
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕЛАКСАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ
ПОЛИАКРИЛАТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МЕТОДОВ СТАТИСТИЧЕСКОЙ И ЗАТРАВОЧНОЙ ЭМУЛЬСИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2025 г. В.А. Ломовской^a, Т.Р. Асламазова^{a,*}, В.А. Котенев^a

^aИнститут 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 12.09.2024 г.

После доработки 29.12.2024 г.

Принята к публикации 18.03.2025 г.

Проведено сопоставление химической структуры, а также релаксационного поведения в области температуры стеклования и при отрицательных температурах в интервале от -150 до 0°C поликарилатов, синтезированных с применением методов статистической и затравочной эмульсионной сополимеризации. Для уточнения различия в релаксационном поведении обоих полимеров рассматривается эффект водорастворимого модификатора на основной процесс *a*-релаксации и локальные диссипативные процессы. Проведено определение релаксационной микронеоднородности статистического и затравочного полимеров, при этом рассматривалось влияние модификатора на спектры внутреннего трения латексных полимеров и температурную зависимость частоты затухающего колебательного процесса. Предложен теоретический подход к оценке релаксационной микронеоднородности латексных полимеров, основанный на выборе функции для описания протекающих в латексных полимерах диссипативных процессов, и корреляция теории с экспериментальными данными.

Ключевые слова: релаксационное поведение, структура, спектр внутреннего трения, температурно-частотная зависимость, динамическая релаксационная спектроскопия, статистический и затравочный латексный поликарилат, микронеоднородность

DOI: 10.31857/S0044185625020068, EDN: KQZBHZ

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что структура латексных полимерных частиц, формируемых в процессе эмульсионной полимеризации, определяется реакционной способностью выбранных мономеров и их относительной растворимостью в воде [1–3]. 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 полимерных 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 [1–4]).

Затравочная сополимеризация проводится двухстадийно: на первой стадии происходит формирование затравочных частиц, на которых на второй стадии формируется оболочка готовой частицы. Это обуславливает особенность структуры затравочных частиц по типу “ядро”—“оболочка”.

Следует подчеркнуть различие в полимерационной структуре латексных частиц, образуемых при сополимеризации в водной фазе с привлечением статистического и затравочного методов полимеризации. Это проявляется в первом случае в статистической структуре, а в последнем случае — в микрогетерогенной структуре частиц типа “ядро”—“оболочка” [3, 4].

Методика динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС) может быть с успехом использована как для описания диссипативных явлений в объеме латексных акриловых полимеров [5–8], в поверхностных полимерных слоях и свободных полимерных пленках, так и для изучения структуры твердых тел и их поверхностных слоев, в том числе полимерных [36–41].

При этом общим для полимерных материалов в области температуры перехода из твердого в высокоэластичное состояние (т.е. при температуре выше температуры стеклования) является регистрация пика потерь. 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 (相伴隨) сопровождается рассеянием части энергии внешнего воздействия) в данной системе, особенно в интервалах температур перехода системы из одного агрегатного состояния в другое, основной характеристикой которых является время релаксации. В связи с этим методика ДМРС позволяет отслеживать релаксационное поведение макроподсистем и макрозвеньев на внешнее механическое воздействие различных факторов [9, 10].

В данной части обзора представлено исследование релаксационной структуры латексных акрилатных полимеров, полученных с применением гомогенной (статистической) и микрогетерогенной (затравочной) эмульсионной полимеризации, на основе изучения протекания диссипативных процессов в широком температурном режиме от -150 до $+100^{\circ}\text{C}$ с применением метода ДМРС. Сопоставляется химическая структура, а также релаксационное поведение высокоэластичных поликарбонатов, с учетом влияния водорастворимого модификатора на основной процесс α -релаксации и локальные диссипативные процессы при отрицательных температурах. Проводится определение релаксационной микронеоднородности статистического и затравочного полимеров также с учетом влияния модификатора на спектры внутреннего трения латексных полимеров и температурную зависимость частоты затухающего колебательного процесса. Предложен теоретический подход к оценке релаксационной микронеоднородности латексных полимеров, основанный на выборе функции для описания диссипативных процессов, протекающих в латексных полимерах, и корреляция теории с экспериментальными данными.

1. РЕЛАКСАЦИОННАЯ СТРУКТУРА СТАТИСТИЧЕСКОГО И ЗАТРАВОЧНОГО ПОЛИМЕРОВ

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии частиц, образуемых при безэмульгаторной (а), статистической (б) и затравочной (в) эмульсионной полимеризации алкил(мет)акрилатов, из которых следует высокая монодисперсность частиц, полученных с применением безэмульгаторной полимеризации, полидисперсность частиц, полученных традиционным

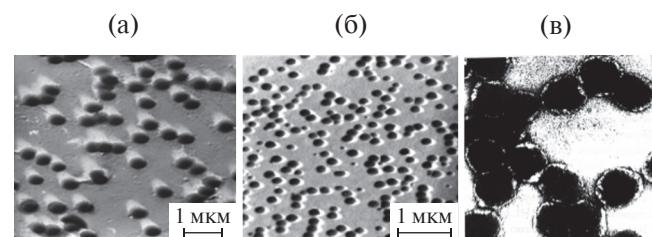


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц латексов, полученных с применением безэмульгаторной полимеризации (а), традиционной эмульсионной полимеризации (б) и затравочной полимеризации (в) алкил(мет)акрилатов [2].

методом эмульсионной полимеризации, а также структура частиц, формирующихся при затравочной полимеризации [2].

Из рис. 1 следует, что при высыхании затравочных латексов в процессе пленкообразования может происходить коалесценция “оболочек” частиц с сохранением индивидуальной структуры “ядра”, тогда как в случае статистического латекса может иметь место полная коалесценция частиц (см. рис. 1а, б) [1, 3, 4].

Надо заметить, что введение активных к функциональным группам полимера ингредиентов композиционной системы может вызвать изменение конформации полимерных цепей, в результате чего может меняться его релаксационное поведение [11].

Релаксационное поведение полиакрилатов, полученных методами гомогенной (статистической) и микрогетерогенной (затравочной) латексной полимеризации, хорошо описывается в рамках теоретических представлений этого раздела [12–17].

Для получения более точного представления о различии релаксационной структуры полиакрилатов, сформированных этими методами полимеризации, в работах [12–17] проведено сопоставление эффекта ионного карбоксилодержащего фталоцианинового модификатора на спектры внутреннего трения и частоту затухающего колебательного процесса в двух карбоксилодержащих сополимерах (Ст–ММА–БА–АК и Ст–БА–МАК).

Микрогетерогенный латекс Ст–ММА–БА–АК был синтезирован по методике затравочной сополимеризации с образованием частиц “ядро”–“оболочка”. Температура стеклования сополимера, рассчитанная с учетом соотношения сомономеров (Ст–ММА)–БА–АК = 40:59:1, оказалась равной ~18°C. “Оболочка” частиц составляла 36% от общей массы частицы.

Гомогенный латекс был синтезирован по традиционной методике эмульсионной полимеризации при одновременном введении всех сомономеров Ст–БА–МАК при их соотношении 39:60:1, в результате чего карбоксильные группы распределены по всему объему латексных частиц.

Принимая во внимание распределение макромолекул сополимеров и ионного фталоцианина в пленке латексных полимеров, подтвержденных данными масс-спектрометрии [17, 18], показано преимущественная локализация модификатора в “оболочке” на поверхности “ядра” латексных частиц (см. рис. 2б), тогда как в случае статистического полимера его распределение может иметь статистический характер по всему объему полимера (см. рис. 2а).

