

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

ЭФФЕКТ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭЛАСТИЧНОСТЬ
ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

© 2022 г. Т. Р. Асламазова¹*, Н. Ю. Ломовская¹, В. А. Котенев¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 03.07.2021 г.

После доработки 20.10.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Проведен анализ влияния природы поверхности на эластичные свойства акриловых полимеров с различной температурой стеклования, локализованных на металлических подложках, на основе исследования спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей с привлечением динамического релаксационного метода. Показана корреляция интенсивности диссипативных процессов и дефекта модуля полимера, характеризующего эластичные свойства полимера, с поверхностной энергией металлической подложки.

Ключевые слова: поверхность, металл, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, поверхностная энергия

DOI: 10.31857/S0044185622020048

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых композиционных материалов различного технологического применения с участием полимерных связующих является перспективным, так как они могут широко использоваться в различных областях благодаря ряду их преимуществ, в т.ч. отсутствие в их составе органических растворителей [1–4].

В реальных условиях нанесение защитных композиционных покрытий осуществляется на предварительно подготовленную поверхность с целью ее выравнивания, уменьшения поглощаемости, укрепления рыхлых осыпающихся участков, увеличения сцепления последующего покрытия с основанием, подавления миграции к поверхности каких-либо солей, предотвращения появления плесени и грибка. Предварительная подготовка поверхности в некоторых случаях основывается на формировании грунтовых полимерных покрытий с участием эластичных латексных полиакрилатных полимеров, которые характеризуются высокими адгезионными свойствами к различным материалам, в т.ч. древесина, металл и т.п. [1–4].

При формировании таких полиакрилатных покрытий надо учитывать, что поверхность металлических подложек может оказывать влияние на механические (в т.ч. упругие и адгезионные) свойства полимера.

В ряде работ [5–9] предложен подход к оценке упругих свойств полиакрилатных полимеров на основе анализа диссипативных потерь процесса α -релаксации при температуре стеклования ($T_{ст}$) с применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС).

Метод ДМРС основывается на рассмотрении системы как совокупности структурных подсистем. В этом случае каждый релаксационный переход связан с подвижностью структурно-кинетических единиц определенной структурной подсистемы, которые обладают квазинезависимостью своей реакции на внешнее воздействие [10–12]. Это проявляется в виде набора пиков диссипативных потерь на спектре внутреннего трения [10–12], исследование и описание которых дают картину проявления различных эффектов.

Известно [10–12], что на спектре внутреннего трения процесс α -релаксации описывается пиком диссипативных потерь наибольшей интенсивности при температуре стеклования ($T_{ст}$), которые обусловлены размораживанием сегментальной подвижности макромолекул полимера при его переходе от упругой реакции к высокоэластичной.

В работах [13–17] показано, что, помимо изменения интенсивности диссипативных процессов α -релаксации, на релаксационных спектрах латексных полимеров могут наблюдаться локальные диссипативные процессы β -релаксации, от-

ветственные за фрагментальную подвижность, и μ -релаксации гораздо более слабой интенсивности как выше, так и ниже $T_{ст}$. Природа локальных диссипативных процессов в каждом отдельном случае может трактоваться с учетом полимерной структуры и условий, в которой она находится.

В работах [13–17] обсуждается диссипативный процесс μ -релаксации в латексных полимерах значительно меньшей интенсивности λ , обнаруживаемый в области отрицательных температур. Авторы основывают анализ полученных результатов на том, что эти диссипативные потери характеризуют полимеры, находящиеся в твердом стеклообразном состоянии при температурах $T \leq T_{ст}$, и релаксационные параметры этой системы представляют собой совокупность структурных подсистем, которым соответствуют локальные диссипативные упругие характеристики [10–12].

В работах [13–17] с привлечением динамической механической релаксационной спектроскопии показано изменение протекания диссипативных процессов релаксации в акриловых полимерах, наполненных высокодисперсных металлических порошками (в т.ч. цинка и железа) в широкой области температур, в т.ч. изменение упругих свойств полимера при переходе от ненаполненного к наполненной системе. Однако при анализе эффекта поверхности металлических наполнителей не учитывалась возможность агрегации металлических частиц и их неравномерное распределения по объему полимера.

В данной работе проведен анализ влияния природы металлической подложки (латунь, алюминий, медь) на упругие свойства эластичных полиакрилатных полимеров, локализованных на их поверхности, с целью формирования адгезионных покрытий. Исследование проводилось с привлечением метода ДМРС, позволяющего установить изменение упругих характеристик полимера на основе спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей колебательно процесса [5–9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были привлечены пленкообразующие латексные акрилатные латексные полимеры, содержащие карбоксилсодержащую компоненту, далее именуемые АК1 и АК2: АК1 – алкил(мет)акрилат с температурой стеклования ($T_{ст}$) 8°C; АК2 – стирол(мет)акрилат с $T_{ст}$ 10°C.

