

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ
НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ
АКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2025 г. В. А. Ломовской, Т. Р. Асламазова*, В. А. Котенев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 12.09.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 14.03.2025 г.

Проанализированы экспериментальные данные, получаемые с применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии и спектроскопии внутреннего трения при получении температурно-частотных зависимостей колебательного процесса в статистических латексных полиакрилатах в сопоставлении с полиакрилатами свободно-радикального типа. Обобщены результаты исследований релаксационного поведения латексных акрилатных полимеров, используемых в качестве связующего в композиционных покрытиях на поверхностях различной химической природы, строения и структуры, с целью выяснения температурных областей реализации их упругих и неупругих (диссипативных) свойств при температурах от -150 до +200°C. Показана перспективность использования метода для описания физико-механических свойств акрилатных сополимеров различного мономерного состава.

Ключевые слова: релаксационное поведение; структура; спектр внутреннего трения; температурно-частотная зависимость; динамическая релаксационная спектроскопия; латексный полиакрилат

DOI: 10.31857/S0044185625010042 EDN: LDTVPG

ВВЕДЕНИЕ

Общие представления о методе динамической механической релаксационной спектроскопии диссипативных процессов в полимерах

Методика динамической релаксационной спектроскопии диссипативных явлений по реакции структурных элементов исследуемого материала на внешнее механическое воздействие основана на обработке параметров переходных процессов от термодинамически и механически неравновесного к равновесному состоянию [1, 2].

Тип переходного процесса зависит от типа внешнего воздействия, выводящего структуру материала из состояния равновесия. Для

статистических методов в качестве переходной функции процесса используются кинетические зависимости напряжения или деформации. При динамических периодических синусоидальных воздействиях анализируется зависимость логарифмического декремента колебательного процесса от температуры или от частоты внешнего воздействия с последующим пересчетом последнего в тангенс угла механических потерь и построением спектра внутреннего трения [3].

Исследование диссипативных явлений по анализу спектров внутреннего трения в различных по химическому составу материалах показывает, что на температурной зависимости тангенса угла механических потерь может наблюдаться как монотонно возрастающий

фон диссипативных потерь (при повышении температуры), так и пики потерь, проявляющиеся на возрастающем фоне.

Для полимерных стеклообразующих материалов в области температуры перехода из твердого в высокоэластичное состояние (т.е. при температуре выше температуры стеклования) наблюдается не возрастающий фон внутреннего трения, а пик потерь. Возрастающий фон в этом случае наблюдается при температурах, лежащих в области выше температуры стеклования и ниже температуры перехода материала из высокоэластичного состояния стеклообразующей системы в вязкотекучее состояние.

Для высокомолекулярных полимерных материалов в области температуры стеклования также наблюдается снижение величины модуля упругости до значения модуля упругости высокоэластичного состояния, что отражается на его температурной зависимости в виде излома. Этот излом соответствует разности модулей упругости твердого агрегатного и высокоэластичного состояния. Дальнейшее повышение температуры до температуры перехода в вязкотекучее состояние приводит ко второй температурной зоне интенсивного снижения модуля упругости.

Подвижность одних структурных элементов системы относительно других является диссипативным процессом, т.е. сопровождается расщеплением части энергии внешнего воздействия в данной системе. Поэтому ее можно использовать как характеристику диссипативного процесса. Для конденсированных систем наиболее интенсивными диссипативными процессами являются процессы, наблюдавшиеся в интервалах температур перехода системы из одного агрегатного состояния в другое, и основной характеристикой которых является время. Для релаксационных процессов это время релаксации.

Методика динамической релаксационной спектроскопии диссипативных явлений при проявлении реакций структурных элементов исследуемого полимерного материала является высокоинформационной, так как позволяет отслеживать релаксационное поведение макроцепей и макрозвеньев на внешнее механическое действие различных факторов¹.

¹ Следует отметить, что применение метода динамической механической релаксационной спектроскопии, используемого авторами для полимерных систем, для изучения структуры твердых тел и их поверхностных слоев также является весьма информативным [см., напр., 37].

В данной части обзора представлена перспектива использования методики динамической релаксационной спектроскопии для анализа релаксационной структуры и морфологии латексных полимеров, полученных с применением гомогенной (статистической) эмульсионной полимеризации, на основе изучения протекания диссипативных процессов в широком температурном режиме от -150 до $+100^{\circ}\text{C}$.

Интерес к латексным полимерам обусловлен тем, что латексы широко используются для приготовления водно-дисперсионных полимерных покрытий различного назначения, в которых полимер выступает в качестве полимерного связующего компонентов композиционного материала (в т.ч. пигментов, наполнителей, модификаторов, функциональных добавок). Основное достоинство водно-дисперсионных полимерных покрытий – отсутствие в них органических растворителей, что обуславливает нетоксичность, взрыво- и пожаробезопасность процессов их приготовления, нанесения, относительно невысокую стоимость. Распространенными латексными полимерными связующими, используемыми в водно-дисперсионных полимерных покрытий, являются сополимеры алкил(мет)акрилатов со стиролом, метакриловой кислотой и другими мономерами [4–7].

Основным показателем, характеризующим область применения латексного полимера, является минимальная температура пленкообразования (МТП). Ниже МТП латекс не образует монолитных пленок. Водно-полимерная дисперсия с участием такого латексного полимера не образует покрытий с высокой твердостью, адгезией и износстойкостью. Хотя латексные пленки и покрытия формируются при минимальной температуре пленкообразования, равной $\sim 5^{\circ}\text{C}$, для получения водно-дисперсионных латексных покрытий используют дисперсии с более высокой МТП [4–7].

Требуемые характеристики пленок и покрытий определяют ассортимент используемых при приготовлении водно-дисперсионных полимерных покрытий пигментов, модификаторов и функциональных добавок. В связи с чем в данном обзоре представлены данные об изменении релаксационного поведения латексных полимеров при их модификации разнообразными соединениями, в т.ч. водорастворимыми фталоцианинами, красителями, низкомолекулярными полиакрилатами, твердыми металлическими порошками, а также при воздействии радиационного излучения.

1. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Морфология и структура полимерных частиц (50–500 нм) формируется в процессе латексной полимеризации, когда образующиеся макромолекулы подвижны ввиду наличия в них мономера, концентрация которого определяется условиями термодинамического равновесия и содержанием мономера в реакционной системе. Граница раздела фаз, на которой образуются макромолекулы в частицах, и далее сами частицы, является важным фактором для конформации полимерных молекул, их упаковки и топографического распределения под влиянием сил, действующих на этой границе (дисперсионных, полярных, химических).

Латексная полимеризация начинается с зарождения полимерно-мономерных частиц в водной фазе, обычно в эмульсии мономера в воде с содержанием мономера в реакционной массе 15–30%. Зонами их зарождения могут быть мицеллы эмульгатора [7]; молекулярный раствор мономера в воде [8, 9]; микрокапли мономера [10]. Это зависит от молекулярной растворимости мономера, ее соотношения с коллоидной растворимостью в мицеллах эмульгатора, типа эмульгатора и инициатора, интенсивности гидродинамического воздействия на реакционную систему. По мере роста полимерно-мономерных частиц в зависимости от природы мономера, рецептуры и способа проведения процесса, в них могут происходить различные физико-химические изменения в ориентации макромолекул; разделение и обращение фаз, образование между ними переходных слоев, флуктуация первых частиц, гетерофлуктуация, коалесценция. В результате таких изменений имеет место формирование структуры частиц конечного латекса.

Формирование первичных частиц дисперсии зависит от гидрофильно-гидрофобных свойств мономера/полимера. Эти вопросы особенно актуальны в случае алкил(мет)акриловых мономеров, которые характеризуются относительной растворимостью в водной фазе, что и определяет зарождение полимерно-мономерных частиц в водной фазе и механизм процесса полимеризации в зависимости от ее величины. Так, растворимость одного из распространенных акриловых мономеров (метилметакрилата) составляет 1.5%, а такие акрилаты, как (мет)акриловые кислоты, полностью растворяются в теплой воде.

Процесс эмульсионной полимеризации акриловых мономеров в водной фазе осуществляется образованием полимерных частиц в ходе присоединения на первой стадии молекул мономера к радикальной молекуле водорастворимого инициатора процесса и затем к радикальному концу макроцепи в водной фазе или уже с участием в объеме полимерной частицы.

Для повышения устойчивости эмульсий мономеров к ним добавляют поверхностно-активные вещества. Поскольку реакционной средой служит вода, применяют водорастворимые инициаторы. Концентрация инициатора и поверхностно-активных веществ, используемых в процессе полимеризации, определяют размер частиц, с одной стороны, и с другой, устойчивость образующихся полимерных латексных частиц.

Количественное описание латексной полимеризации, основанное на теории Смита–Юэрта [39], относится к “послемицеллярной” стадии, когда в системе уже нет неактивных мицелл, а содержание полимерно-мономерных частиц постоянно. Основное положение теории заключается в том, что в полимерно-мономерной частице может происходить образование только одного макрорадикала. Проникающий в частицу второй радикал сразу или после присоединения небольшого числа молекул мономера взаимодействует с макрорадикалом, что приводит к обрыву цепи. Полимеризация в частице возобновляется после попадания в нее следующего свободного радикала. Такой механизм полимеризации обусловливает выполнение определенного требования к гидрофильности мономера, участвующего в латексном процессе в водной фазе. К высокогидрофильным мономерам относятся алкил(мет)акрилаты в комбинации с другими сомономерами, которые могут обеспечить разнообразие свойств полимера на их основе.

В соответствии с радикальным механизмом эмульсионной (в том числе безэмульгаторной) полимеризации, осуществляющейся в присутствии радикального инициатора [8–10], синтезированные латексные сополимеры характеризуются высокой молекулярной массой ($\sim 10^6$). Принимая во внимание радикальный механизм полимеризации алкил(мет)акрилатов в присутствии персульфатного инициатора без участия каких-либо сшивающих агентов, на основании химического строения полимерной цепи можно предсказывать и анализировать физические релаксационные переходы в линейном полимере.

Структура полимера определяется реакционной способностью выбранных мономеров и их относительной растворимостью в воде [11, 12]. Обычно метод эмульсионной полимеризации приводит к образованию статистического сополимера. Однако, используя своеобразие процесса образования макромолекул в латексных системах, можно регулировать структуру полимера и морфологию частиц и, таким образом, влиять на свойства латексных пленок, не изменяя состава исходных компонентов. Этого можно достичь варьированием последовательности введения в реакцию мономеров или их сочетаний, одной из которых является полимеризация мономеров на уже сформированных частицах затравочного латекса, так называемый затравочный метод эмульсионной полимеризации.

Большие площади поверхности и большее отношение поверхности к объему, что характерно при полимеризации с участием латексных частиц, обычно повышают скорость процесса из-за большей реакционной поверхности, а также приводят к значительному влиянию свойств поверхности на их структуру [7–10]. Дисперсность материалов является ключевым фактором для поверхностных эффектов¹.

Эффект мономерного состава латексного полимера определяет температуру его пленкообразования и размер латексных частиц в процессе их формирования. Повышенный интерес к алкил(мет)акриловым латексам вызван низкими температурами их пленкообразования. Для получения латексов используются композиции, состоящие из нескольких мономеров. Состав композиций определяет физико-химические, адгезионные, эксплуатационные, декоративные свойства латексных полимеров.

2. РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ УПРУГОСТИ: ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Рассмотрение релаксационного поведения полимеров, в частности латексных полиакрилатов, основывается на общих представлениях о релаксационной структуре полимера.

¹ Большое влияние на структуру и свойства латексного полимера также оказывают поверхностные эффекты, связанные с полимеризацией на поверхностях разного состава и структуры (например, при формировании пленки на металлической подложке) [34–36].

Известно, что особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно отличающихся подвижностью. В случае высокоэластичных полимеров, к которым относятся полиакрилаты, 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 [14–16], 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.