На рис. 3 представлены спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ для немодифицированного и модифицированного эластомеров стирол–ММА–БА–АК, получаемого методом затравочной латексной полимеризации, при -150° – $+100^{\circ}$ C и 30–250°C.

На релаксационных спектрах немодифицированного микрогетерогенного сополимера

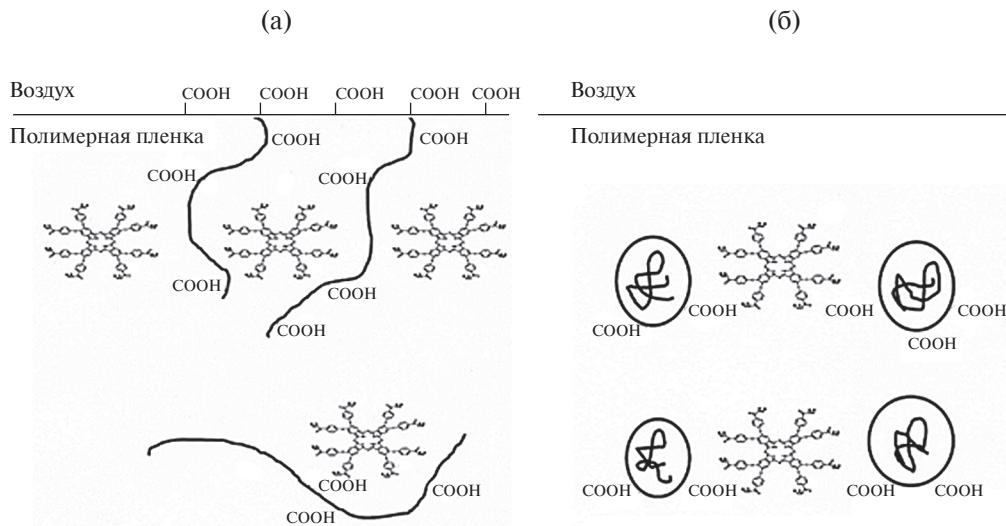


Рис. 2. Схематическое изображение распределения COOH-групп макромолекул и фталоцианина в латексных пленках статистического полимера Ст–БА–МАК (а) и затравочного полимера Ст–ММА–БА–АК [17, 18].

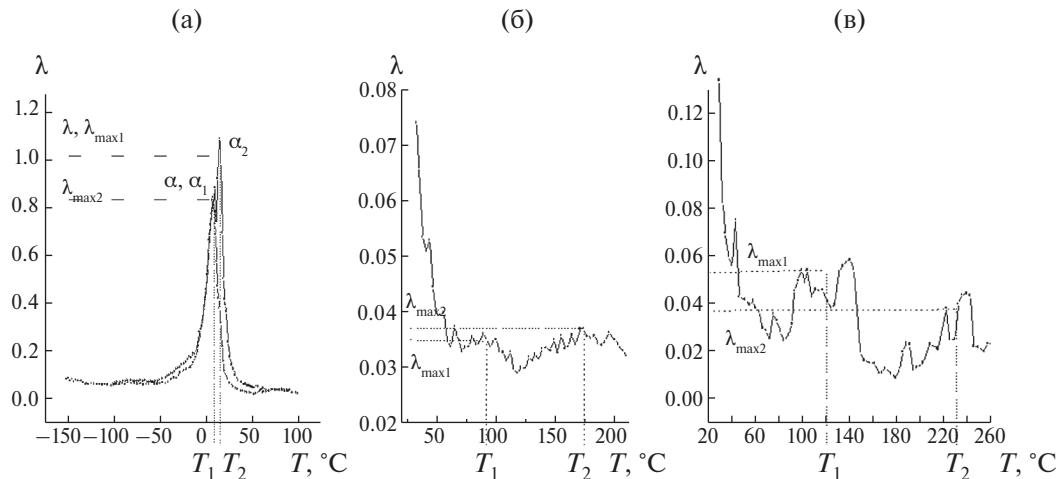


Рис. 3. Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ затравочного сополимера (1 – “оболочка”, 2 – “ядро”) без фталоцианина: а – α_1 - и α_2 -релаксация при температурах от –150 до 100°C; б – α -релаксация при температурах от 50 до 100°C; в – в его присутствии при температурах от 30 до 250°C [17, 18].

в области температур стеклования (рис. 3а, кривая 1) наблюдается расщепленный на два пика диссипативных потерь процесс большой интенсивности λ_{\max} . Эти пики соотносили со структурой микрогетерогенного сополимера, формирование которого происходит в результате коалесценции “оболочек” латексных частиц типа “ядро”—“оболочка”. Обнаруживаемое расщепление релаксационного процесса на две части с ярко выраженным интенсивными максимумами диссипативных потерь λ_{\max} коррелирует с процессами стеклования структурных подсистем, образующих “ядро” ($\lambda_{\max} = \lambda_{\max \text{ ядро}}$), и структурных подсистем “оболочки” ($\lambda_{\max} = \lambda_{\max \text{ обол}}$). Как следует из рисунка, температура, соответствующая пикам на спектрах потерь, равна 18 и 9°C соответственно.

Учитывая сдвиг по температуре T_{\max} при изменении частоты внешнего деформирующего воздействия v , данные процессы диссипативных потерь имеют релаксационную природу ($\alpha_{\text{ядро}}$ и $\alpha_{\text{обол}}$).

Введение модификатора в микрогетерогенный сополимер Ст–ММА–БА–АК приводит к изменению релаксационного спектра, выраженному в исчезновении наблюдавшегося в немодифицированном сополимере пика $\alpha_{\text{ядро}}$ потерь (см. рис. 3а, кривая 2).

Из работ [7, 9, 19, 20], посвященных изучению динамики и динамической гетерогенности α -переходов в сложных полимерных системах, известно, что важнейшие особенности их поведения обусловлены тремя существующими явлениями: 1) сегментальная подвижность

в стеклообразном материале тормозится из-за взаимодействия движущихся сегментов с жестким компонентом блока (constrained segmental dynamics); 2) движение сегментов ускоряется с понижением плотностью упаковки полимерного блока; 3) единство природы движений α и β -типов.

В работах [17, 18] полагали, что исчезновение пика диссипативных потерь, отнесеного к “ядру” частиц микрогетерогенного латекса, может быть связано с взаимодействием его карбоксильных групп с ионным фталоцианином, с одной стороны, а также с понижением плотности полимерного блока “оболочки”, с другой. Суммарным результатом является релаксационная однородность модифицированного полимера, выраженная в его однопиковом спектре диссипативных потерь. Температура стеклования модифицированного сополимера T_{α} практически совпадает с температурой стеклования сополимера, соответствующего “оболочке” $T_{\alpha \text{ обол}}$ ($\alpha_{\text{обол}}$ – процесс релаксации в “оболочке”).

Кроме процессов α -релаксации, связанных с подвижностью структурно-кинетических элементов “ядра” (Ст–ММА–БА–АК) и “оболочки” (Ст–БА), на спектрах рис. 5б и в выше $T_{\alpha \text{ ядро}}$ и $T_{\alpha \text{ обол}}$ обнаружен также ряд локальных диссипативных процессов гораздо более слабой интенсивности при температурах выше $T_{\alpha \text{ ядро}}$ и $T_{\alpha \text{ обол}}$, которые авторы связывали с “размораживанием” надсегментальной подвижности макромолекул (λ^* -релаксации) [17, 18]. Так как для “размораживания” подвижности полимерных

сегментов, экранированных “громоздкими” фталоцианиновыми молекулами, требуется гораздо большая температура, температура двух максимумов диссипативных потерь для немодифицированного полимера, равная ~90 и 160°C, сдвигается к температурам 140 и 240°C соответственно. Это объяснено локализацией фталоцианина на полимерной поверхности и, как результат, увеличением межмолекулярных взаимодействий карбоксильных групп сополимерных звеньев с ионным фталоцианином.

