

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.(64+24):539.199

ЭФФЕКТ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКИ НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АКРИЛОВОГО ПОКРЫТИЯ

© 2022 г. Т. Р. Асламазова¹, *, В. В. Высоцкий¹, О. Ю. Графов¹,
В. А. Котенев¹, Н. Ю. Ломовская¹

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 25.02.2022 г.

После доработки 30.03.2022 г.

Принята к публикации 05.04.2022 г.

Проведен анализ влияния поверхности необработанной и отожженной медной подложки на диссипативный процесс α -релаксации, протекающий в высокоэластичном акриловом полимере. Анализ основан на сопоставлении структурного состояния и элементарного состава металлической поверхности, исследованного с применением физико-химических методов, с интенсивностью пиков внутреннего трения, температурой стеклования и упругостью сополимера. Проведена корреляция характеристик поверхностного слоя с упругими свойствами полимера.

Ключевые слова: поверхность, металл, полимер, температура стеклования, локальные диссипативные процессы, топография, отжиг

DOI: 10.31857/S0044185622040064

ВВЕДЕНИЕ

Латексные полимерные пленкообразующие акриловые составы представляют большой интерес при приготовлении покрытий на металлических поверхностях различного назначения, так как они нетоксичны и пожаробезопасны, а пленки из них обладают влагопроницаемостью, что способствует поступлению к поверхности металла водорастворимых ингибиторов, препятствующих протеканию коррозионных процессов [1].

При этом готовые защитные акриловые покрытия, локализованные на металлических подложках, должны соответствовать физико-химическим и физико-механическим характеристикам, отвечающим требуемому для грунтового покрытия качеству [2–6].

В работах [7, 8] показано влияние металлических подложек на физико-химические и физико-механические свойства полимеров. Была выявлена возможность анализировать эффект поверхностных характеристик металлических поверхностей на их свойства с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии. Релаксационные исследования проводились с учетом физико-химических свойств поверхности металлов, характеризующих высокими значениями поверхностной энергии (σ), которые существенно зависят от примесных и легирующих элементов в их составе, и латексных пленкообразующих полимерных ак-

риловых пленок, характеризующихся низкими значениями σ .

Такое соотношение поверхностных характеристик обеспечивает хорошие адгезионные свойства полиакрилатов [5, 6]. В процессе высыхания латекса на металлической поверхности происходит освоение свободных зон поверхности, что сопровождается снижением свободной поверхностной энергии в результате термодинамически неминуемой адсорбции полимера. Поверхностно-активные элементы полимерного материала стремятся покрыть все свободные зоны металлической поверхности, внедряясь в ее дефектные участки.

Авторы работ [7, 8] исследуют эффект металлической подложки на релаксационное поведение полимерных покрытий, в рамках которого рассматриваются упругие свойства с точки зрения взаимодействия полимер-металл с учетом их энергетических характеристик. Обнаружена корреляция поверхностной энергии металла с упругостью полиакриловых полимеров, локализованных на его поверхности, что предположительно обусловлено взаимодействием функциональных групп полимера с поверхностными окисными соединениями металла.

Важно отметить, что конфигурация кристаллов в поверхностном слое металла может различаться параметрами кристаллической решетки.

В теоретических работах [9, 10], посвященных оценке поверхностной энергии металлов, ее расчет основывается на рассмотрении конфигурации кристаллов в поверхностном слое, различающейся параметрами кристаллической решетки. В зависимости от них площади соприкосновения всех граней металла различаются и могут обусловить образование вакансий, сопровождающееся их перемещением с поверхности кристалла в объем. Поэтому для расчета поверхностной энергии σ в работах [11–15] учитывалось число граней, ограничивающих вакансионные полости в объеме и на поверхности кристалла.

Различие в типе кристаллической решетки металлических подложек может определить специфические свойства поверхности металла, на которой формируется окисная пленка, в т.ч. значение поверхностной энергии и взаимодействие поверхности с низкоэнергетическим полимерным материалом [11–16]. Это может проявляться в толщине окисных пленок, образующихся на поверхности металлов, которая составляет на железе 1.5–15 нм и на алюминии 5–20 нм [16]. В связи с этим ожидается, что структурное состояние металлической поверхности является важным фактором в проявлении ее эффекта на физико-химические и физико-механические свойства полимера.