На рис. 1 представлен анализ спектров внутреннего трения λ (а, в) и температурной зависимости частоты v (б, г) колебательного процесса, возбужденного в статистических сополимерах стирол Ст-метилметакрилат ММА – бутилакрилат БА – метакриловая кислота МАК с температурой стеклования 5° и 15°C (далее именуемых АК1₅ и АК2₁₅ соответственно). Экспериментальные данные были получены с привлечением метода ДМРС [14, 16–19].

Зависимости $\lambda = f(T)$ и $v = f(T)$ свидетельствуют о существенной структурной микронеоднородности эластомера АК1₅ в сопоставлении с аналогичными зависимостями для эластомера АК2₁₅ (рис. 1). Подстрочник в обозначении полимера соответствует его температуре стеклования.

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 АК1₅ представляет собой совокупность двух локальных диссипативных процессов: α - и β -процессы.

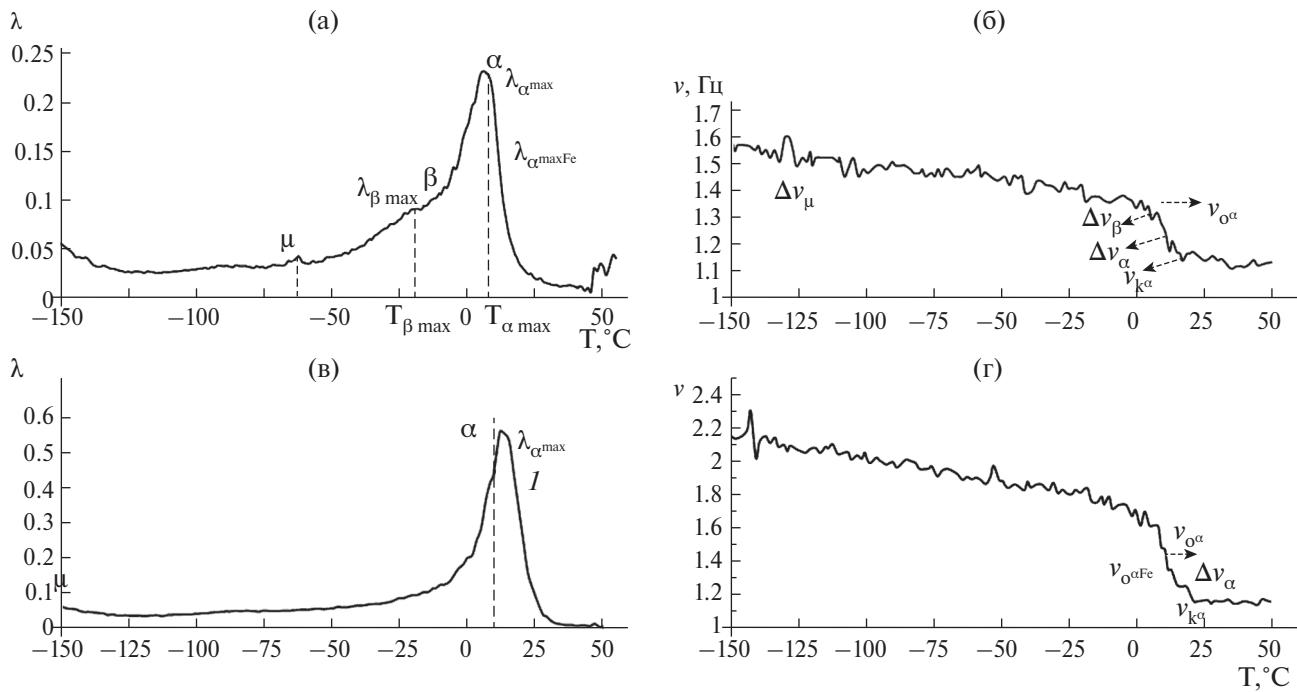


Рис. 1. Спектры внутреннего трения λ (а, в) и температурная зависимость частоты ν (б, г) колебательного процесса, возбужденного в эластомерах AK1 (а, б) и AK2 (в, г) [20].

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.

В табл. 1 представлены физико-механические и физико-химические характеристики систем AK1₅ и AK2₁₅ соответственно.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что интенсивность α -диссиpативного процесса в системе AK2₁₅ значительно выше, чем в системе AK1₅.

Таблица 1. Физико-механические и физико-химические характеристики эластомеров AK1₅ и AK2₁₅ [14, 20]

Полимер	Процесс	λ_{max}	T_{max} , (°C)	U, кДж/моль	ΔG	Механизм диссипации	Структурная природа процесса
AK1 ₅	α	0.23	5	54	0.30	Релаксационный	Подвижность сегментов
	β	0.09	-20	39	0.38		Подвижность звеньев цепи макромолекул
	C	0.10	-12	-	0.06	Фазовый	Подвижность элементов локально-упорядоченной структуры
	μ	0.05	-120	24	-0.1		Распад и преобразование кристаллических локальных образований молекулярных форм воды
AK2 ₁₅	α	0.58	7	43	0.90	Релаксационный	Подвижность сегментов
	μ	0.07	0	-	-	Фазовый	Распад и преобразование кристаллических локальных образований молекулярных форм воды

В эластомерной системе АК1₅ наблюдается β -диссипативный процесс. Этот процесс имеет отличный от α -процесса механизм внутреннего трения, что следует из теоретического анализа температурной зависимости частоты.

Кроме того, в системе АК1₅ проявляется слабо выраженный μ -диссипативный процесс при отрицательных температурах.

Эластомерная система АК2₁₅ более структурно однородна и характеризуется одним лишь диссипативным α -процессом и крайне слабо выраженным μ -процессом в области температур ~ -150°C.

Из рис. 1 следует существенное различие в интенсивности процесса α -релаксации АК1₅ и АК2₁₅, коррелирующей с их температурой стеклования, и спада частотной зависимости, ответственного за их дефект модуля и упругие свойства полимеров. Также на спектре АК1₅ имеется температурная область от -12 до -4°C, ответственная за β -процесс релаксации, который характеризует подвижность звеньев макрочепей полимера.