Концентрация латекса, измеренная гравиметрически, составляет 45%.

Значение рН латекса, измеренное с использованием рН-метра МР220 (Mettler Toledo), составило примерно 7.5.

Средний размер частиц латексов 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.

В качестве металлической поверхности использовали металлические фольги толщиной ~0.1 мм:

- латунная – (ГОСТ 2208-2007) сплав Л63, представляющего собой сплав меди с цинком с содержанием 34.22–37.55%, Zn 62–65% Cu и прочие примеси, количество которых не выходит за рамки ~0.5%;

- алюминиевая – (ГОСТ 4784-74) сплав алюминия АД1, содержащий основной металл и прочие примеси: хрома до 0.1%, марганца до 0.4–1.0%, железо до 0.7%, медь 3.5–4.8%, кремния до 0.2–0.8%, цинк до 0.3%, титан до 0.15%;

- медная – (ГОСТ 5638-75) сплав М1, содержащий в своем составе основной металл и прочие примеси: железа до 0.002%, никеля до 0.002%, серы до 0.004%, мышьяка до 0.002%, свинца до 0.005%, цинка до 0.004%, кислорода до 0.05%, висмута до 0.001%, олова до 0.02%, сурьма до 0.002.

Поверхность металлической фольги перед нанесением полимера предварительно очищали выдерживанием в растворе этилового спирта. Затем на подложку наносился латексный полимер с последующим высушиванием до постоянного веса. Толщина полимерного слоя на подложках латунь, сталь, медь составляла 0.01 мм, соответственно.

Поверхностное смачивание металлов характеризовали с учетом литературных данных о поверхностной энергии (σ) латуни (при ~ массовом соотношении меди с цинком при соотношении 1.5 : 1), алюминия, стали и меди, значения которой для используемых металлов находится в интервале от 600 до 1200 дин/см² [18–20].

С учетом литературных данных [18–20] соотношение значений σ в ряду латунь–алюминий–медь составляет 1 : 1.05 : 1.38 согласно работе [18]. Эти данные были использованы при сопоставлении поверхностных свойств металлов и релаксационного поведения полимера в области температуры стеклования.

Поверхностное натяжение латексов АК1 и АК2, соответствующее поверхностной энергии полимера, измеренное с привлечением метода методом отрыва кольца [5], равно 29 и 35 дин/см соответственно.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимались в температурном интервале от –100 до +100°C с применением динамического релаксационного метода [5–9], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композите при импульс-

ном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [5].

Размер образцов, использованных при снятии спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей, составлял $6 \times 0.5 \text{ см}^2$, что составляло площадь контакта металл-полимер 3 см^2 .

Оценка диссипативных потерь на спектрах $\lambda = f(T)$, вызываемых металлическими подложками, проводили с целью выяснения независимой реакции полимера на внешнее воздействие.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известна особенность строения полимера, обусловленная наличием двух видов структурных элементов – звеньев цепей и самих цепей. Эти элементы значительно различаются подвижностью. 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 модификатора может вызвать изменение конформации полимерных цепей в зависимости от его активности по отношению к полимеру (процессы α -релаксации).

Для выяснения изменения конформации полимерных звеньев в полимерах, локализованных на металлических поверхностях, был привлечен метод ДМРС, позволяющий провести анализ реакции отдельных структурных кинетических элементов исследуемых систем на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия [10–12].

Учитывая, что подвижность одних структурных элементов системы относительно других является диссипативным процессом, т.е. сопровождается рассеянием части энергии внешнего воздействия в данной системе, степень этой подвижности можно использовать как характеристику диссипативного процесса. Отсюда следует, что диссипативные процессы (или внутреннее трение) присущи всем агрегатным и фазовым состояниям исследуемой системы.

В данной работе анализируется влияние металлических (в т.ч. латунной, алюминиевой и медной) подложек на релаксационное поведение полимеров, локализованных на их поверхностях, в широком диапазоне температур от -100 до $+100^\circ\text{C}$.

С этой целью было изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер–металл, в которых формообразующей подсистемой является металлическая подложка, а высокоэластичный полимер – исследуемый компонент, с

учетом спектров внутреннего трения и температурно-частотных зависимостей пленкообразующих полимеров с привлечением метода ДМРС [5–9].

Такое рассмотрение композита основано на том, что исследуемая система может быть представлена как совокупность подсистем, различающихся по своему отклику на механическое воздействие, и следовательно, по физико-механическим характеристикам. Получить спектр внутреннего трения эластичного полимера, пленка на основе которого характеризуется малой толщиной и высокой липкостью, возможно только в том случае, когда исследуемая система содержит агрегатную формообразующую несущую подсистему, у которой упругие характеристики проявляются в максимально широком температурном интервале, превышающем соответствующие температурные интервалы для модифицирующих структурно-кинетических подсистем [10–12]. Кроме того, надо учитывать, что формообразующая несущая подсистема (металлическая фольга) отвечает за появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Поэтому потери в этой подсистеме должны быть постоянными во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньшими, чем диссипативные потери в полимере.