С целью подтверждения влияния поверхностных характеристик металлической поверхности на физико-механические свойства пленкообразующего полимера в данной работе изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полиакрилат-металлическая подложка, в качестве которой была использована медная фольга до и после отжига при высокой температуре в вакууме. Исследование проводилось с учетом поверхностной энергии обоих компонентов композита. Структурное состояние и элементарный состав поверхностного слоя металла до и после температурной обработки исследовано с привлечением разнообразных физико-химических методов (сканирующей микроскопии, рентгеноструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был привлечен эластичный пленкообразующий латексный акрилатный полимер с температурой стеклования ($T_{ст}$) 5°C.

Концентрация латекса составляет 30%.

Поверхностное натяжение латекса, соответствующее поверхностной энергии полимера, измерено с привлечением метода методом отрыва кольца. Поверхностное натяжение латексного полимера составляло 27 дин/см.

В качестве металлической поверхности использовали медную фольгу толщиной ~0.1 мм,

представляющую собой сплав М1, содержащий в своем составе 99.9% основного металла и прочих примесей, количество которых не выходит за рамки ~0.5%.

В качестве термообработанной медной фольги была использована фольга поликристаллической отожженной меди марки М1к (ГОСТ 859-2014) с содержанием меди 99.95%. Отжиг проводили при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в вакууме 10^{-2} мм рт. ст.

Поверхностное натяжение медной поверхности составляет ~1100 дин/см согласно работам [11–16].

Подготовку поверхности фольги для исследований с привлечением сканирующей микроскопии проводили следующим образом. Медную фольгу промывали при перемешивании в этиловом спирте в течение 8 ч при комнатной температуре с последующей сушкой до постоянного веса.

Электронные микрофотографии поверхности необработанной и отожженной меди получены с привлечением сканирующего электронного микроскопа Quanta650.

Свойства металлической поверхности, коррелирующие с параметрами кристаллической решетки [11–15], характеризовали с привлечением метода рентгеновского рассеяния и дифракции, позволяющего сопоставить на спектрах дифракции расщепление на атоме меди исходной необработанной и отожженной меди. Для этого был проведен рентгеноструктурный анализ химического состояния медной фольги с использованием дифрактометра малоуглового рассеяния Saxsess (Австрия) с доступным угловым диапазоном (2θ) от 0.1° до 40° , экспозиция от 1 до 120 мин; CuK_{α_1} -излучение ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$).

Элементарный состав поверхностного слоя металлических подложек необработанной и отожженной меди проводили с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС на спектрофотометре Омикрон (Германия) [17]. Спектры РФЭС получены при облучении металла пучком рентгеновских лучей с регистрацией зависимости количества испускаемых электронов от энергии связи.

На основании этого анализируется химическое состояние поверхности медной фольги до и после термоотжига.

Поверхность металлической фольги перед нанесением полимера предварительно очищали выдерживанием в этиловом спирте при комнатной температуре в течение 8 ч. Затем на подложку наносился латексный полимер с последующим высушиванием до постоянного веса. Толщина полимерного слоя на подложках составляла 0.01 мм.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимались в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ с применением

динамического релаксационного метода [18–21], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композите при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [22].

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 .

Из-за высокой мягкости и липкости использованного высокоэластичного полиакрилата исследование спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ проводили с использованием твердых подложек из необработанной и термообработанной медной фольги, которые служат в качестве формообразующей подсистемы и материал которых может реагировать на внешнее воздействие в гораздо более широком температурно-частотном интервале исследования упруго.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью подтверждения влияния физико-химических и физико-механических свойств металлической поверхности на адгезионные и релаксационные свойства пленкообразующего полимера изучено протекание диссипативных процессов в композитных системах полимер-металл, в которых формообразующей подсистемой является металлическая подложка, а высокоэластичный полимер — исследуемым компонентом, с привлечением динамического релаксационного метода [18–21].

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 высокоэластичного 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 [23–25]. Кроме того, надо учитывать, что формообразующая несущая подсистема (метал-

лическая 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.

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 качестве металлической поверхности использовали исходную и отожженную медную фольгу. Поверхностные свойства и структурное состояние поверхности исследовано с применением различных физико-химических методов.