Из характера температурных зависимостей частоты $v = f(T)$ свободных затухающих колебаний внешнего динамического воздействия, выводящих структурные элементы всех структурно-кинетических подсистем, образующих систему, из состояния механического и термодинамического равновесия (рис. 1б, г), следует релаксационный механизм диссипативных процессов, протекающих в АК1₅ и АК2₁₅.

В статье [21, 22] предложен теоретический подход к описанию диссипативных процессов, протекающих в полиакрилатах при возбуждении динамической механической нагрузке в зависимости от температуры, который основывается на следующем их рассмотрении.

Согласно работам [21, 22] сопоставление непрерывных спектров времен релаксации в латексных полимерах основывается на выборе феноменологической модели стандартного линейного тела для подтверждения экспериментальных данных по дефекту модуля, соответствующему проявлениям диссипативных потерь на спектрах их температурной зависимости и характеризующего неупругие свойства полимерного материала. Наличие дефекта модуля проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля упругости при повышении температуры исследуемой латексной полимерной системы.

В температурной области спектра внутреннего трения при свободных затухающих колебаниях наблюдается пик потерь α -релаксации,

а на соответствующей температурно-частотной зависимости наблюдается резкое снижение частоты свободных колебаний v_i : от $v_{i\max}$ до $v_{i\min}$.

Для релаксационного процесса, описываемого с привлечением модельных представлений стандартного линейного тела [14], дефект модуля ΔG представляется в виде:

$$\Delta G = (G_{T_1} - G_{T_2}) / G_{T_1}, \quad (1),$$

где G_{T_1} и G_{T_2} – величина модуля сдвига при температуре соответственно. Соблюдается неравенство $G_{T_2} < G_{T_1}$, так как $T_2 > T_1$.

Из литературы известно [23, 24], что в полимере, рассматриваемом как твердая конденсированная система, возможно распространение двух типов волн механического напряжения: продольная C_p и поперечная C_s , где $C_p > C_s$.

И тот и другой тип волны связаны с модулем сдвига. Их взаимосвязь с частотой колебательного процесса v является одинаковой, что позволяет рассмотреть частотную зависимость дефекта модуля ΔG на примере поперечной сдвигаемой волны, где

$$C_s = \sqrt{G/\rho} = > G = \rho C_s^2, \quad (2),$$

где G – модуль сдвига, ρ – плотность исследуемой системы.

Для линейных волн имеет место взаимосвязь:

$$v = C_s / l, \quad (3),$$

где l – длина волны и внутреннее $\lambda = v\Theta = v/f = 2\pi v/\omega$; Θ – период колебаний процесса, v – линейная скорость, ω – угловая скорость.

Учитывая уравнения (1–3), получаем:

$$v l = \sqrt{G/\rho} = > G = \rho v^2 l^2. \quad (4).$$

Учитывая, что в интервале температур проявления процесса α -релаксации можно пренебречь незначительными изменениями ρ и λ , то из уравнения (4) следует:

$$\begin{aligned} \Delta G = (G_{T_1} - G_{T_2}) / G_{T_1} &\approx \rho l^2 (v_{T_1} - v_{T_2}) / \rho l^2 v_{T_1} = \\ &= (v_{T_1} - v_{T_2}) / v_{T_1}. \end{aligned} \quad (5).$$

Основываясь на соотношении (5), авторы делают вывод о том, что дефект модуля, характеризующий релаксационные явления в полимере и его упругие свойства, может быть описан изменением частоты колебательного процесса, который экспериментально контролируется в методе

динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС).

С учетом соотношения между модулем упругости материала и частотой колебаний затухающего процесса возврата системы к равновесному положению [14, 17–19] для теоретического анализа ширины непрерывного спектра времен релаксации используется корреляционная зависимость “модуль упругости – частота колебательного процесса”.

Теоретический дефект модуля внутреннего трения рассчитывается как разность частот в точках пересечения касательных к линейным участкам экспериментально установленных температурных зависимостей частоты колебательного процесса.

В работе [20] 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 v на горизонтальном крутильном маятнике

Резкое снижение модуля сдвига в обоих случаях указывает на разрушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Величина ΔG пропорциональна соотношению $(v_2 - v_1) / (T_2 - T_1) = \Delta v / \Delta T$, где v_1, v_2 – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [14, 20].

На основании экспериментальных данных о спектрах внутреннего трения в полиакрилатах (рис. 1а, в) проведен расчет энергии активации диссипативных α -, β -, μ -процессов, на основании чего был сделан вывод о механизме диссипации и их структурной природы (табл.).

С учетом представленных теоретических представлений и экспериментальных кривых температурно-частотных зависимостей (рис. 2б, г), были рассчитаны значения дефекта модуля полимеров, соответствующих локальным диссипативным процессам (табл. 1).

На основании вышеизложенного авторы [14, 20] приходят к выводу о том, что полученные с привлечением метода ДМРС данные дают достаточно полную информацию о релаксационной структуре полимеров.

С учетом такого теоретического подхода можно описать релаксационное поведение

полиакрилатов и его изменение под влиянием различных факторов.

Представляло интерес сопоставить структурно-морфологические характеристики исследуемых статистических латексных полиакрилатов со статистическим полиакрилатом, полученным методом свободно-радикальной гомогенной полимеризации. В качестве последнего был выбран наиболее известный полимер метилметакрилата (ПММА), исследования которого показали его аморфную и доменную структуру, связанную с конформациями цепей его макромолекул [23].

На рис. 2а представлен спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ статистического ПММА свободно-радикального типа, который свидетельствует о проявлении трех наиболее выраженных локальных пиков диссипативных потерь в интервале температур от -200 до $+200^{\circ}\text{C}$ [19, 23, 24].

Наиболее интенсивным из всех обнаруженных на спектре релаксационных переходов ПММА является α -переход, представляющий собой отклик сегментальной подвижности его структурной подсистемы на внешнее силовое периодическое воздействие, что коррелирует с данными спектров внутреннего трения латексных полиакрилатов АК1₅ и АК2₁₅ на рис. 1а.