Пики диссипативных потерь, наблюдаемые в различных температурных областях спектра, отражают локальную подвижность определенных структурно-кинетических единиц той или иной подсистемы в переходном процессе от неравновесного термодинамического и механического состояния в равновесное. Наиболее четкое представление об изменении интенсивности пиков диссипативных потерь в области температуры стеклования спектра внутреннего трения актуально, так как это отражает локальную подвижность основных структурно-кинетических единиц подсистемы в переходном процессе от стеклообразного в высокоэластичное состояние.

Анализ влияния металлической поверхности на релаксационное поведение полимеров, представляющих собой двухслойные композиты, проводится с учетом того, что в этом случае площадь контакта полимера с металлом имеет фиксированное значение (определяется размером подложки), которая может быть использовано при теоретических расчетах при сопоставлении с физико-механическими характеристиками полимерной системы, наполненной металлическими порошками.

На рис. 1 представлены спектры внутреннего трения латексных полимеров АК1 и АК2 в составе композитов с участием металлических подложек (латуни, алюминия и меди) в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$.

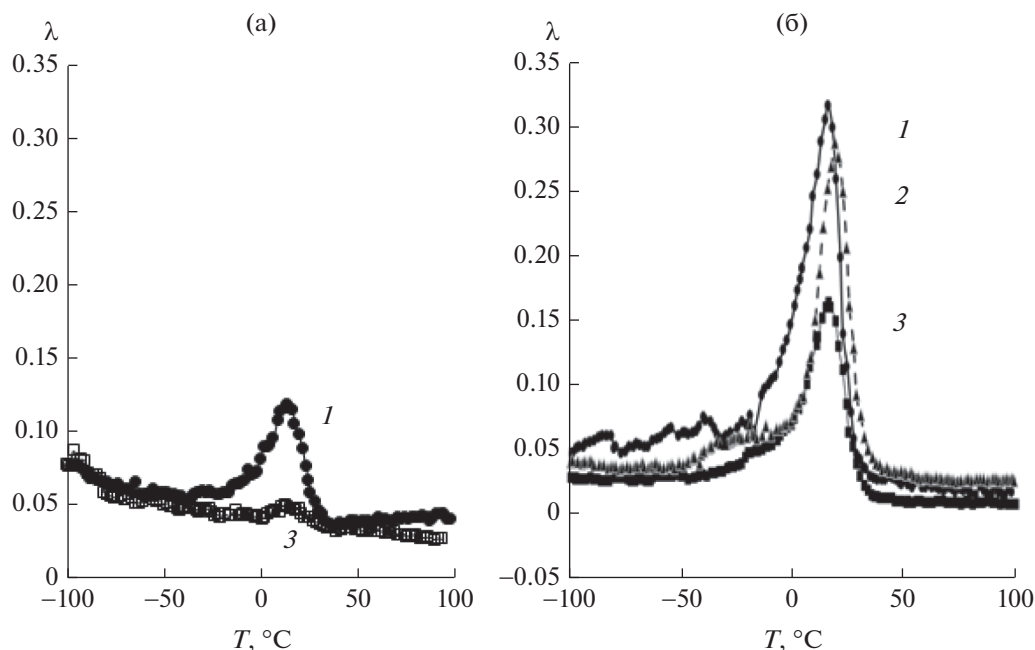


Рис. 1. Спектр внутреннего трения пленок АК1 (а) и АК2 (б), локализованных на поверхности латуни (1), алюминия (2) и меди (3).

Спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ пленок АК1, сформированных на латуни и меди, характеризуются интенсивным пиком диссипативных α -потерь при температурах от -28 до $+34^\circ\text{C}$ (рис. 1а), тогда как пленок АК2, сформированных на всех трех металлических подложках, характеризуется интенсивным пиком диссипативных α -потерь при температурах от -7 до $+36^\circ\text{C}$ (рис. 1б), которые ответственны за структурную подвижность макроцепей. Это указывает на незначительный сдвиг области температуры стеклования в направлении отрицательных температур при переходе к более эластичному полимеру АК1.

Интенсивность пиков диссипативных α -потерь в полимере АК1 гораздо ниже, чем АК2, что может указывать на его большую адгезию к поверхности латуни и меди, сопровождающуюся снижением релаксационной подвижности макроцепей в композитах АК1-латунь и больше – АК1-медь. Меньшая адгезия АК2 по сравнению с АК1 может быть вызвана стерическим эффектом из-за более сложной химической структуры (содержание громоздкой стирольной группы).