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности меди, полученные при различном масштабировании от 500 нм до 50 мкм с применением метода сканирующей микроскопии. Неоднородность поверхности, наблюдаемая при увеличении 50 мкм, характеризуется особенностями промышленного проката металла при его формировании и сохраняется после отжига фольги.

При большем увеличении до 500 нм на микрофотографии поверхности исходной медной фольги обнаруживается равномерная сплошность металла с включением, скорее всего, фрагментов легирующих элементов, тогда как на микрофотографии поверхности отожженной меди обнаруживается уплотненные образования медных фрагментов с соответствующими включениями этих элементов, а также появление межконгломератных пустот, что можно обнаружить уже при увеличении 1 мкм.

Такое изменение структурного состояния поверхности (появление уплотненных группировок металлических частиц) подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа, свиде-

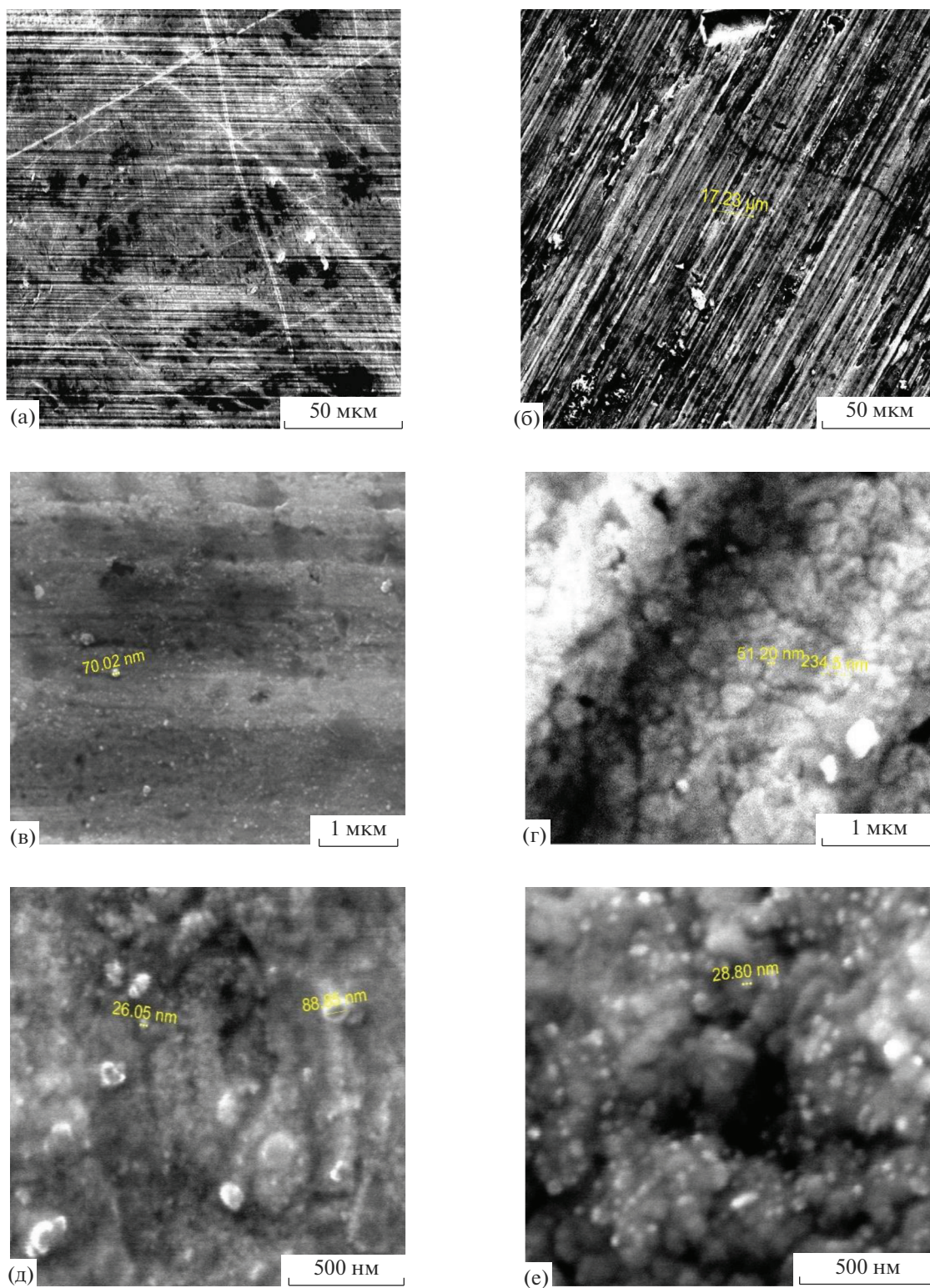


Рис. 1. Микрофотографии поверхности медной фольги по данным сканирующей микроскопии: без обработки (а, в, д) после отжига (б, г, е). Масштаб: а, б – 50 мкм; в, г – 1 мкм; д, е – 500 нм.

Таблица 1. Элементарный состав поверхностного слоя необработанной и отожженной меди по данным РФЭС

Металл	Элементарный состав поверхностного слоя						
	Peak name	EB/eV	Area/cps eV	Sens. fact	Norm. area	Quant./at %	
Медь необработанная	C1s CH ₂ CH ₂	284.97	55887.045	0.296	188807.58	48.13	71.28
	C1s C–O	286.4	19470.317	0.296	65778.101	16.77	
	C1s O–C=O	288.7	7412.7429	0.296	25043.050	6.28	
	N1s atm. ads.	400.31	3000.8318	0.477	6291.0520	1.6	1.6