Очевидно, что область температуры стеклования высокоэластичных латексных полимеров лежит в гораздо более низкотемпературном интервале, тогда как область температуры стеклования отвечает общепринятой для ПММА температуре стеклования, равной $\sim 100^{\circ}\text{C}$. При этом обнаруживается гораздо более высокая интенсивность диссипативного процесса, указывающая на гораздо более высокую сегментальную подвижность структурной подсистемы ПММА по сравнению с высокоэластичными латексными полимерами.

В отличие от латексных полимеров на спектрах ПММА (наряду с α -максимумом) наблюдается еще один хорошо выраженный максимум механических потерь β диссипативного процесса. В работах [19, 24] этот максимум связывают с локальной подвижностью мономерных звеньев цепи макромолекулы, однако химическая природа этого звена значительно сложнее, так как включает в себя две структурные группы: группу $-\text{CH}_2$ (β_{CH_2} -процесс) и группу состоящую из метильной и эфирной структурных составляющих $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (γ -процесс): т.е. $\beta = \beta_{\text{CH}_2} + \gamma$.

Основываясь на результатах теоретического расчета непрерывных спектров

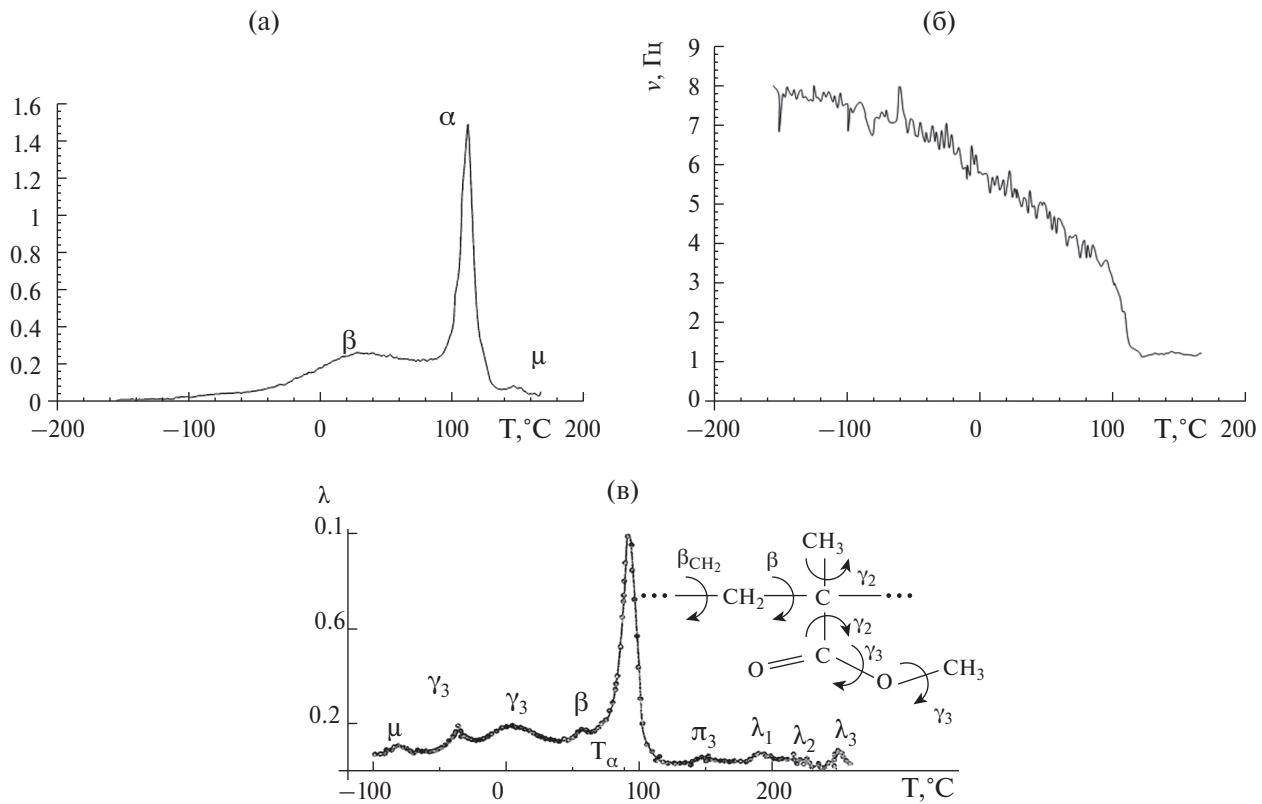


Рис. 2. Экспериментальные данные по спектру внутреннего трения (а) и температурно-частотной зависимости затухающего колебательного процесса (б) для ПММА ($MM = 1.8 \times 10^5$) (а, б) [23]; теоретически рассчитанные непрерывные спектры времен релаксации ПММА ($MM = 5 \times 10^6$) с учетом спектров внутреннего трения (в) [19, 24].

времен релаксации и структуры макромолекулы ПММА, авторы работы [24] объясняют достаточно большой температурный интервал проявления β диссипативного процесса на его спектре $\lambda = f(T)$ включением в него пяти аддитивных составляющих диссипативных процессов: γ_1 ; γ_2 ; γ_3 ; $\gamma_{\text{Э}}$; β_{CH_2} (где γ_1 – подвижность метильной группы CH_3 в эфирной боковой группе; γ_2 – подвижности метильной боковой группы CH_3 в цепи макромолекулы; γ_3 – подвижность группы OCH_3 ; $\gamma_{\text{Э}}$ – подвижность эфирной группы COOCH_3 ; т.е. β_{CH_2} – подвижность метиленовых групп CH_2 в цепи макромолекулы). Результаты расчета представлены на рис. 2в.

Как следует из рис. 1а, на спектре $\lambda = f(T)$ латексных полимеров обнаруживается крайне слабо выраженный и практически незаметный на восходящей ветке кривых максимум механических потерь β диссипативного процесса, соответствующего локальной подвижности мономерных звеньев цепи макромолекул латексных полимеров, что связано с их высокой эластичностью.