С использованием феноменологической модели стандартного линейного тела (уравнение 1) [19] в работах [17, 18] была рассчитана энергия активации диссипативных процессов структурно-кинетических элементов “ядра” (Ст–ММА–БА–АК) и “оболочки” (Ст–БА) немодифицированного и модифицированного микрогетерогенного сополимера

$$\lambda = 2\lambda_{\max} \omega \tau_{ji} / (1 + \omega^2 \tau_{ji}^2), \quad (1)$$

где τ_i – дискретные времена релаксации i -го диссипативного процесса; $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота колебательного процесса, ν – линейная (квазигармоническая) частота, λ и λ_{\max} – текущее и максимальное значения интенсивности потерь диссипативного пика соответственно.

Процессы $\alpha_{\text{ядро}}$ и $\alpha_{\text{обол}}$ имеют релаксационный механизм диссипативных потерь, поэтому последние могут быть описаны с использованием уравнения (6). Из него следует, что $\lambda = \lambda_{\max}$ при выполнении условия $\omega \tau_{ji} = 1$. Таким образом, имеет место равенство дискретных времен релаксации $2\pi\omega\tau_{\alpha \text{ядро}} = 1$ и $2\pi\omega\tau_{\alpha \text{обол}} = 1$, т.е. $\tau_{\alpha \text{ядро}} = \tau_{\alpha \text{обол}} = 1/2\pi \sim 0.16$ с.

Температурная зависимость времени релаксации в общем случае определяется уравнением

$$\tau_J = \tau_o \exp(U_i/kT_i), \quad (2)$$

где U_i – энергия активации процесса. Величина предэкспоненциального коэффициента τ_o характеризует период колебания кинетической единицы данного релаксационного процесса на дне потенциальной ямы.

С привлечением результатов исследования релаксационных свойств полистирола и полиметилметакрилата в работе [19] была оценена величина предэкспоненциальной константы τ_o , характеризующая период колебания кинетической единицы данного релаксационного процесса на дне потенциальной ямы в работах [17, 18]. Она оказалась равной 5×10^{-12} с.

В этом случае из соотношения (2) следует, что энергия активации α -процесса релаксации для подвижности структурно-кинетических элементов “ядра” и “оболочки” соответственно равна

$$\begin{aligned} U_{\alpha \text{ядро}} &= \ln(\tau/\tau_{oi}) RT_i \sim \\ &\sim \ln(0.16 \cdot 8.3 \cdot 295 / 5 \cdot 10^{-12}) \sim \\ &\sim 59 \text{ кДж/моль} \sim \\ &\sim 14 \text{ ккал/моль}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U_{\alpha \text{обол}} &= \ln(0.16 \cdot 8.3 \cdot 282 / 5 \cdot 10^{-12}) \sim \\ &\sim 56 \text{ кДж/моль} \sim \\ &\sim 13 \text{ ккал/моль}. \end{aligned}$$

Данные расчета показывают, что температура α -процесса релаксации (T_α) и, соответственно, энергия активации процессов отклика структурно-кинетических элементов для “ядра” и “оболочки” составляет 59 и 56 кДж/моль.

Из предположения о наложении двух диссипативных пиков потерь $\alpha_{\text{ядро}}$ и $\alpha_{\text{обол}}$ в сополимере и, соответственно, возникновения двух квазинезависимо реагирующих на внешнее деформирующее воздействие структурно-кинетических подсистем, образующих исследуемую полимерную систему, возникает возможность теоретического разделения пика α -потерь на два отдельных пика (рис. 3а), соответствующих реакции “оболочки” и реакции “ядра”, а также расчета температурной зависимости дискретных времен релаксации $\tau_{\alpha \text{ядро}} = f(T, ^\circ\text{C})$ и $\tau_{\alpha \text{обол}} = f(T, ^\circ\text{C})$.

На рис. 4 приведены зависимости времени потерь релаксации (а) от температуры и логарифма времени потерь от обратной температуры (б) для полимеров, локализованных в “ядре” (core) и “оболочке” (shell) частиц микрогетерогенного (затравочного) сополимера.

Обнаружено хорошее совпадение времен релаксации макромолекул “оболочки” немодифицированного полимера и модифицированного полимера во всем интервале температур [17, 18]. Такое же совпадение обнаружено и на зависимости логарифма времени релаксации от обратной температуры для “оболочки” немодифицированного и модифицированного полимеров. Энергия активации α -релаксации модифицированного микрогетерогенного сополимера по отношению к релаксации “оболочки” ($\alpha_{\text{обол}}$) немодифицированного сополимера практически не изменилась, так что температурная зависимость дискретного времени релаксации $\tau_{\alpha \text{обол}} = f(T)$ совпадает с аналогичной для исходного полимера.

Это указывало на то, что ионный фталоцианин, локализуясь в микрогетерогенном полимере, приводит к такой трансформации его структуры, при которой структура и “ядра”,

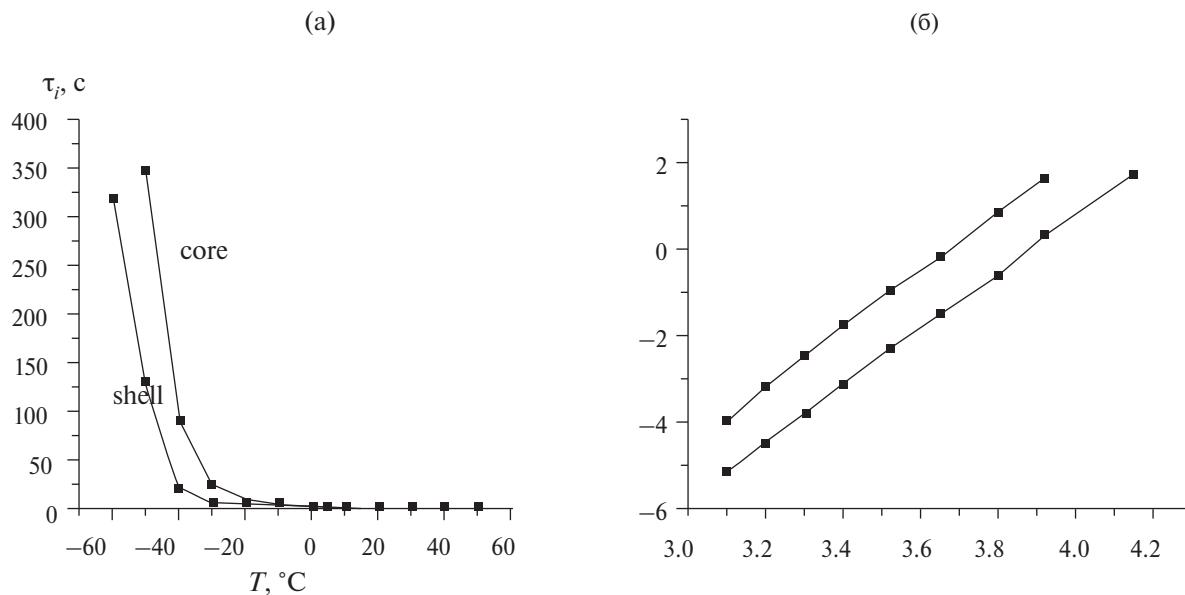


Рис. 4. Зависимости времени потерь релаксации от температуры (а) и логарифма времени потерь от обратной температуры (б) для полимера в “ядре” (core) и “оболочке” (shell) частиц микрогетерогенного сополимера Ст–ММА–БА–АК [17, 18].