	O1s Oxides	530.9	828.15667	0.711	1164.7773	0.3	22.54
	O1s Hydroxides	531.88	27978.658	0.711	39351.136	10.03	
	C1s C–O	532.7	22249.522	0.711	31293.280	7.98	
	C1s H ₂ O	533.6	11806.798	0.711	16605.905	4.23	
	Cl2p Cl(–)	199.4	1236.5630	0.77	1605.9260	0.41	0.41
	Ca2p CaO	347.71	855.78108	1.634	523.73383	0.13	0.13
	Cu2p3 Cu(0)/Cu ₂ O	932.5	654.26924	3.198	204.58700	0.05	4.03
	Cu2p3 CuO	933.9	6774.2841	3.198	2118.2877	0.54	
	Cu2p3 Cu(OH) ₂	935.25	21904.460	3.198	6849.4246	0.54	
	Cu2p3 Sat. Cu(II)	941.3	14434.588	3.198	4513.6300	1.15	
	Cu2p3 Sat. Cu(II)	944.58	6732.3526	3.198	2105.1759	0.54	
Медь отожженная	Peak name	EB/eV	Area/cps eV	Sens. fact	Norm. area	Quant./at %	
	C1s CH ₂ CH ₂	285	45983.576	0.296	155349.92	44.73	62.56
	C1s C–O	286.4	12412.472	0.296	41934.030	12.07	
	C1s O–C=O	288.8	5916.2561	0.296	19987.351	5.76	
	N1s atm. ads.	400.21	1408.4041	0.477	2952.6236	0.85	0.85
	O1s Oxides	530.83	4852.2187	0.711	6824.4988	1.97	28.85
	O1s Hydroxides	531.88	42088.414	0.711	59196.082	17.04	
	C1s C–O	532.7	15312.581	0.711	21536.682	6.2	
	C1s H ₂ O	533.6	8995.0463	0.711	12651.260	3.64	
	P2p MeHPO ₄ /MeH ₂ PO ₄	133.55	2998.8494	0.412	7278.7608	2.1	2.1
	Cu2p3 Cu(0)/Cu ₂ O	932.75	3591.6315	3.198	1123.0867	0.32	2.38
	Cu2p3 CuO	933.65	10071.007	3.198	3149.1579	0.91	
	Cu2p3 Cu(OH) ₂	935.4	6801.7178	3.198	2123.8661	0.61	
	Cu2p3 Sat. Cu(II)	941.25	3488.0274	3.198	1090.6902	0.31	
	Cu2p3 Sat. Cu(II)	944.4	2555.8595	3.198	799.20562	0.23	
Zn2p3	1022.49	37904.244	3.354	11301.205	3.25	3.25	

тельствующими о росте центров расщепления (дифракции) на отдельных участках отожженной меди по сравнению с исходной медной фольгой.