На рис. 2б представлена температурная зависимость частоты свободно-затухающего

колебательного процесса ПММА, на которой наблюдается резкий излом кривых в области температуры стеклования при $\sim 100^\circ\text{C}$, указывающий на высокую упругость полимера, синтезированного при свободно-радикальной полимеризации. При сопоставлении этой зависимости с температурно-частотной зависимостью затухающего колебательного процесса, протекающего в латексных полимерах (рис. 1б), можно отметить более низкие значения частоты затухающего колебательного процесса в последних, что также указывает на гораздо меньшую сегментальную подвижность цепей в латексных полимерах.

Таким образом, при сопоставлении спектров внутреннего трения и температурной зависимости частоты затухающего колебательного процесса, полученных с привлечением метода ДМРС при исследовании статистических полимеров латексного полиакрилата и полиметиметакрилата свободно-радикального типа, можно обнаружить достаточно близкий характер по форме проявления зависимостей. Однако при сравнении интенсивности протекающих в них диссипативных

процессов обнаруживается существенное различие в сегментальной подвижности макроцепей в полимерах различной неупругости.

В работах [19, 24] проведен расчет энергии активации всех диссипативных процессов, протекающих в ПММА, с учетом менее интенсивных диссипативных процессов (в том числе β -диссипативный процесс), представленный в табл. 2.

Как следует из табл. 1 и 2, значение энергии активации самого интенсивного диссипативного процесса α -релаксации, представленное для латексных акрилатных полимеров с температурой стеклования 5 и 15°C и полиметилметакрилата свободно-радикального типа с температурой стеклования ~100°C, составляет 54 и 43°C в латексных системах и 92°C для ПММА. Это

теоретически подтверждает гораздо более высокую интенсивность сегментальной подвижности полимера большей упругости.

В связи с возможностями метода ДМРС в обзоре (часть 1.2.) будут рассмотрены результаты исследований релаксационного поведения полиакрилатов в зависимости от метода их получения с применением гомогенной (статистической) или микрогетерогенной (затравочной) эмульсионной полимеризации.

Для наглядности различий в релаксационном и морфологическом поведении полимеров латексных полиакрилатов в статьях [20, 25, 26, 38] приводятся результаты исследований в модифицированных и наполненных латексных полиакрилатах с учетом эффекта модификаторов и наполнителей.

Таблица 2. Физико-механические и физико-химические характеристики ПММА свободно-радикального типа [23]

Процесс	$T_{i_{\max}}, ^\circ\text{C}$	$U_i, \text{кДж/моль}$	Кинетическая единица ответственная за процесс
α	140	92	сегмент
γ_1	-188	7,1	Метильная группа CH_3 в эфирной боковой группе
γ_2	-109	22	Метильная боковая группа CH_3 в главной цепи
γ_3	-17	57	Группа OCH_3
γ_9	20	50	Эфирная группа COOCH_3
β	115	69	Звено полимерной цепи $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}_3$
β_{CH_2}	-142	30	Метиленовая группа CH_2 в главной цепи
μ^*	-80	48	Водородная связь (адсорбированная вода)
π^*	~190	~110	Диполь-дипольный физический узел молекулярной сетки
λ_1^*	250	80	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_2^*	250	80	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_3^*	335	80	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки

*Диссипативные μ -, π -, λ_1 -, λ_2 - и λ_3 -процессы, соответствующие ответственной за процесс кинетической единице (водородная связь; диполь-дипольный физический узел молекулярной сетки; адсорбированная вода; микрообъемные физические узлы молекулярной сетки), на рис. 2 не представлены, но упоминаются в работе [19, 24].

3. РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ЛОКАЛЬНЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В работах [27, 28] проведена математическая обработка кривых спектров внутреннего трения латексных акрилатных сополимеров Ст-ММ-БА-МАК (далее именуемых АК1₅ и АК2₁₅), а также температурно-частотных зависимостей процесса диссипации с привлечением дифференциального аппарата с целью получения детального представления об этих процессах. Математическая обработка спектральных кривых позволила авторам получить более ясное представление о локальных диссипативных процессах, протекающих в полиакрилатах при отрицательных температурах.

Данные рис. 1 дают лишь общее представление о характере изменения спектра внутреннего трения в полимерах при отрицательных температурах. Можно говорить о том только, что локальные процессы при отрицательных температурах слабо выражены.

Анализ диссипативных процессов, протекающих в различных полимерах, основывался на дифференциальной обработке спектров внутреннего трения во всей области температур от -150 до +50°C.

На рис. 3 представлено дифференциальное изображение спектров внутреннего трения в полимерах, различающихся температурой стеклования, что наглядно свидетельствует о существенном различии в релаксационном поведении эластомеров.

Данные рис. 3 (а) показывают также то, что в области температуры стеклования интенсивность процесса α -релаксации существенно зависит от значения T_{ct} полимера, которое возрастает в случае полимера АК2₁₅. Интенсивность диссипативных процессов, протекающих в полимере АК1₅, гораздо ниже, чем АК2₁₅, и объясняется низкой температурой стеклования, обуславливающей высокие адгезионные свойства полимера [1, 2].

Учитывая данные рис. 1б, касающиеся области отрицательных температур, для которых невозможно идентифицировать какие-либо эффекты, особый интерес представляет дифференциальный анализ спектров внутреннего трения для этих условий (рис. 3б).

Имеются работы, указывающие на взаимосвязь проявления локальных диссипативных процессов μ -релаксации с образованием тех или иных форм воды в ходе понижения температуры до -150°C [29–31].

