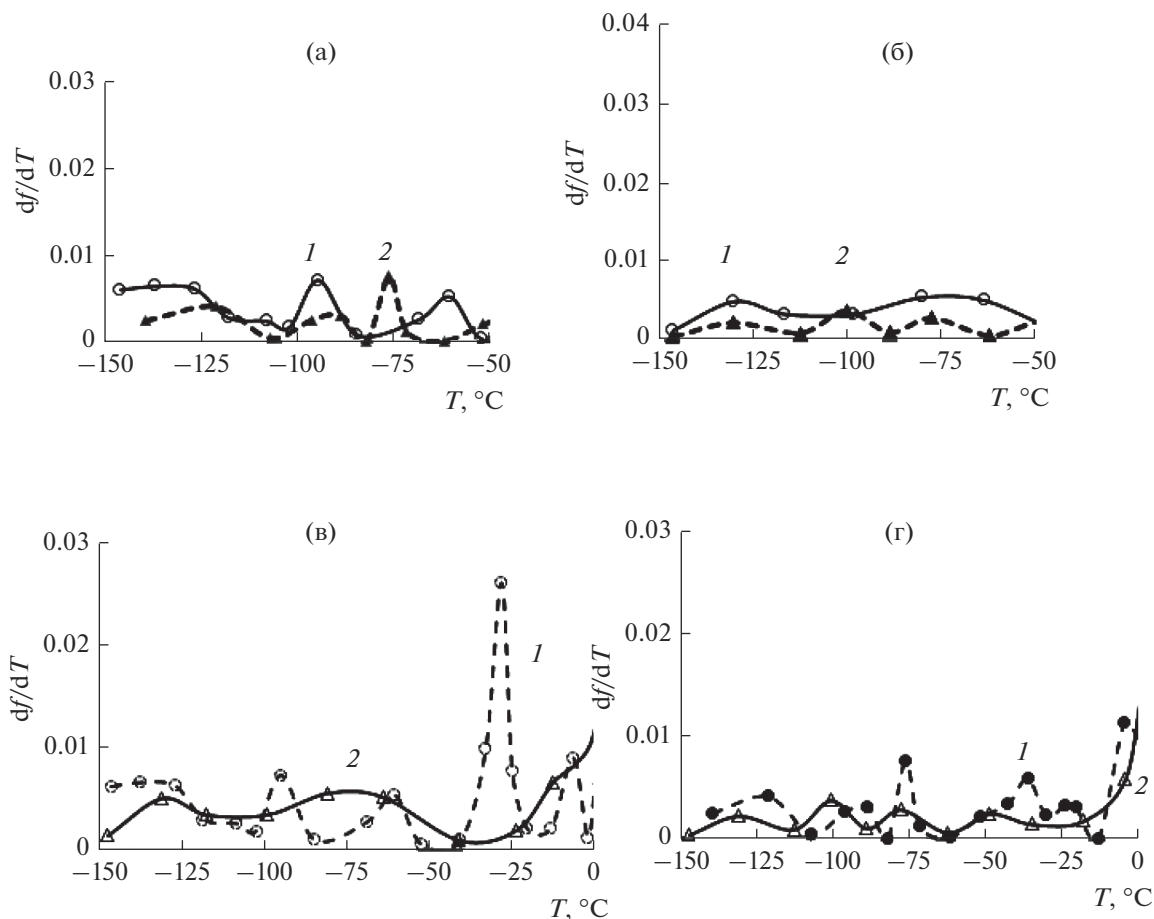


Рис. 2. Дифференциальное изображение спектров внутреннего трения при отрицательных температурах: (а, б) эффект наполнителя: (а) АК1, (б) АК2 (кривые 1 – без Fe, кривые 2 – с Fe); (в, г) эффект эластичности: (в) без Fe (кривые 1 – АК1, кривые 2 – АК2).

мым вымораживанию воды, локализованной в пленке полимера.

Обнаруживаемые на рис. 2 диссипативные процессы в ненаполненных полимерах при температурах от -110 до -40°C 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. 3б).

Как следует из зависимостей на рис. 2, 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 ненаполненным полимером более выражен в случае более гидрофильного полимера АК1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) 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 нарушение межмолекулярных связей в присутствии наполнителя.

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

3) 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°C

для АК1 и от 7 до 5°C для АК2, и может указывать на образование новых релаксационных структур.