и “оболочки”, по-видимому, становится более однородной в релаксационном отношении вследствие образования водородных связей. Локализуясь в объеме “оболочки” на поверхности частиц “ядра”, содержащей карбоксильные группы [12–15], он, по-видимому, способствует образованию межмолекулярных связей макромолекул “ядер”, чем вызывает усреднение релаксационных характеристик процессов α -релаксации “оболочки” и “ядра” микрогетерогенного полимера и проявление на релаксационном спектре одного пика потерь.

На рис. 5 представлены спектры внутреннего трения немодифицированного и модифицированного статистического сополимера стирол–ММА–БА–МАК. Видно, что при введении фталоцианина в полимер интенсивность нерасщепленного пика диссипативных потерь для α -процесса существенно снижается (кривая 2). При этом одновременно наблюдается слияние пиков K - и L -релаксации, проявляющихся в случае немодифицированного полимера, в четко выраженный широкий максимум $K+L$. (Следует отметить, что пики K - и L -релаксации имеют условное обозначение, так как механизмы этих релаксационных процессов неизвестны). По-видимому, происходящие изменения указывают на эффект фталоцианина на межмолекулярные связи в полимере со статистическим распределением карбоксильных групп.

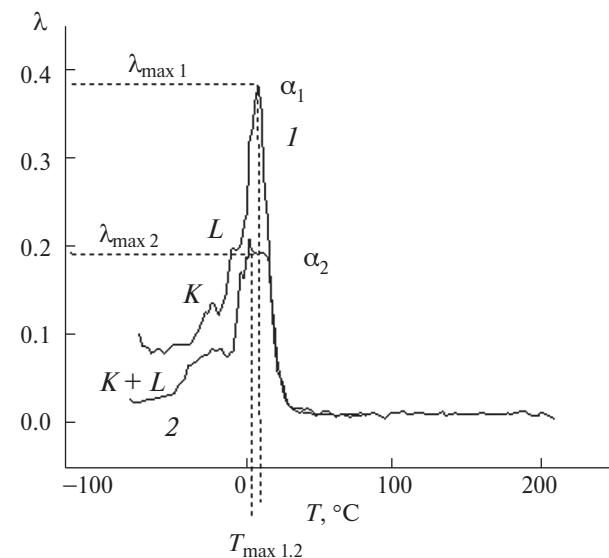


Рис. 5. Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ эластомера Ст–БА–МАК, получаемого статистической эмульсионной полимеризацией: 1 – без фталоцианина; 2 – с ним при температуре от -100 до +200°C [17, 18].

Из рисунка также следует, что, помимо пика α -релаксации, наблюдается ряд локальных диссипативных процессов меньшей интенсивности, расположенных при температурах ниже $T_{\alpha_{max}}$, и совершенно отсутствуют диссипативные процессы при $T > T_{\alpha_{max}}$. Это существенно отличает

полимеры Ст–ММА–БА–АК и Ст–БА–МАК по реакции их структурно-кинетических подсистем на одинаковые внешние деформирующие воздействия, выводящие их из состояния термодинамического и механического равновесия.

В случае статистического латексного полимера из соотношения (2) следует, что энергия активации α -процесса релаксации для подвижности структурно-кинетических элементов при $\tau_o = 5 \cdot 10^{-12}$ с равна

$$\begin{aligned} U_{\alpha, \text{ядро}} &= \ln(\tau_o / \tau_{oi}) RT_{\alpha} \sim \\ &\sim \ln(0.16 \cdot 8.3 \cdot 278 / 5 \cdot 10^{-12}) \approx \\ &\approx 56 \text{ кДж/моль} \sim \\ &\sim 14 \text{ ккал/моль} \sim \end{aligned}$$

Энергия активации для α -процесса релаксации Ст–БА–МАК практически совпадает с величиной энергий активации для структурно-кинетической подвижности подсистемы, отвечающей за $\alpha_{\text{обол}}$ -релаксации в полимерной “оболочке” частиц микрогетерогенного сополимера Ст–БА–АК–ММА, что может быть объяснено близостью химического строения обоих полимеров (см. рис. 4б).

Таким образом, на основании исследования релаксационной структуры полимеров с учетом влияния на нее ионного модификатора [17, 18] удалось установить существенное различие в релаксационном поведении латексных акрилатных сополимеров в области температур стеклования, проявляющееся в исчезновении пика $\alpha_{\text{ядро}}$ диссипативных потерь на спектре внутреннего трения микрогетерогенного полимера и существенном снижении интенсивности пика диссипативных потерь α -процесса в статистическом сополимере. Это может быть следствием снижения сегментальной подвижности полимерных цепей за счет взаимодействия фталоцианина с полимером, локализация карбоксильных групп которого различна в случае микрогетерогенного и статистического полимеров, с одной стороны, и снижения плотности упаковки полимерного блока в его присутствии, с другой.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ ДИССИПАТИВНОГО ПРОЦЕССА ЗАТРАВОЧНОГО СОПОЛИМЕРА И СОПОСТАВЛЕНИЕ СО СТАТИСТИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРОМ

В работе [17] применен достаточно простой способ определения релаксационной микронеоднородности диссипативного процесса

в латексном сополимере, наблюдаемом на спектре внутреннего трения и имеющим релаксационную природу, в основе которой лежит сопоставление нормированных интенсивностей диссипативных потерь λ и температурного изменения в нормированном интервале температур дискретного времени релаксации τ_i . Этому соответствует соотношение $\lambda / \lambda_{\max} = f((T - T_{\max}) / T_{\max})$, где λ_{\max} и T_{\max} представляют собой максимум, интенсивности и температуры диссипативных потерь [21, 22].

При привлечении этого способа проводилось качественное сопоставление изменения непрерывных спектров времен релаксации без использования какой-либо функции релаксации. Для этого были использованы данные об энергии активации процесса U_{α} , дискретное время релаксации в максимуме интенсивности диссипативных потерь на спектре внутреннего трения и предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса, описывающий температурную зависимость дискретного времени релаксации $\tau_i = f(T, K)$.

С учетом результатов исследований этих параметров для акрилатных латексных систем для анализа релаксационной неоднородности полимерной структуры при реакции полимера на внешнее динамическое периодическое воздействие [15], в рамках указанного выше способа, были использованы феноменологическая модель стандартного линейного тела (1) и соотношение Деборы для описания дискретных времен релаксации на основе математической обработки спектров внутреннего трения $\lambda = f(T, ^\circ\text{C})$ в интервале исследуемых температур [19]:

$$D = \tau_i / t = \tau \omega = 1, \quad (3)$$

где D – параметр Деборы, представляющий собой соответствие периода внешнего воздействия t с дискретным временем релаксации в максимуме проявления пика диссипативных потерь на спектре внутреннего трения; $t = 1/\nu$, τ_i – дискретные времена релаксации i -того диссипативного процесса; $\omega = 2\pi\nu$ – круговая частота колебательного процесса, ν – линейная (квазигармоническая) частота.

Согласно феноменологической модели [19], релаксационный механизм диссипативных потерь α -процессов можно описать уравнением стандартного линейного тела (уравнение (1)), где λ и λ_{\max} – текущее и максимальное значения интенсивности потерь диссипативного пика соответственно.