На рис. 3б дано дифференциальное изображение спектров внутреннего трения полимеров

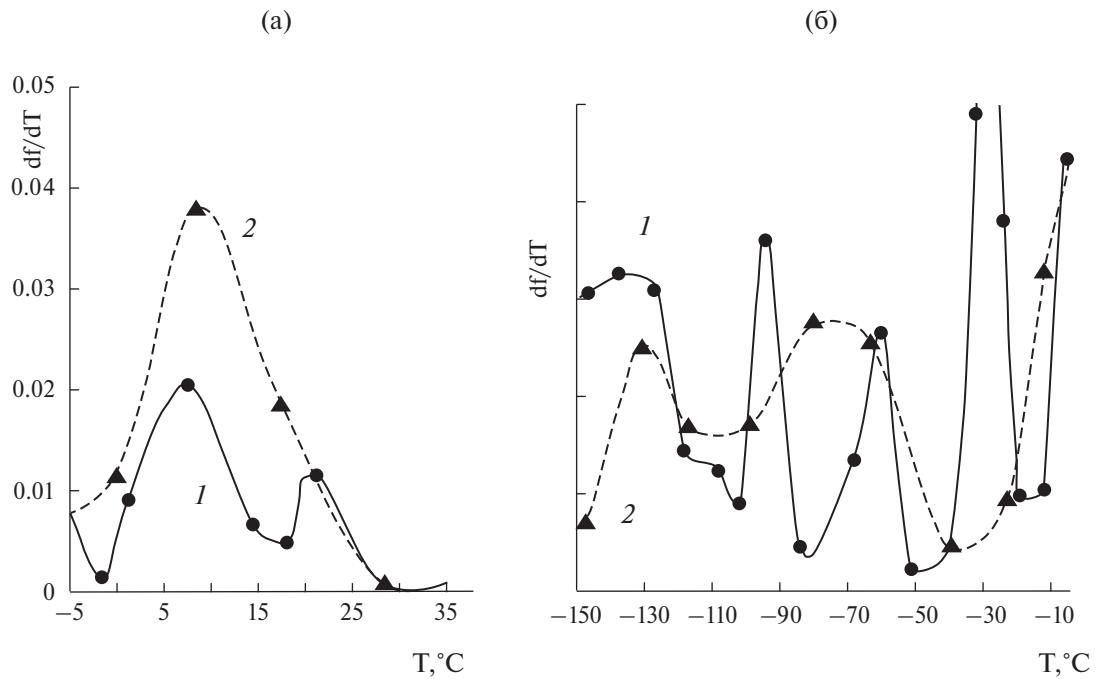


Рис. 3. Дифференциальное изображение спектров внутреннего трения в области температуры стеклования (а) и при отрицательных температурах (б): кривые 1 – АК1₅; кривые 2 – АК2₁₅ [27, 28].

в области отрицательных температур, которое позволяет получить информацию о температурных интервалах протекании локальных диссипативных процессов при отрицательных температурах.

Возникновение данных диссипативных процессов может быть связано с наличием в структуре латексного полимера определенного количества связанной молекулярной воды [29–31].

Самый низкотемпературный процесс имеет слабую интенсивность потерю μ_c -процесса и проявляется в области температур от -140 до -120°C . Этому локальному диссипативному μ_c -процессу соответствует возрастание частоты колебательного процесса v , возбужденного в полимере (рис. 1б, г).

В интервале температур от -110 до -80°C на спектре $\lambda = f(T)$ наблюдается еще один мелкомасштабный диссипативный μ_{LDA} -процесс, которому также соответствует повышение частоты v 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 $\lambda = f(T)$ локального диссипативного μ_h -процесса в интервале температур от -80 до -50°C , чему также соответствует повышение частоты v .

Наличие воды в структуре различных полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также исследованиями ИК-спектров воды при нормальном давлении [28, 29].

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 работы [30], 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. $\Delta G_{J_c} > 0$; $\Delta G_{J_h} > 0$; $\Delta G_{J_{\text{LDA}}} > 0$ [31], 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.

Как указывают авторы работы [27], на основании дифференциальной обработки спектров внутреннего трения можно выделить области подвижности при отрицательных температурах.

Как следует из рис. 3б, значения df/dT указывают на существенное отличие в проявлении локальных диссипативных процессов в исследованных полиакрилатах, отличающихся эластичными свойствами, которые подтверждаются температурной локализацией максимумов на рис. 2а, в, а также дифференциальным изображением рис. 3а. Видно, что в области температур от -110 до -40°C в полимере AK1_5 проявляются два максимума локальной релаксации, тогда как в менее эластичном полимере AK2_{15} имеется только один широкий пик. Этот различие можно связать с большей гидрофильтостью AK1_5 по сравнению с AK2_{15} , в связи с чем в AK1_{15} содержится повышенное количество воды. Поэтому ее замерзание при отрицательных температурах оказывает больший эффект на разрушение релаксационной структуры.

Такой подход свидетельствует о возможности проведения детального анализа диссипативных процессов в латексных акриловых полимерах, как в области температуры стеклования, так и при отрицательных температурах на основе дифференциальной обработки спектров внутреннего трения.

На основании данных математической обработки спектров внутреннего трения удается установить и сопоставить области релаксационной активности в широком диапазоне температур от -150 до $+50^\circ\text{C}$.

На основании дифференциальной обработки спектров при отрицательных температурах обнаружены диссипативные процессы, соответствующие μ -релаксации.

Для систем различного химического строения и структур, в том числе латексных систем, феноменологический механизм локальных

диссипативных потерь достаточно хорошо описывается характером температурно-частотной зависимости колебательного процесса. Отрицательный наклон кривой этой зависимости характеризует диссипативный процесс как релаксационный, а положительный – как фазовый. В связи с этим наблюдаемые экспериментальные данные рис. 3 свидетельствуют о том, что локальные диссипативные процессы μ_c , μ_{LDA} , μ_h характеризуются фазовым механизмом внутреннего трения.

Процессы μ_c , μ_{LDA} , μ_h соответствуют формированию различных форм льда в процессе замораживания полимера при температурах от -150 до 0°C , что сопровождается разрушением полимерной структуры и проявляется в виде локальных диссипативных μ -процессов [32, 33].