В табл. 1 представлен элементарный состав поверхностного слоя необработанной и отожженной меди, полученный с использованием РФЭС метода. Таблица включает в себя название пика (Peak name); положение пика (Eb – binding energy), которая выражается как энергия связи в эВ; интегральная площадь пика после вычитания фона (Area/cps); коэффициент чувствительности (Sens.

factor); нормализованная площадь (Norm. area); количество в атомных процентах по химической связи и элементу в целом (Quant./at. %).

1s and 2p соответствуют электронным уровням, из которых выбираются электроны при облучении.

В РФЭС-методе состояния химических элементов (C, O, Cl и т.д.) определяются по положению максимумов на РФЭС-спектрах. Так, к примеру приведенный в таблице углерод 1s уровня обозначен как C1s. Справа от этих уровней указа-

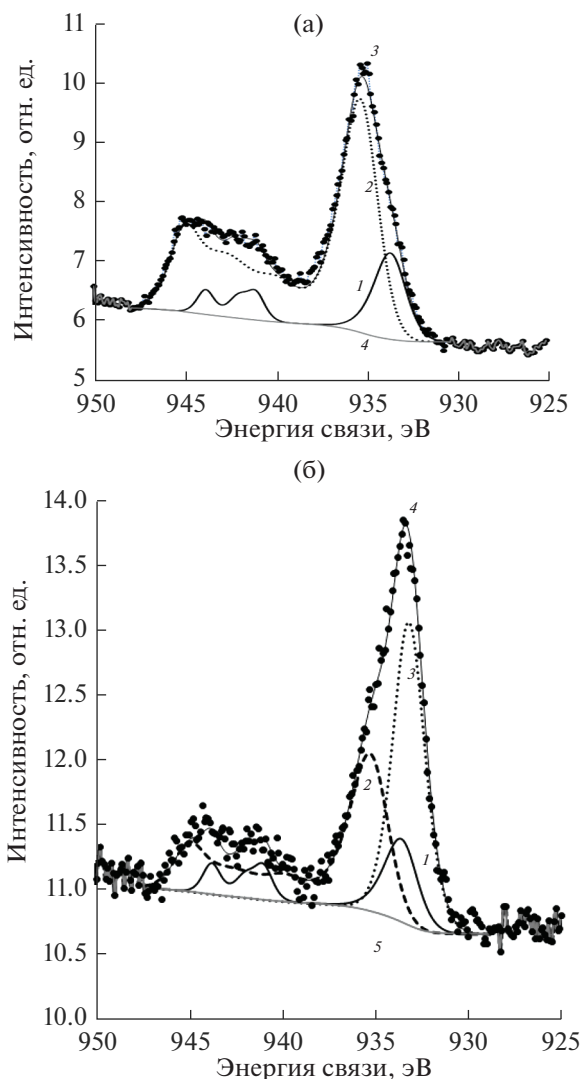


Рис. 2. (а) РФЭ-спектры меди $\text{Cu}2p_{3/2}$: 1 – CuO ; 2 – $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 3 – суммарная экспериментальная кривая; 4 – фоновая кривая. (б). РФЭ-спектры отожженной меди $\text{Cu}2p_{3/2}$: 1 – CuO ; 2 – $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 3 – суммарная экспериментальная кривая; 4 – $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$; 5 – фоновая кривая.

ны связи наиболее близкие к пикам с учетом их положения.

Как также следует из табл. 1, поверхностный слой медных фольг содержит оксидные и гидроксидные соединения меди одно- и двухвалентного состояния. Кроме того, он обогащен углеродсодержащими соединениями.