С учетом соотношения $D = \tau\omega = 1$, которое выполняется при равенстве $\lambda = \lambda_{\max}$, и периода колебательного процесса $v \approx 1$ Гц при $\lambda/\lambda_{\max} = 1$ было оценено дискретное время релаксации $\tau_i = 0.16$ с [15]. На основании этого, а также релаксационных характеристик (интенсивность потерь λ ; температура стеклования, соответствующая пику диссипативных потерь α -процесса, и др.) авторами работ [15, 18] была рассчитана температурная зависимость времени релаксации для α -процесса, которую сравнили с зависимостью $\lambda/\lambda_{\max} = f\{(T - T_{\max})/T_{\max}\}$. Это позволяет теоретически анализировать ширину непрерывного спектра времен релаксации процесса, а следовательно, и релаксационную неоднородность полимерной структуры.

Как отмечалось в работах [15, 23], температурные зависимости интенсивности диссипативных потерь релаксационного процесса в статистическом и затравочном сополимерах, не модифицированных и модифицированных ионным фталоцианином, характеризуются наличием максимумов, соответствующих их температурам стеклования. На основании этого были сопоставлены нормированные к единице зависимости интенсивности диссипативных потерь λ (соотнесенные с максимальной величиной потерь λ_{\max} , соотношение λ/λ_{\max}) в зависимости от температурного соотношения $(T - T_{\max})/T_{\max}$.

На рис. 6а, б представлены зависимости соотношения λ/λ_{\max} от соотношения $(T - T_{\max})/T_{\max}$ для микрогетерогенного затравочного (а) и гомогенного статистического сополимеров (б), которые позволяют характеризовать изменение релаксационной неоднородности структуры полимера (по температурному интервалу непрерывного спектра времен релаксации) при введении ионного фталоцианина (кривые 2). Видно, что наибольший эффект релаксационной неоднородности полимерной массы наблюдается в случае статистического полимера, когда фталоцианин распределен по всему объему полимера. Для микрогетерогенного полимера эффект фталоцианина проявляется не так явно, что обусловлено его локализацией только в "оболочке" частиц "ядро"—"оболочка", составляющей 36% от всего объема полимерной частицы, и, соответственно, в объеме сковалесцировавшихся при образовании полимерной пленки "оболочек" латексных частиц.

Из рис. 6в, г следует очевидное различие в величине разности логарифма дискретных времен релаксации $\ln t$ (отрезки, отсекаемые пунктирными линиями на оси ординат), характерное для

микрогетерогенного (в) и гомогенного статистического (г) полимеров, не модифицированных и модифицированных фталоцианином.

Ширина непрерывного спектра $H(\tau)$ времен релаксации (рис. 6а, б) может быть определена как интервал между дискретными временами релаксации на восходящей ветви нормированной кривой λ/λ_{\max} и величиной дискретного времени релаксации на высокотемпературной нисходящей ветви кривой λ/λ_{\max} . Данный интервал $\Delta\tau_i$ определяется при величине интенсивности диссипативных потерь, равной 0.5 λ/λ_{\max} . Чем меньше $\Delta\tau_i$, тем более высокой интенсивностью релаксационной однородности обладают структурно-кинетические единицы, участвующие в данном релаксационном процессе и вызывающие появление пика диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T, K)$.

Из сопоставления экспериментальных данных рис. 6а следует, что ширина $H(\tau)$ для микрогетерогенного сополимера, его "оболочки" и "ядра" практически одинакова. Для статистического сополимера ширина $H(\tau)$ существенно различна. Модифицированный сополимер имеет значительно больший интервал $\Delta\tau_a$, чем $\Delta\tau_a$ для этого же полимера, но не модифицированного фталоцианином. Это свидетельствует о том, что его введение в структуру статистического полимера приводит к существенному

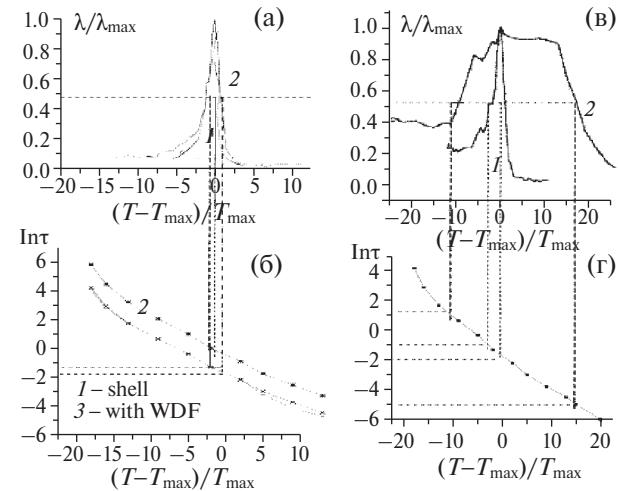


Рис. 6. Зависимости λ/λ_{\max} (а, б) и $\ln t$ (в, г) от $(T - T_{\max})/T_{\max}$: а – затравочный полимер (1 – "оболочка" (shell), 2 – "ядро", 3 – с фталоцианином (WDF)); б – статистический полимер (1 – без WDF, 2 – с WDF) [15, 23].

повышению релаксационной неоднородности процесса.

Правильность выбора феноменологической модели стандартного линейного тела для сопоставления непрерывных спектров времен релаксации подтверждается также экспериментальными данными дефекта модуля [9, 10], сопутствующими проявлениям диссипативных потерь на спектрах $\lambda = f(T)$. Наличие дефекта модуля ΔE (или ΔG) проявляется в виде резко го немонотонного снижения модуля упругости (сдвига) при повышении температуры исследуемой латексной системы.

Наличие дефекта модуля или частотного скачка в случае α -процесса релаксации для полимерных систем, проявляемого при переходе системы в высокоэластичное состояние, позволяет оперировать положениями феноменологической модели стандартного линейного тела (модель Зинера) [8]. Это подтверждает правильность использования уравнений (1, 2) для определения дискретного времени релаксации τ_α .

Дефект модуля внутреннего трения был рас- считан как разность частот, соответствующих

точкам пересечения касательных к прямолинейным участкам температурных зависимостей ча- стоты колебательного процесса.

Как следует из рис. 7-1а и 7-2а, разность частот для немодифицированных затравочно-го и статистического сополимеров составляет $\Delta\nu = 1.2$ и $\Delta\nu = 1.0$ Гц соответственно, при этом скачок частот осуществляется соответственно в интервалах температур $-25\text{--}+25^\circ\text{C}$ и $-20\text{--}+20^\circ\text{C}$. Это означает, что сопоставление ширины непрерывных спектров времен релак- сации частотным методом в данном случае ме- нее информативен, чем изложенный выше ме- тод температурной зависимости дискретного времени релаксации.