Дифференциальное изображение спектров внутреннего трения в акриловых полимерах, различающихся температурой стеклования, показывает, что даже при достаточной близости их химического состава удается уловить различие в проявлении диссипативных процессов как при T_{cr} , так и при отрицательных температурах. В данном случае различие обусловливается адгезионными свойствами высокоэластичного полимера при положительных температурах. При отрицательных температурах различие в проявлении локальных диссипативных μ -процессов можно связать также с большей гидрофильностью высокоэластичного полимера и, в связи с этим, с повышенным содержанием в нем следов воды. Поэтому ее замерзания при отрицательных температурах проявляет больший эффект на разрушение релаксационной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье (часть 1.1.) обобщены результаты исследований, проведенных с применением метода ДМРС, релаксационного поведения латексных акрилатных полимеров, получаемых в ходе процессов гомогенной (статистической) эмульсионной полимеризации.

На основании спектров внутреннего трения установлены температурные области наибольшей сегментальной подвижности макроцепей полиакрилатов, как при низких отрицательных температурах (от -150 до 0°C), так и в интервале температуры стеклования полимера (от 0 до 50°C).

Сегментальная подвижность макроцепей при температуре стеклования является следствием

мономерного состава сopolимера, соответствующего проявлению минимальной температуры пленкообразования и локальных диссипативных процессов в области температуры T_{cr} .

Локальные диссипативные процессы при отрицательных температурах удается обнаружить посредством математической дифференциальной обработки спектральных кривых. Их проявление может быть следствием эффекта следов воды в гидрофильных полиакрилатах, испытывающих динамическую нагрузку при отрицательных температурах.

На основании исследования температурно-частотных зависимостей колебательного процесса показана возможность оценки упругих свойств акрилатных полимеров посредством математической графической обработки температурно-частотной зависимости затухающего колебательного процесса.

В результате анализа исследований, проведенных с использованием метода ДМРС, обнаружено существенное различие в релаксационной структуре статистических полимеров различной эластичности, как в области температуры стеклования, так и при отрицательных температурах.

При сравнении статистических полимеров, полученных латексной и свободно-радикальной полимеризацией, с привлечением метода ДМРС описать сегментальную подвижности макроцепей, наиболее выраженную в случае упругого полиметилметакрилата.

Установлен и теоретически обоснован тот факт, что непрерывные спектры времен релаксации существенно различаются для полимеров различной химической структуры, о чем свидетельствуют протекание локальных диссипативных процессов в различных температурных областях.

Анонсируя следующий раздел обзора (раздел 1.2.), посвященный сопоставлению химической и релаксационной структуры полиакрилатов, синтезированных с применением методов статистической (гомогенной) и затравочной (микрогетерогенной) эмульсионной сополимеризации, в области их температуры стеклования и при отрицательных температурах от -150 до 0°C можно отметить следующее. Для уточнения различия в релаксационных структурах обоих полимеров в указанных областях рассматривается эффект водорастворимого модификатора на основной и локальные диссипативные процессы, протекающие в его присутствии.

Проведено определение релаксационной микронеоднородности статистического и затравочного полимеров также с учетом влияния модификатора на спектры внутреннего трения латексных полимеров различной полимеризационной структуры. Предложен теоретический подход к оценке релаксационной микронеоднородности латексных полимеров гомогенной и микрогетерогенной химической структуры, основанный на выборе функции для описания диссипативных процессов, протекающих в латексных полимерах, и ее корреляция с экспериментальными данными.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломовской В.А. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125.
2. Ломовской В.А. Методика и устройства для исследования вязкоупругих характеристик стеклянных волокон в динамических режимах. Деп. В ВИНИТИ. 1985. № 5687-85.
3. Ломовской В.А., Бартенев Г.М., Синицына Г.М. Устройство для определения релаксационных характеристик материалов. А. с. 1778627 Россия // Б.И. 1992. № 44. С. 18.
4. Берлин А.А., Пахомова Л.К. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1154.
5. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб.: Профессия, 2008.
6. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., 1981.
7. Елисеева В.И. Полимеризационные пленкообразователи. М.: Химия, 1971. 214 с.
8. Harkins W.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 5222
9. Alexander A.E. // J. Oil. Col. Chem. Assoc. 1966. 1966. V. 49. P. 187.
10. Fitch R.H., Tsai Ch.-N. // J. Pol. Sci. 1970. Pt. B. V. 8. № 10. P. 703.
11. Ugelstad J. // Macromol. Chem. 1978. Bd. 179. P. 815.
12. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / М.: Химия, 1976. 239 с.
13. Елисеева В.И. // Полимерные дисперсии. М.: Химия. 1980. 296 с.
14. Ломовской В.А. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125.
15. Ломовской В.А. Проблемы структурообразования в дисперсных системах. Научное издание: Современные проблемы физической химии. М.: Граница. 2005. С. 193–209.
16. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
17. Горшков А.А., Ломовской В.А., Фомкина З.И. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 62.
18. Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2009. № 4. С. 183.
19. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Карапанова Н.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 45.
20. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 3. С. 256.
21. Ржаницын А.Р. Теория ползучести. М.: Литература по строительству. 1968. 416 с.
22. Работнов Ю.Н. Ползучесть элементов конструкций. М.: Наука. 1966. 752 с.
23. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карапанова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомол. Соед., сер. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.
24. Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шнейzman В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука. 1984.
25. Тагер А.А. Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир. 2007. 545 с.
26. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.В. // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
27. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 398.
28. Асламазова Т.Р., Высотский В.В., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 620–625.
29. Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Измерительная техника. 2019. № 8. С. 20.
<https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2019-8-20-23>
30. Warren S.G. // Appl.Optic. 1984. № 23. P. 1206.
31. Murray B.J., Ablan K. // Phys.chem. 2006. № 110. P. 136.
32. Gillon M.Y., Alfay D., Bartok A.P., Csany G. // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 244.

33. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 295–298.
34. Асламазова Т.Р., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 207–215.
35. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Графов О.Ю., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 371–379.
36. Асламазова Т.Р., Графов О.Д., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 600–608.
37. Ломовской В.А., Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 3. С. 277–284.
38. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Morphology of Phthalocyanine Nanostructures Localized in the Structure of a Latex Polymer. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 5. С. 559–568.
39. Smith W.V., Ewart R.H. // Kinetics of Emulsion Polymerization. The Journal of Chemical Physics. 1948. V. 16 6. P. 592–599.
<https://doi.org/10.1063/1.1746951>