Данные таблицы показывают то, что поверхностный слой отожженной меди обогащен кислородсодержащими окисными соединениями в большей степени, чем исходная медная фольга. В исходной и отожженной меди суммарное содержание соединений CuO и Cu_2O составляет 0.59 и 1.24 ат. %, а содержание кислорода в соста-

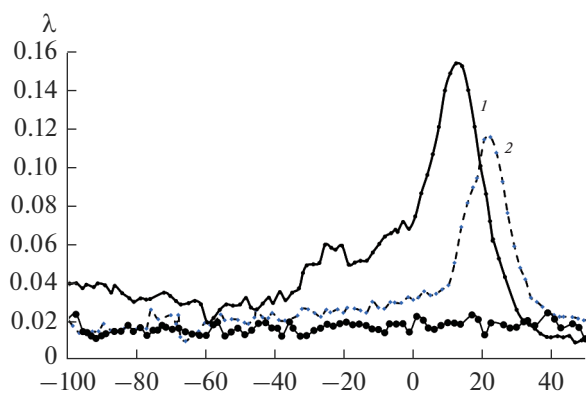


Рис. 3. Спектр внутреннего трения полимера, локализованного на необработанной (кривая 1) и отожженной (кривая 2) медной подложке; формообразующей медной подсистеме (кривая 3).

ве оксидов/гидроксидов 22.54 и 28.85% соответственно. Это позволяет говорить о большей поверхностной активности отожженной меди к акриловому полимеру по сравнению с необработанной медью. Это позволяет говорить о большей поверхностной активности отожженной меди к акриловому полимеру по сравнению с необработанной медью.

РФЭ-спектры наглядно демонстрируют изменение содержания кислородсодержащих соединений меди после ее отжига, представленное на рис. 2а, 2б.

Как следует из рис. 2, помимо роста содержания окиси и гидроксида меди, подтверждаемого увеличением интенсивности соответствующих кривых, на РФЭ-спектре отожженной меди обнаруживается также окись одновалентной меди.

На рис. 3 представлены спектры внутреннего трения латексного полимера в составе композита с участием медных подложек различной предварительной обработки в температурном интервале от -100 до $+50^\circ\text{C}$.

Спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ обоих полимерных пленок характеризуется интенсивным пиком диссипативных α -потерь при температурах от -2 до $+40^\circ\text{C}$ (рис. 3а), который ответственен за структурную подвижность макроцепей. Интенсивность пика внутреннего трения полимера снижается при изменении его локализации на исходной медной фольге к отожженной меди, что коррелирует с уплотнением поверхности металла и соответственно концентрации активных центров металла в последнем случае, сопровождающимися снижением подвижности макроцепей.

Помимо основного пика диссипативных процессов α -релаксации, ниже температуры стеклования от -30 до -2°C обнаружены локальные

диссипативные процессы гораздо меньшей интенсивности.

Наблюдаемые диссипативные процессы малой интенсивности ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{cr_{\max}}$), ($\lambda_{\infty_{\max}} \gg \lambda_{\beta_{\max}}$) условно обозначены 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 отожженной медной подложке, что также может быть следствием снижения подвижности полимерных фрагментов на ее поверхности.

Как следует из спектров на рис. 3, температура, соответствующая пику диссипативных потерь α -релаксации полимера, локализованного на исходной и отожженной медной подложках, и характеризующая его температуру стеклования, равна 13.5 и 21.7°C соответственно. Смещение пика, соответствующего процессу α -релаксации, в положительную температурную область может указывать на снижение эластичности полимера и на то, что релаксационное поведение полимера зависит от структурного состояния поверхности, претерпевающего изменение при отжиге металла. Такая обработка металла сопровождается ростом концентрации атомов на поверхности металла и содержания в нем примесей, и соответственно изменением диссипативной подвижности макроцепей вблизи поверхности контакта.

На рис. 3 представлено также сопоставление потерь в композитной системе с участием формообразующей подсистемы и самой формообразующей подсистемы. Видно, что потери в формообразующей медной подсистеме постоянны во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньше, чем диссипативные потери в исследуемом полимере в области температуры стеклования.

Оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимерного материала, проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от -100 до $+100^\circ\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте ν на горизонтальном крутильном маятнике [18–21].

На рис. 4 представлены температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в композите полимер-медная подложка вблизи температуры стеклования.