Разность частот для модифицированных фталоцианином сополимеров характеризуется значительно различающимися величинами де- фектов модуля (см. рис. 7-2б) $\Delta\nu = 1.6$ (микрогетерогенный затравочный сополимер, рис. 7-1б) и $\Delta\nu = 0.2$ Гц (гомогенный статистический со- полимер, рис. 7-2б) соответственно, хотя и про- является в примерно одинаковом температур- ном интервале, равном $0\text{--}20^\circ\text{C}$. При введении

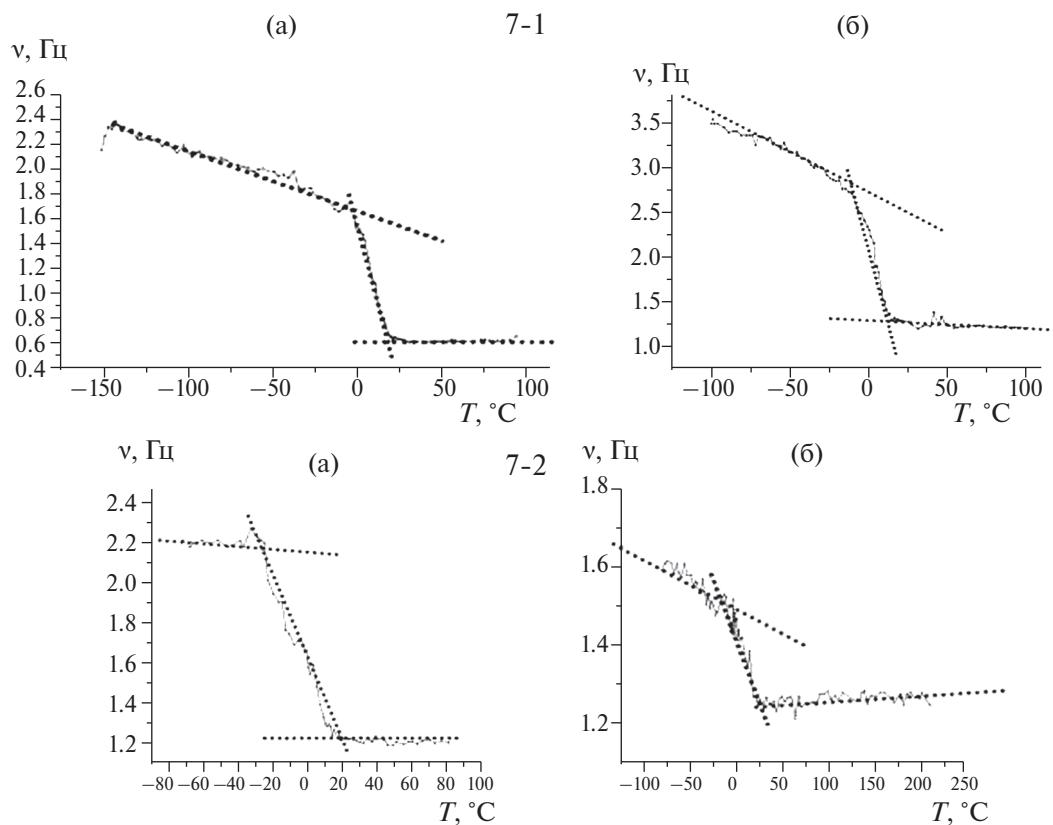


Рис. 7. Температурная зависимость частоты колебаний макромолекул немодифицированного (а) и модифициро- ванного (б) микрогетерогенного (7-1) и статистического (7-2) сополимеров [15, 23].

активного к полимеру фталоцианина неоднородность микрогетерогенного модифицированного сополимера практически не изменяется, что следует из увеличения дефекта модуля, определяемого из температурной зависимости частоты колебаний на рис. 7-1а, б.

Для статистического полимера (рис. 7-2а), релаксационная микронеоднородность которого возрастает по всему объему при введении модификатора, коррелирует с уменьшением дефекта модуля от 1.0 до 0.2 (рис. 72б).

Сопоставление рассчитанных дефектов модуля (рис. 5) с приведенными температурными зависимостями изменения дискретного времени релаксации (рис. 4) позволяет сделать вывод о том, что непрерывные спектры времен релаксации существенно различаются для полимеров различной структуры.

В случае микрогетерогенного сополимера имеет место более однородная с релаксационной точки зрения структура образованного полимера, т.е. все релаксирующие элементы при их реакции на внешнее воздействие имеют практически одинаковую энергию активации.

В случае статического полимера (рис. 6б), наоборот, непрерывный спектр времен релаксации гораздо шире, что свидетельствует о более глубокой микронеоднородности релаксирующих структурных элементов и, следовательно, более существенном различии структурных элементов по физико-химическим характеристикам (энергии активации, времена реакции, диссипативные потери).

В работе [19] упоминается о наличии другого способа для оценки релаксационной неоднородности, развитого с учетом положений теории вязкоупругости Больцмана–Вольтерра. В основе этого способа лежит количественное сопоставление величин коэффициентов в функциях, описывающих ширину непрерывного спектра времен релаксации диссипативного процесса, наблюдаемого на спектре $\lambda = f(T)$. Использование этого способа возможно лишь в случае, если известна функция релаксации для данного процесса (ядро релаксации) в последственном уравнении Больцмана–Вольтерра. Наиболее универсальной функцией релаксации для α -процессов является дробно-экспоненциальная функция Кольрауша [24], где показатель дробности характеризует ширину непрерывного спектра времен релаксации.

Однако даже в случае модифицированного статистического полимера, для которого наблюдается заметный эффект фталоцианина,

отсутствует какая-либо функция релаксации. Функция Кольрауша с очень большой степенью приближения не дает удовлетворительного описания α -процесса релаксации в рамках непрерывного спектра времен релаксации при сопоставлении экспериментально полученных нормированных кривых $\lambda/\lambda_{\max} = f(T-T_{\max})/T_{\max}$ с теоретическими кривыми для различных показателей степени дробности.

Наличие дефекта модуля в данных системах, определяемого из температурной зависимости частоты колебаний, позволяет определить функцию релаксации и оценить релаксационную неоднородность с учетом положений теории вязкоупругости Больцмана–Вольтерра [19], рассматривающей теоретические и экспериментальные данные по спектрам $\lambda = f(T, K)$ и $\Delta\nu = f(T, K)$ при количественном анализе изменения спектров $H(\tau)$.

Исследования [15, 23] показывают существенное влияние ионного фталоцианина на физико-химические характеристики латексных полимерных систем в области температур стеклования латексных сополимеров, получаемых методом затравочной полимеризации Ст–ММА–БА–АК и эмульсионной полимеризации Ст–БА–МАК.

В этих работах также показана возможность оценки релаксационной неоднородности диссипативных процессов в полимерных композитах, не модифицированных и модифицированных фталоцианином, на основе сопоставления изменения непрерывных спектров времен релаксации без использования какой-либо функции релаксации.

Эффект фталоцианина на релаксационное поведение полимера в первую очередь зависит от структуры полимера и распределения его функциональных групп, активных к модификатору.

В отличие от микрогетерогенного полимера, характеризующегося локализацией фталоцианина в “оболочке” латексных частиц типа “ядро–оболочка” на поверхности карбоксилсодержащих “ядер”, его введение в статистический полимер, карбоксильные группы которого распределены по всему объему, приводит значительному росту релаксационной микронеоднородности.

Установлена корреляция между шириной непрерывного спектра времен релаксации и величиной установленного из частотных зависимостей дефекта модуля, также характеризующих релаксационную неоднородность диссипативных процессов.

Установленные величины дефекта модуля сделали возможным определение функции релаксации, которая лежит в основе анализа релаксационной неоднородности с учетом положений теории вязкоупругости Больцмана–Вольтерра, что было сделано в работах [21, 23, 25, 26].

3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ ЛАТЕКСНОГО ПОЛИМЕРА

Как отмечалось ранее, правильность выбора феноменологической модели стандартного линейного тела для сопоставления непрерывных спектров времен релаксации подтверждается экспериментальными данными по дефекту модуля [25, 26], сопутствующими проявлениям диссипативных потерь на спектрах их температурной зависимости. Наличие дефекта модуля проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля упругости при повышении температуры исследуемой латексной системы.

В температурной области спектра внутренне-го трения при свободных затухающих колебаниях наблюдается пик потерь α -релаксации, а на соответствующей зависимости наблюдается резкое снижение частоты свободных колебаний v_i от $v_{i\max}$ до $v_{i\min}$ (см. рис. 7).