Снижение интенсивности пиков для обоих полимеров при варьировании металлической подложки можно объяснить ростом поверхностной энергии (σ) в ряду латунь–алюминий–медь. Благодаря высокой поверхностной энергии [18–20] металлы хорошо контактируют с жидкостями и легко смачиваются: капля воды полностью растекается по их поверхности, что обеспечивает хорошую адгезию к ним различных материалов с низ-

кой σ , к которым относятся латексные полиакрилаты. С учетом соотношения значений σ латуни, алюминия, стали и меди [12–14], а также исследованных латексных дисперсий АК1 и АК2 при их нанесении на поверхность металлических подложек достигается их хорошее смачивание и адгезия полимера, в большей степени для меди.

В процессе высыхания латекса и пленкообразования на металлической поверхности происходит освоение ее свободных зон, что сопровождается снижением свободной поверхностной энергии [18–20]. Процесс адсорбции термодинамически неминуемое явление, так как вследствие адсорбции происходит снижение уровня поверхностной энергии металла. Поверхностно-активные элементы полимерного материала стремятся покрыть все свободные элементы поверхности металла, внедряясь во все его дефекты.

Увеличение поверхностной энергии металла в ряду латунь–алюминий–медь, коррелирует с ростом смачиваемости поверхности водно-полимерной дисперсией и повышением адгезии пленкообразующего полимера.

Как и в случае полимеров, наполненных металлическими порошками [13–17], в композитах с участием металлических подложек, помимо основного пика диссипативных процессов α -релаксации, ниже температуры стеклования обнаружены локальные диссипативные процессы меньшей интенсивности.

На рис. 1б видно, что кроме α -пика, на спектре АК2 в области температур от -150 до -7°C наблю-

дается еще два диссипативных процесса малой интенсивности ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{C_r_{\max}}$), ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{\beta_{\max}}$), условно обозначенные как C_r - и β -пики потерь. Диссипативные C_r - и β -потери характеризуют подвижность полимерных сегментов (β) и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем (C_r). Они отсутствуют на спектре потерь полимера, локализованного на медной подложке, что может быть следствием снижения подвижности полимерных фрагментов на ее поверхности.

Интенсивность процесса β -релаксации, ответственного за фрагментальную подвижность, обнаруживается в широком температурном интервале при локализации полимера на латунной подложке от -54 до -7°C ; на алюминиевой подложке проявляется при температурах от -30 до -1°C , а на медной подложке — от -20 до -10°C , т.е. она снижается при переходе от латунной к алюминиевой и далее к медной подложке, коррелируя с эффектом взаимодействия полимера с металлической поверхностью.

Как следует из спектров внутреннего трения на рис. 1, температура стеклования полимера на латунной (при соотношении цинка и меди 1 : 1.5), алюминиевой и медной подложках равна 15.6; 20.7 и 16.3 $^\circ\text{C}$ соответственно. Большее смещение пика, соответствующего процессу α -релаксации, в положительную температурную область при локализации полимера на алюминиевой подложке до 20.7 $^\circ\text{C}$, а также близость температуры стеклования на медь-содержащих подложках может указывать на то, что релаксационное поведение полимера на металлических подложках обусловлено не только поверхностной энергией (σ), коррелирующей с различным уровнем его взаимодействия с полимером, но и химической природой металла, различающегося содержанием в нем и составом примесей, и соответственно с диссипативной подвижностью макроцепей вблизи поверхности контакта.

Можно отметить, что, кроме α -релаксации; для полимера АК1 обнаруживается также β -пики потерь локальных диссипативных процессов, при температурах от -29 до -7°C , а температура стеклования также смещается от $+10$ до $+15^\circ\text{C}$ при переходе от латуни к меди.

На рис. 2 сопоставлены потери внутреннего трения в композите с участием полимера АК2 и формирующей подсистемы меди. Аналогичные картины получены для полимера АК1 и других металлических подложек. Видно, что потери в формирующей подсистеме постоянны во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньше, чем диссипативные потери в исследуемом полимере в области температуры стеклования.

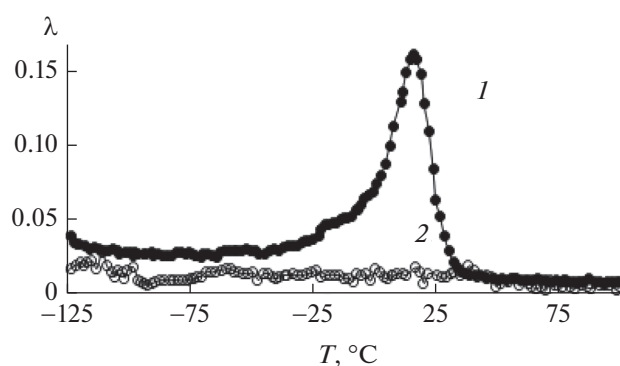


Рис. 2. Спектр внутреннего трения АК2 (1) и меди (2).

Оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимерного материала, проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте ν на горизонтальном крутильном маятнике [5–9].

На рис. 3 представлены температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в композите полимер (АК1 и АК2) — металлические подложки в широком температурном интервале с учетом физико-химических свойств металла.

Как следует из рис. 3, диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на всех металлических подложках, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования исследуемых систем.

Для исключения вклада подложек в спектры внутреннего трения композитов с их участием на рис. 3в представлены температурно-частотные зависимости, наблюдаемые в формирующих подсистемах.

Как следует из сопоставления рис. 3а, 3в, расположение фоновых кривых, соответствующих температурно-частотным зависимостям формирующих подсистем (латунной, алюминиевой и медной подложек), зависит от природы металла и тем самым характеризует протекающие в них релаксационные процессы. Видно также, что подложка не влияет на характер температурно-частотной зависимости в композите во всей температурной области от -100 до $+100^\circ\text{C}$ и по интенсивности значительно слабее по сравнению с диссипативными процессами в исследуемом полимере (рис. 3). Температурно-частотные зависимости формирующих подсистем определяют лишь расположение кривых, соответствующих композитам металл-полимер.

Видно также: с повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу α -релаксации, имеет место рез-

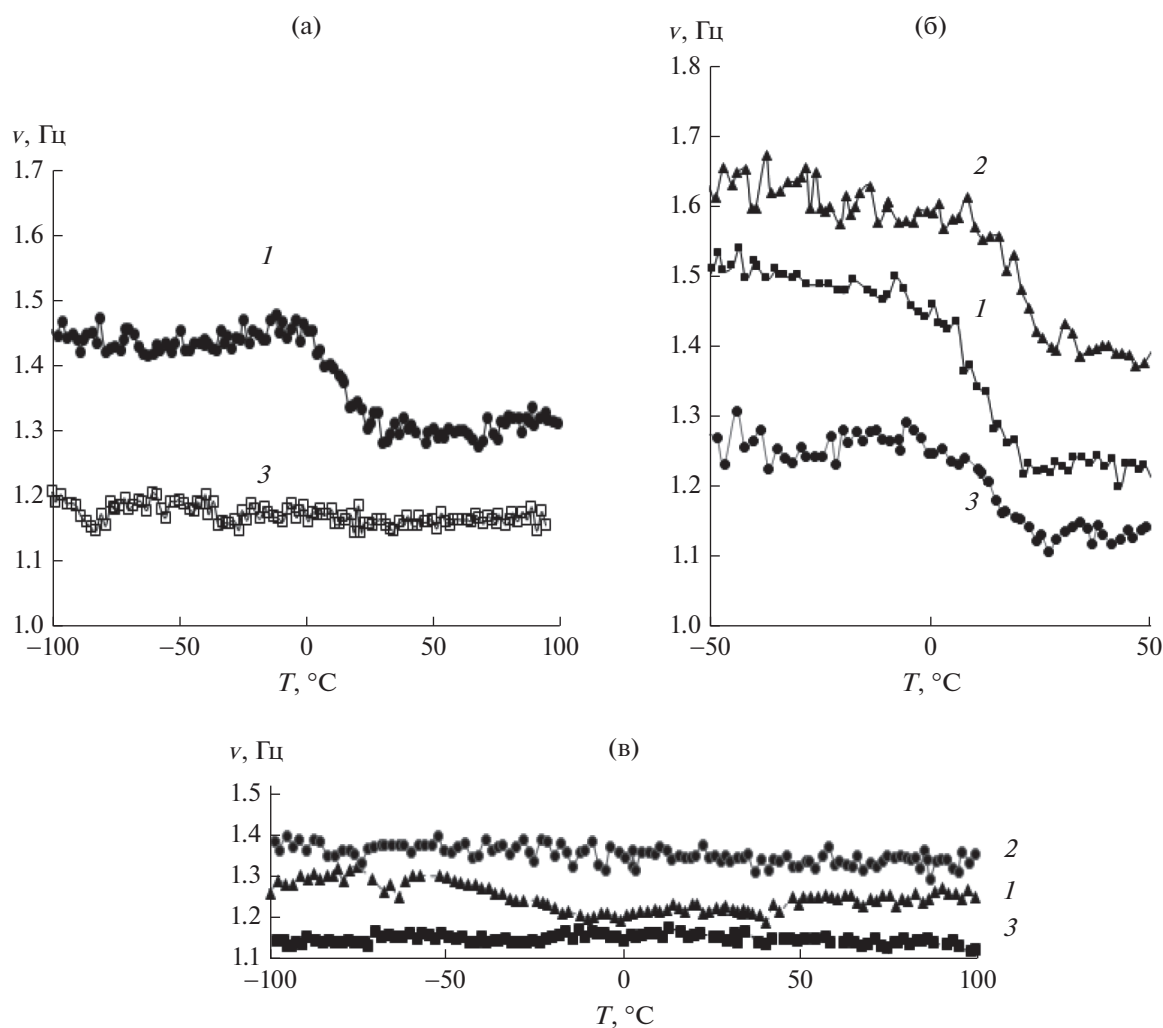


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости в композитных полимерах: (а) АК1; (б) АК2; (в) фоновые кривые металлических подложек. Металлические подложки: (1) латунь, (2) алюминий, (3) медь.

кое снижение модуля сдвига, указывающее на нарушение шивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Удельная величина дефекта модуля ΔG на один температурный градус пропорциональна соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1) = \Delta\nu/\Delta T$, где ν_1, ν_2 — значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [10–12].

Величина дефекта модуля ΔG позволяет характеризовать неупругие свойства системы (изменение соотношения упругих и неупругих характеристик системы в данном температурно-частотном интервале исследований). При меньших значениях ΔG полимерная система характеризуется более высокими упругими свойствами, соответ-

ствуя уменьшению диссипативных потерь на спектре внутреннего трения.

Значение дефекта модуля ΔG , оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей для полимера АК2, меняется в ряду латунь-алюминий-медь в соотношении 1.43 : 1.17 : 0.4, указывая на влияние химической природы металлической поверхности на его неупругость и нарушение межмолекулярных связей в композите, что ранее предполагалось в [13–17].