4) Проведен 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. Показано, что локальные диссипативные α -, α_{Fe} - и β -процессы, наблюдаемые в области температуры стеклования, характеризуются релаксационным механизмом и подвижностью сегментов или звеньев цепи макромолекул.

5) Локальные диссипативные μ -процессы (μ_c -, μ_{LDA} - и μ_h), наблюдаемые при отрицательных температурах, характеризуются фазовым механизмом, которые соответствуют распаду и преобразованию кристаллических локальных образований молекулярных форм воды. Эти процессы соответствуют формированию различных форм льда при замораживании полимеров, сопровождающимся разрушением полимерной структуры и ее усилением в наполненных полимерах. Это подтверждается ростом числа μ -процессов и снижением их интенсивности.

6) Дифференциальное изображение спектров внутреннего трения позволяет уловить различие в проявлении диссипативных μ -процессов при отрицательных температурах в акриловых полимерах различной эластичности и гидрофильности, коррелирующей с содержанием следов воды, которая вызывает разрушение релаксационной структуры при замораживании полимера и композита.

7) Выяснение 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 при эксплуатации латексного связующего и композиционной системы с его участием в арктических областях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пиатти Дж.* Достижения в области композиционных материалов. М.: Металлургия, 1982. <https://search.rsl.ru/ru/record/01001076545>
2. *Берлин А.А., Пахомова Л.К.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. Р. 1154–1157.
3. *Кербер М.Л.* Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб: Профессия, 2008.
4. *Яковлев А.Д.* Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., 1981.
5. *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. 52(3). С. 246–256. [*Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Yu.* // Theoretical foundations of chemical engineering. 2019. V. 52(3). P. 346–354 (In Russ.)]
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. V. 55. № 6. Р. 1093–1098. [*Aslamazova T.R., Vysotskii V.V., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 2019. V. 55. № 6. P. 1093–1098.]
8. *Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Measurement Techniques. 2019. V. 62. № 8. Р. 681–685.
9. *Ломовской В.А.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125–1134.
10. *Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А.* // Физические основы материаловедения. 2007. № 2. С. 119–125.
11. *Ломовской В.А.* // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33–46.
12. *Бартнев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия. 1979.
13. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: 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. [*Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.V., Galushko T.B.* // Materialovedenie. 2010. № 1. P. 29–34.]
15. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Известия РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299–310 [*Valishin A.A., Gorshkov A.A., Lomovskoy V.A.* // Izvestiya RAN. Mekhanika tverdogo tela (Mechanics of solids). 2011. V. 46. № 2. P. 299–310.]
16. *Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Павлов В.И.* // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 367. [*Slonimskii G.L., Askadskii A.A., Pavlov V.I.* // Polymer Science. A. 1967. V. 9. № 2. P. 408.]
17. *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. 173–182. [*Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2018. V. 54. № 2. P. 173–182.]
18. *Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 65–71. [*Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskoy V.A., Tsvadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 1. P. 65–71.]
19. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 599–605. [*Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lo-*

- tomskaya N.Yu., Lomovskoy V.A., Tsvadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2020. V. 56. № 6. P. 599–605.]
20. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 625–631. [*Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskoy V.A., Tsvadze A.Yu.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. № 6. P. 625–631.]
21. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.В.* // Механика композиционных материалов. 2010. № 1. С. 29–34. [*Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Galushko T.B.* // Mechanics of composite materials. 2010. V. 55. № 1. P. 1–16.]
22. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 3. С. 3–12. [*Lomovskoy V.A.* // Materialovedenie. 2007. № 3. P. 3–12.]
23. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 2. С. 3–12. [*Lomovskoy V.A.* // Materialovedenie. 2007. № 2. P. 3–12.]
24. *Ломовской В.А.* // Материаловедение. 2007. № 4. С. 3–11. [*Lomovskoy V.A.* // Materialovedenie. 2007. № 4. P. 3–11.]
25. *Константинов Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А., Саков Д.М., Ломовской В.А.* // Неорганические материалы: прикладные исследования. 2017. Т. 2. С. 15–20. [*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. *Michael E. Wieser, Norman Holden, Tyler B. Coplen et al.* Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report)(англ.) // Pure and Applied Chemistry.
27. *Warren S.G.* // J. Applied Optics. 1984. V. 23(8). P. 1206–1211.
28. *Benjamin J. Murray, Allan K. Bertram* // J. Physical Chemistry Chemical Physics. 2006. V. 110. P. 136–145.
29. *Gillon M.J., Alfy D., Bartók A.P., Csány G.* // J. Chemical Physics. 2013. V. 139(24). P. 244–252.