Дефект модуля внутреннего трения ΔG рассчитан как разность частот в точках пересечения касательных к линейным участкам температурных зависимостей частоты колебательного процесса. Таким образом, на основании соотношений (1–5), приведенных в разделе 1 обзора, дефект модуля, характеризующий релаксационные явления в полимере, можно охарактеризовать изменением частоты колебательного процесса.

В работах [17, 18] была выявлена качественная связь между релаксационной структурной неоднородностью α -релаксации в микрогетерогенном и гомогенном латексных полимерах, а также влияние модификации структуры на релаксационную микронеоднородность, что наглядно показано на рис. 8 с привлечением нормированных зависимостей спектров внутреннего трения.

С учетом соотношения между модулем упругости материала и частотой колебаний затухающего процесса возврата системы к равновесному положению для теоретического анализа ширины непрерывного спектра времен релаксации в работах [27, 28] была использована корреляционная зависимость “модуль упругости – частота колебательного процесса”.

Именно температурно-частотное изменение дефекта модуля, т.е. его зависимость ΔG от частоты v и температуры T , позволяет определить

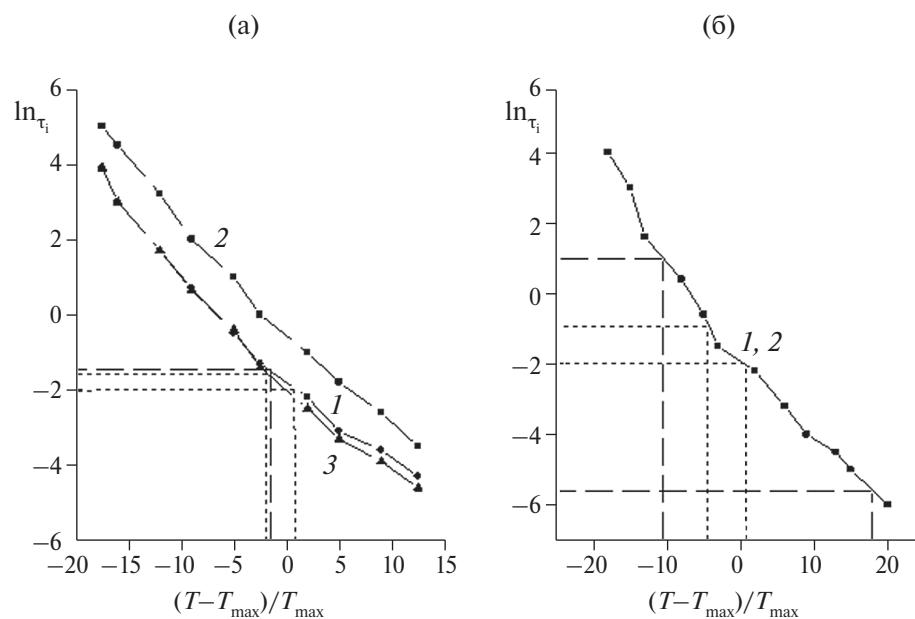


Рис. 8. Зависимость логарифма дискретного времени релаксации $\ln \tau_i$: а – немодифицированного (1 – “оболочка”, 2 – “ядро”) и модифицированного (3) затравочного латексного полимера; б – статистического модифицированного (1) и немодифицированного (2) латексного полимера [23].

вид функции релаксации и описать непрерывный спектр времен релаксации $H(t)$ в динамическом режиме колебательного процесса.

Для количественного теоретического анализа влияния различия структуры микрогетерогенного и гомогенного полимеров, а также их модификации на релаксационную неоднородность требуется подобрать аналитическую функцию, с помощью которой можно описать непрерывный спектр времен релаксации $H(t)$ в зависимости от изменения их структуры.

Для этого в работе [21] проведена попытка выбрать такую экспериментальную характеристику исследуемой системы, которая должна отвечать следующим требованиям.

Она должна иметь релаксационную природу и может быть описана аналитическим уравнением, в котором в качестве ядра релаксации используется интегральное уравнение Больцмана–Вольтерра теории неупругости, которая базируется на модельных представлениях системы как непрерывного однородного сплошного тела.

Эта характеристика должна удовлетворять описывать процесс релаксации, основываясь на модельных представлениях атомно-молекулярного строения исследуемой системы и привлечении реологических моделей, позволяющих провести теоретический анализ процесса α -релаксации с учетом непрерывных спектров времен релаксации.

В случае статических методов в качестве экспериментальной релаксационной характеристики обычно выбирают напряжение и/или функцию релаксации напряжения $\sigma(t)$. В случае динамического метода исследования внутреннего трения эта характеристика не подходит вследствие периодичности процесса “воздействие–реакция” полимерной системы [19].

В качестве аналитических функциональных зависимостей предлагались различные функции, более или менее удовлетворительно описывающие релаксационные процессы. Эти функции (Ржаницына [28], Работного [29], Кольрауша [19], Слонимского [32, 33], Максвелла [29, 30], Ишлинского [32] и др.) основывались на модельных представлениях непрерывного однородного сплошного тела.

Выбор математической функции для описания микронеоднородности релаксационной структуры полимера авторами работы [21] основан на следующем.

Исследование релаксационных явлений в полимерных системах по спектрам внутреннего

трения показывает, что на этих спектрах наблюдается несколько пиков диссипативных потерь, которые могут быть разнесены по температурному положению и интенсивности. Это обусловлено тем, что структурно-кинетические элементы системы имеют различные физико-механические и физико-химические характеристики, вызывающие локальную подвижность данных элементов. Практически все наблюдаемые в этих системах диссипативные процессы имеют релаксационную природу, однако форма пиков диссипативных потерь, их ширина и интенсивности могут различаться. Это ставит перед исследователем определенные вопросы при анализе непрерывных спектров времен релаксации каждого локального процесса неупругости. Основная задача в этом анализе – выбор функции или ядра релаксации для каждого локального диссипативного процесса релаксационной природы.

Известен способ оценки релаксационной неоднородности с учетом теории вязкоупругости Больцмана–Вольтерра [28, 29], в основе которого лежит количественное сопоставление величин коэффициентов в функциях, описывающих ширину непрерывного спектра времен релаксации диссипативного процесса, наблюдавшегося на спектрах температурной зависимости интенсивности диссипативных потерь λ . Использование этого способа возможно лишь в случае, если известна функция (ядро релаксации) для данного процесса в наследственном уравнении Больцмана–Вольтерра. Одной из широко используемых функций релаксации для α -процессов является дробно-экспоненциальная функция Кольрауша [19], где показатель степени b характеризует ширину непрерывного спектра времен релаксации.

Предпочтительный выбор функций Кольрауша или Максвелла для аналитического представления функции релаксации $\phi(t)$ перед другими функциями обусловлен следующим.

Исследования α -релаксации в неорганических стеклообразных системах [28, 29] и некристаллических полимерах [33–35] показали, что наиболее универсальными функциями, удовлетворительно описывающими процесс сегментальной подвижности, являются следующие:

$$\phi(t) = \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right], \quad (4)$$

где

$$0 < b \leq 1. \quad (5)$$

В этом случае модуль упругости может быть использован в качестве характеристики релаксации. Это основывается на установлении взаимосвязи напряжения (σ) — модуля упругости (сдвига G) при статическом режиме воздействия и взаимосвязи интенсивности диссипативных потерь (λ)-компоненты комплексного модуля упругости $\{G^*(i\omega) = G'(\omega) - G''(\omega)\}$ при динамическом режиме воздействия, что можно использовать для описания интенсивности диссипативных потерь по логарифмическому декременту колебательного процесса (λ) в виде уравнения

$$\lambda = \pi G''(\omega)/G'(\omega). \quad (6)$$

Действительная часть $G'(\omega)$ комплексного модуля упругости $G''(\omega)$ связана с экспериментально полученной температурной зависимостью частоты колебательного процесса [34]:

$$G'(\omega) = \kappa V^2, \quad (7)$$

где $\kappa = J4\pi L/J_p[1 + \lambda^2/4\pi^2]$ — фактор формы образца исследуемого материала, λ — логарифмический декремент (интенсивность диссипативных потерь), J — момент инерции подвижного зажима устройства, J_p — полярный момент инерции образца, L — длина образца, V — скорость распространения поперечной волны.