Для исключения вклада подложек на рис. 4 представлены температурно-частотные зависимости, наблюдаемые для медной формообразующей подсистемы (кривая 3). Расположение фоновой кривой, соответствующей температурно-частотной зависимости формообразующей подсистемы, подложка не влияет на характер темпе-

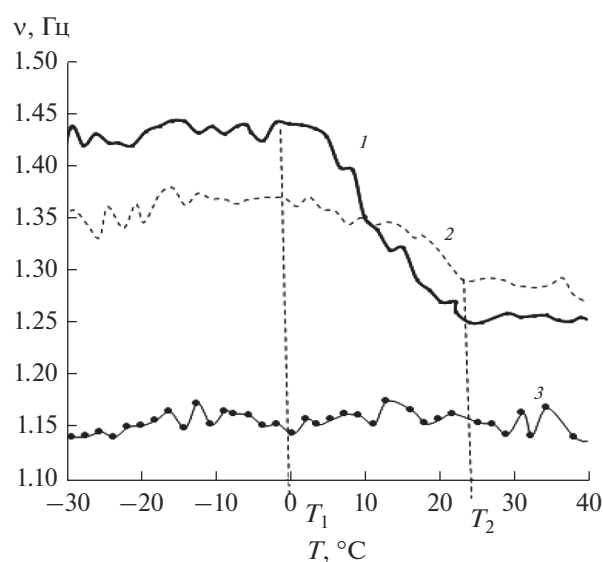


Рис. 4. Температурно-частотные зависимости в полимере, локализованном на исходной (кривая 1) и отожженной медной подложке (кривая 2); формообразующей медной подсистемы (кривые 3).

ратурно-частотной зависимости в композите во всей температурной области от -100 до $+50^\circ\text{C}$ и по интенсивности значительно слабее по сравнению с диссипативными процессами в исследуемом полимере.

Как следует из рис. 4, диссипативный процесс внутреннего трения в полимерах, локализованных на металлической подложке, имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига G в области его температуры стеклования исследуемых композитных систем.

Резкое снижение модуля сдвига в обоих случаях указывает на нарушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Удельное значение дефекта модуля ΔG , отнесенное к одному температурному градусу, пропорционально 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 [23–25]. Значение дефекта модуля было рассчитано из данных рис. 4 на температурном отрезке в 24° .

В табл. 2 сопоставлены физико-химические и физико-механические свойства исследованного полимера, локализованного на исходной и отожженной медной фольге. Удельные значения дефекта модуля полимера, рассчитанные на основе экспериментально полученных зависимостей рис. 4, снижаются при его локализации на ото-

Таблица 2. Физико-химические и физико-механические свойства полимера, локализованного на исходной и отожженной медной подложке, в области температуры стеклования

Фольга	λ_{\max}	$T_{\lambda_{\max}}, ^\circ\text{C}$	ΔG
Медь исходная	0.15	13.5	0.0083
Медь отожженная	0.12	21.7	0.0025

жженной подложке в сравнении с исходной медной подложкой, что коррелирует с внутреннем трением рис. 3 и температурно-частотными зависимостями рис. 4.

Снижение дефекта модуля свидетельствует о росте упругости (снижении высокоэластичности) полимера с изменением структурного состояния поверхности медной подложки, достигаемого при отжиге металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных следует, что структурное состояние и элементарный состав поверхностного слоя металла, также как его поверхностная активность, оказывает существенное влияние на релаксационное поведение полимера, локализованного на его поверхности.

С использованием метода сканирующей микроскопии показано, что поверхностный слой медной фольги изменяется при термообработке при высокой температуре, в результате которой формируется уплотнение металлических частиц и межконгломератные пустоты, сопровождающееся увеличением концентрации атомов меди на отдельных участках.

С использованием РФЭС метода установлен элементарный состав поверхностного слоя обеих фольг, свидетельствующий об увеличении кислородсодержащих соединений (оксидов/гидроксидов) меди, что вызывает большую активность поверхности отожженной подложки к акриловому полимеру.

С использованием динамического релаксационного метода получены спектры внутреннего трения высокоэластичного полимера, локализованного на необработанной и отожженной поверхности металла.

Спектры характеризуются интенсивным пиком диссипативных α -потерь при температурах, ответственным за структурную подвижность макроцепей. Интенсивность пика снижается от исходной к отожженной меди, что коррелирует с уплотнением ее поверхности и концентрации активных центров отожженной меди, проявляясь в снижении подвижности макроцепей в приповерхностном слое.