Значение дефекта модуля ΔG для полимера АК1 меняется также от латуни к меди и снижается практически до нуля, указывая на эффект эластичности исходного полимера и природы поверхности металла на его неупругость в составе композиционного материала.

Полученный результат коррелирует с данными работ [13], в которой установлено снижение дефекта модуля ΔG полиакрилатных полимеров

Таблица 1. Физико-химические и механические характеристики диссипативных процессов, протекающих в полимерах АК1 (1) и АК2 (2): на металлических подложках: 1) латунь, 2) алюминий, 3) медь

Полимер	Процесс*	λ_{\max}	$T, ^\circ\text{C}$	T, K	τ_{\max}, c	$U, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\sim \Delta G$
АК1	$\alpha_{\max 1}$	0.12	16.7	289.7	5	66.5	0.58
	$\alpha_{\max 3}$	0.05	15.3	288.3	5	66.1	0.01
	$\beta_{\max 1}$	0.07	-4.5	268.5	5	61.6	—
АК2	$\alpha_{\max 1}$	15.7	0.31	273.3	5	62.7	1.40
	$\alpha_{\max 2}$	18.9	0.29	273.3	5	62.6	1.01
	$\alpha_{\max 3}$	17.0	0.16	273.2	5	61.9	0.62
	$\beta_{\max 1}$	0.10	-10.7	262.3	5	60.1	—
	$\beta_{\max 2}$	0.08	1.85	273.1	5	62.6	—

* Обозначение физико-химических и механических характеристик см. ниже.

при их наполнении высокодисперсными порошками цинка и железа, и следовательно, неупругих свойств полимера. Была также установлена корреляция снижения неупругих сил АК с увеличением температуры стеклования $T_{\text{ст}}$, соответствующим повышению жесткости полимера. Рост упругости системы при наполнении объяснен нарушением межмолекулярных связей в присутствии активного наполнителя.

Расчет энергии активации релаксационных процессов основан на их теоретическом анализе, проведенном с привлечением феноменологических представлений модели стандартного линейного тела и температурно-частотного соотношения Деборы для каждого максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения [13–17].

В табл. 1 представлены физико-химические и физико-механические характеристики диссипативных процессов α - и β -релаксации, протекающих в АК1 и АК2, локализованных на подложках латуни, алюминия и меди.

На основании характеристик, приведенных в табл. 1, был произведен расчет энергии активации этих диссипативных процессов, основанный на следующих соображениях.

Для рассматриваемого случая диссипативных процессов релаксации должно выполняться соотношение:

$$\omega\tau = 1, \quad (1)$$

где τ – время релаксации в максимуме диссипативных потерь (то есть – при значениях λ_{\max} для всех процессов), с; ω – циклическая частота, c^{-1} .

Время релаксации рассчитывается по уравнению Аррениуса (2):

$$\tau = \tau_0 \exp(U/RT), \quad (2)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный коэффициент, U – энергия активации, кДж/моль.