Помимо диссипативных α -потерь, наблюдаются диссипативные потери гораздо меньшей интенсивности в композите на основе полимернеобработанная медная фольга, характеризующие подвижность полимерных сегментов и мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных подсистем. Они отсутствуют на спектре потерь полимера, локализованного на отожженной медной подложке, что также может быть следствием снижения подвижности полимерных фрагментов на ее поверхности.

Обнаружено смещение температуры стеклования полимера, локализованного на поверхности отожженной меди, в положительную температурную область, что коррелирует со снижением его эластичности и зависимостью релаксационного поведения полимерного материала от структурного состояния поверхностного слоя металла. Термообработка металла при высокой температуре сопровождается ростом концентрации металлических частиц на поверхности подложки, изменяя подвижность макроцепей полимера вблизи поверхности контакта.

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

Значение дефекта модуля полимера снижается при его локализации на отожженной подложке, коррелируя со значением внутреннего трения и характером температурно-частотных зависимостей, свидетельствует о росте упругости (снижении высокоэластичности) полимера в сравнении с полимером, локализованным на исходной медной фольге.

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. Антикоррозионная защита / Козлов Д.Ю. Екатеринбург: ООО “ИД “Оригами”, 2013. 440 с.
2. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. Влияние металлического наполнителя на релаксационные процессы в полиакрилатах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 499–508.
3. Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В. А., Цивадзе А. Ю. Влияние порошка цинка на диссипативные процессы в латексном полимере. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 625–631.

4. Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Ломовская Н. Ю., Ломовской В. А., Цивадзе А. Ю. Эффект дисперсности металлических и металлосодержащих наполнителей на неупругость композиционных полимеров. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57. № 4. С. 417–424.
5. 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.
6. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. 295 с.
7. Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Ломовская Н. Ю., Ломовской В. А., Цивадзе А. Ю. Диссипативные процессы в акриловом полимере, локализованном на металлических подложках // Физическая химия. А. 2022. Т. 96. № 5. С. 1–6.
8. Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Ломовская Н. Ю. Эффект металлической поверхности на эластичность полимерных пленок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 207–215.
9. Кунин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. М., 1955.
10. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М., 1978.
11. Егоров С. Н. Расчет поверхностной энергии металлов в твердом состоянии // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2003. № 3. С. 132–134.
12. Поверхностная энергия разных материалов. Серия обучающих материалов об адгезии // Наука об адгезии. 3МРоссия. www.3mrussia.com.
13. Олешко В. С., Пиговкин И. С. Оперативное определение поверхностной энергии металлических деталей авиационной техники // Интернет-журнал “Науковедение”. 2016. Т. 8. № 3. (май–июнь). <http://naukovedenie.ru>.
14. Ferrante J., Smit J. R. Теория адгезионных эффектов перекрытия биметаллических интерфейсов // Phys. Rev. 1972. В6. № 3. Р. 875–887.
15. Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф. К расчету поверхностной энергии металлов в модели дискретного положительного заряда // Физика металлов и материаловедения. 1978. Т. 48. № 1. С. 25–32.
16. Вакилов А. Н., Потерин Р. В., Прудников В. В. Расчет адгезионных характеристик металлов и их расплавов // Физика металлов и материалов. 1995. Т. 79. № 4. С. 13–22.
17. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
18. Бартенев Г. М., Ломовской В. А., Ломовская Н. Ю. Влияние термодеструкции на стеклование и спектры времен релаксации полиметилметакрилата // Высокомолекул. соед. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529–1535.
19. Тагер А. А. Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007. 545 с.
20. Ломовской В. А., Абатурова Н. А., Ломовская Н. Ю., Хлебникова О. В., Галушко Т. В. Релаксационные явления в ацетилцеллюлозе // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29–34.
21. Валишин А. А., Горшков А. А., Ломовской В. А. Процессы релаксации и их спектры в жидких стеклах // Изв. РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299–310.
22. Ломовской В. А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы, состава и структуры // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33–46.
23. Ломовской В. А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатов и модифицирующих подсистем. Часть 1 // Материаловедение. 2007. № 2. С. 3–12.
24. Ломовской В. А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатов и модифицирующих подсистем. Часть 2 // Материаловедение. 2007. № 3. С. 3–12.
25. Ломовской В. А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатов и модифицирующих подсистем. Часть 3 // Материаловедение. 2007. № 4. С. 3–11.