Из соотношений (1) и (2) следует соотношение (3):

$$\omega\tau_0 \exp(U/RT) = 1, \quad (3)$$

преобразование которого приводит к соотношению (4) расчета энергии активации:

$$U = RT \ln(1/\omega\tau_0). \quad (4)$$

Учитывая связь коэффициента τ_0 и частоты колебательного процесса кинетического элемента на дне потенциальной ямы $\tau_0 = 1/\nu$ (соотношение (5)) и температурную зависимость энергии колебаний $h\nu = kT$ (соотношение (6), где h – постоянная Планка, Дж/с; k – постоянная Больцмана, Дж/К), получаем окончательную формулу для расчета энергии активации процессов, имеющих релаксационную природу (α , β):

$$U = RT \ln(kT/h\nu). \quad (7)$$

Как следует из табл. 1, значение энергии активации релаксационных процессов (α , β), обнаруженное на спектрах внутреннего трения эластомеров различной эластичности, коррелируют с температурным положением максимумов этих процессов. Дефект модуля коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения.

Энергия активации релаксационных α - и β -процессов в АК1 и АК2 в составе композитов с участием латунной и алюминиевой подложек имеет близкое значение, и характеризуется наименьшим значением – на медной подложке, указывая на рост упругих свойств полимеров в последнем случае.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с привлечением динамического релаксационного метода изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер-металл, в которых формообразующей подсистемой является металлическая подложка (латунь, алюминий, медь), а высокоэластичный акриловый полимер (АК1 и АК2) – исследуемым компонентом.

Основываясь на данных о поверхностной энергии металлических подложек и латексных пленкообразующих полиакрилатных полимеров показано влияние химической природы металла на спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости колебательного процесса, протекающего в области температуры стеклования полимера.

Обнаружено снижение интенсивности пиков диссипативных α -потерь, коррелирующей с подвижностью макроцепей, в большей степени в композитах с участием медной подложки как в случае АК1, так и АК2, в результате наибольшей поверхностной активности меди.

Сдвиг максимума релаксационного α -процесса в положительную температурную область коррелирует со снижением интенсивности процесса α -релаксации в АК1 и АК2, что может указывать на нарушение межмолекулярных связей и возникновения новых релаксационных структур при переходе к более высокой энергетической поверхности металла.

Интенсивность диссипативных потерь, обнаруживаемых в широком температурном интервале и характеризующих подвижность полимерных сегментов (β) для АК1 и АК2 и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем (C_p) для АК2, снижается при переходе от латунной к алюминиевой подложке и не обнаруживается на медной подложке, коррелируя с эффектом взаимодействия полимера с металлической поверхностью.

Диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на различных металлических подложках, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования исследуемых композитных систем.

Дефект модуля, характеризующий неупругие свойства полимерной системы, коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Значение дефекта модуля, оцениваемого по спаду температурно-частотных зависимостей, снижается в ряду латунь–алюминий–медь. Это указывает на влияние химической природы поверхности металла, проявляющееся в росте упругости полимера в составе композита в указанном ряду.

Значение энергии активации α - и β -релаксации в исследованных полимерах коррелируют с температурным положением максимумов этих процессов. Дефект модуля коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН, тема 008-2019-0010 “Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пиатти Дж.* Достижения в области композиционных материалов, Пер. Матвеева М.Ю., М.: Металлургия, 1982, 304 с. [Ed. Piatti J., transl. by Matveev M.Yu., Achievements in the Field of Composite Materials, M.: Metallurgia, 1982, 304 h. (In Russ.)]. <https://search.rsl.ru/ru/record/01001076545>
2. *Берлин А.А., Пахомова Л.К.* Полимерная матрица в усиленных композитах. Высокомолек. соед. А. 1990. 32(7). 1154–1157 [Berlin A.A., Pakhomova L.K., Polymeric matrix for high-strong reinforced composites. Vysokomolec. soed. A. 1990. 32(7). P. 1154–1157 (In Russ.)].
3. *Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др.* Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. Под ред. Берлина А.А. СПб.: Профессия, 2008, 560 с. [Kerber M.L., Vinogradov V.M., Golovkin G.S. et al. Polymeric composites: structure, properties, technology, Ed. By Berlin A.A. 2008, 560 p. https://www.studmed.ru/kerber-ml-i-dr-polimernye-kompozicionnye-materialystruktura-svoystva-tehnologii-uchebnoe-osobie_23fe6aca22b.html (In Russ.)]
4. *Елисеева В.И.* Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.
5. *Ломовской В.А.* Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, состава и структуры. Научное приборостроение. 2019. 29(1). P. 33–46. [Lomovskoy V.A. The device for researching of local dissipative processes in solid materials of various chemical origin, composite and structure. Nauchnoe priborostroenie. 2019. 29(1). P. 33–46. <https://doi.org/10.18358/np-29-1-i3346> (In Russ/)]
6. *Бартнев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю.* Влияние термодеструкции на стеклование и спектры времен релаксации полиметилметакрилата, Высокомолек. соед. 1994. 36(9). P. 1529–1535 [Bartenev G.M., Lomovskoy V.A., Lomovskaya N.Yu. The effect of thermal degradation of poly(methylmethacrylate) on the glass transition and relaxation time spectra, Polym. Sci., A. 1994. 36(9). P. 1273–1281 (In Russ.)]
7. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007, 545 с. [Tager A.A. Fizikokhimiya polimerov (Physical Chemistry of Polymers), Moscow: Nauchnyi Mir, 2007, 545 p. (In Russ.)]

8. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.В. Релаксационные явления в ацетилцеллюлозе. *Материаловедение*. 2010. (1). P. 29–34 [Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.V., Galushko T.V. Relaxation phenomena in acetylcellulose. *Materialovedenie*. 2010 (1). P. 29–34. eLIBRARY ID: 13103247 (In Russ.)]
9. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. Процессы релаксации и их спектры в жидких стеклах. *Известия РАН*. 46 (2011). № 2. P. 299–310. [Valishin A.A., Gorshkov A.A., Lomovskoy V.A. Relaxation processes and their spectra in liquating glasses, *Izvestiya RAN. Mekhanika tverdogo tela (Mechanics of solids)*. 46 (2011). № 2. P. 299–310 (In Russ.)]
10. Ломовской В.А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатов и модифицирующих подсистем. Часть 1 // *Материаловедение*. 2007. № 2. С. 3–12. [Lomovskoy V. A. Spectra of the internal friction and dissipative mobility of the elements of aggregate and modifying subsystems. Part 1 // *Materialovedenie*. 2007. № 2. P. 3–12. eLIBRARY ID:1253341529457318(In Russ.)].
11. Ломовской В.А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатов и модифицирующих подсистем. Часть 2 // *Материаловедение*. 2007. № 3. С. 3–12 [Lomovskoy V. A. Spectra of the internal friction and dissipative mobility of the elements of aggregate and modifying subsystems. Part 2 // *Materialovedenie*. 2007. № 3. P. 3–12. eLIBRARY ID: 9457318(In Russ.)]
12. Ломовской В.А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатов и модифицирующих подсистем. Часть 3 // *Материаловедение*. 2007. № 4. С. 3–11. [Lomovskoy V.A. Spectra of the internal friction and dissipative mobility of the elements of aggregate and modifying subsystems. Part 1 // *Materialovedenie*. 2007. № 4. P. 311.]
13. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Эффект высокодисперсного порошка на релаксационное поведение латексного полимера // *Теоретические основы химической технологии*. 2019. 52(3): 246–256. [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A.Yu. Theoretical foundations of chemical engineering, Effect of a Finely Dispersed Filler on the Relaxation Behavior of a Latex Polymer. 2019. 52(3): 346–354. [https:// doi: 10.1134/S0040579519030023](https://doi.org/10.1134/S0040579519030023) (In Russ.)]
14. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Влияние порошка окиси цинка на диссипативные процессы в латексном полимере // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 6. С. 625–631 [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskoy V.A., Tsivadze A.Yu. Effect of zinc oxide on dissipative processes in elastic polymer, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020. V. 56. № 6. P. 625–631 (In Russ.)]
15. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Эффект металлических наполнителей на релаксационные процессы в эластомерах // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. V. 56. № 5. P. 599–605 [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoy V.A., Tsivadze A.Yu. Effect of metallic fillers on relaxation processes in elastic polymers, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020. V. 56. № 6. P. 599–605 (In Russ.)].
16. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Эффект металлических наполнителей на релаксационные процессы в эластомерах // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56. № 5. С. 599–605 [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoy V.A., Tsivadze A.Yu. Effect of metallic fillers on relaxation processes in elastic polymers, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020. V. 56. № 6. P. 599–605 (In Russ.)].
17. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Эффект дисперсности металлических и металлсодержащих наполнителей на неупругость композитных полимеров // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. Т. 57. № 4. С. 417–424 [Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoy V.A., Tsivadze A.Yu. Effect of dispersion of metal and metal-containing fillers on the inelasticity of composite polymers, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2021. V. 57. № 4. P. 745–752 (In Russ.)].
18. Партенский М.Б. Самосогласованная электронная теория металлической поверхности // *УФН*. 1979. 128. Вып. 1. С. 69–106.
19. Ухов В.Ф., Кобелева Р.М., Дедков Г.В., Темроков А.И. Электронно-статистическая теория металлов и ионных кристаллов. М.: Наука. 1982.
20. Кобелева Р.М., Гельчинский Б.Р., Ухов В.Ф. К расчету поверхностной энергии металлов в модели дискретного положительного заряда // *ФММ*. 1978. Т. 48. № 1. С. 25–32.