Экспериментально наблюдаемые температурные зависимости модуля сдвига $G'(v)/G''(v)$, для модифицированных и немодифицированных образцов латексных полимеров, полученных двумя методами, т.е. соотношение для дефекта модуля (4), приведенного в разделе 1.1 обзора [5], может быть дано в виде $G'(v) = \kappa l/T^2$, из которого следует соотношение

$$\Delta G = (G_{T1} - G_{T2})/G_{T1} \approx \rho l^2 (v_{T1} - v_{T2})/\rho l^2 v_{T1},$$

на основании которого делается 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 ДМРС.

Тогда дробно-экспоненциальная функция Кольрауша, описывающая релаксационный модуль согласно соотношению (1), представляется как

$$G' v = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^b \right]. \quad (8)$$

Исходя из соотношений (4) и (8) можно выявить между дефектом модулем ΔG

и действительной компонентой его комплексного модуля [35]

$$\Delta G = (G'_{T1} - G'_{T2})/G'_{T1}. \quad (9)$$

С учетом условия постоянства длины волны l и плотности исследуемой системы ρ в уравнении (5) можно принять, что G'_{T1} и G'_{T2} описываются соотношением (13).

Дробно-экспоненциальная функция Кольрауша (8), ранее использованная для описания функции релаксации в неорганических стеклах в области температуры стеклования, была получена для статических режимов внешнего воздействия внешнего поля на систему, выводящих ее из состояния термодинамического и механического равновесия.

Для выяснения возможности использования функцию в динамических режимах в работе [34] посчитали необходимым рассмотреть ее асимптотические характеристики при граничных условиях угловой или линейной скоростей $0 < \omega \leq \infty$ или $0 < 2\pi v \leq \infty$ соответственно. В общем случае математическая зависимость между напряжением $\sigma \psi(t)$ и деформацией $\varepsilon \psi(t)$ для вязкоупругих систем в тензорном виде представляет мгновенное значение тензора напряжений от истории компонент тензора деформации и имеет вид

$$\sigma_{ij}(t) = \Psi_{\Theta=0}^{\infty} [\varepsilon_{kl}(t-\Theta), \varepsilon_{kl}(t)], \quad (10)$$

где

$$\Psi_{ij}^{\infty} [\dots]_{\Theta=0}$$

— линейный тензорный функционал, преобразующий каждую историю изменения деформации $\varepsilon_{ij}(t)$ при временных значениях $-\infty \leq t \leq \infty$ в соответствующую историю изменения напряжения $\sigma_{ij}(t)$; $i, j, k, l = 1, 2, 3$ или X, Y, Z . Этот функционал зависит от текущего значения деформации $\varepsilon_{kl}(t)$ и соответствует эффекту мгновенной упругости. Если история деформации $\varepsilon_{kl}(t)$ является непрерывной, а функционал

$$\Psi_{ij}^{\infty} [\dots]_{\Theta=0}$$

линейным, то соотношение (11) может быть представлено в виде интеграла Стильеса:

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^{\infty} \varepsilon_{kl}(t-\Theta) d\phi_{ijkl}(\Theta), \quad (11)$$

где $\phi_{ijkl}(\Theta)$ — тензорная функция релаксации 4-го ранга. При этом $\phi_{ijkl}(\Theta)=0$ при временных значениях $-\infty < t < 0$. Эта формула

“наследственного” уравнения показывает, что напряжение $\sigma_{ij}(t)$ не зависит от каких-либо сдвигов по шкале времени, т.е. это соотношение инвариантно по отношению к периоду Θ во времени. Если деформация $\varepsilon_{ij}(t)=0$, а тензорная функция релаксации $\phi_{ijkl}(\Theta)$ и ее первая производная

$$\frac{d\phi_{ijkl}(\Theta)}{d\Theta}$$

непрерывны в интервале $0 \leq t \leq \infty$, то соотношение Стильеса (11) представляется в виде

$$\sigma_{ij}(t) = \phi_{ijkl}(0)\varepsilon_{kl}(t-\Theta) + \int_0^t \varepsilon_{kl}(t-\Theta) \frac{d\phi_{ijkl}(\Theta)}{d\Theta} d\Theta. \quad (12)$$

После интегрирования уравнения (12) получается

$$\sigma_{ij}(t) = \int_0^t \phi_{ijkl}(t-\Theta) \frac{d\varepsilon_{kl}(\Theta)}{d\Theta} d\Theta, \quad (13)$$

где функция $\phi_{ijkl}(t-\Theta)$ должна удовлетворять следующим условиям:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t-\Theta) \equiv \lim_{t \rightarrow 0^+} \varphi(t) = +\infty,$$

а интеграл

$$\int_0^t \varphi(\Theta) d\Theta \quad (14)$$

должен сходиться.

В этом случае функция релаксации $\varphi(t)$ является слабо сингулярной, где стремление $t \rightarrow 0^+$ рассматривается с моментов времени $t_i \geq t$, т.е. с положительной областью времен.

Кроме перечисленных выше требований к функции релаксации, она должна удовлетворять еще 4 асимптотическим условиям, которые, в свою очередь, при их сходимости должны удовлетворять функции релаксации:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t) &= 1, \quad \lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t) = \lim_{p \rightarrow \infty} p\bar{\varphi}(p), \\ \lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) &= 0 \equiv \text{const}, \\ 4) \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) &= \lim_{p \rightarrow 0} p\bar{\varphi}(p), \end{aligned} \quad (15)$$

где пределы функции рассмотрены при варьировании времен и частот p в преобразовании Лапласа.

Для упрощения математических операций определения асимптотических условий сходимости (соотношение (14)) необходимо провести преобразование временной формы в частотную

форму функции релаксации с привлечением уравнения Лапласа.

Преобразование Лапласа для этой функции представлено соотношением

$$\bar{\varphi}(p) = \int_0^\infty e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b} e^{-pt} dt = \int_0^\infty e^{-\left[\left(\frac{t}{\tau}\right)^b + pt\right]} dt. \quad (16)$$

Вычисление этой функции в аналитическом виде затруднительно, поэтому применяется ее аппроксимация с разложением в степенной ряд:

$$\begin{aligned} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b} &= 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^b + \frac{1}{2!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{2b} - \frac{1}{3!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{3b} + \dots \\ &+ \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{nb} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{nb}. \end{aligned} \quad (17)$$

Интервал сходимости ряда (17) – вся числовая ось, т.е. при любых временных значениях t этот ряд представляет временную форму функции релаксации (16).

Преобразование Лапласа для соотношения (17) позволяет выразить функцию релаксации в частотной области p и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \varphi(p) &= \Lambda \left[e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \tau^{nb}} \Lambda \left[t^{nb} \right] = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! \tau^{nb}} \cdot \frac{\Gamma(nb+1)}{p^{nb+1}} = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \frac{\tau \Gamma(nb+1)}{(p\tau)^{nb+1}} = \\ &= \tau \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \cdot \frac{\Gamma(nb+1)}{n!} \cdot \frac{1}{(p\tau)^{nb+1}}, \end{aligned} \quad (18)$$

где Λ – оператор преобразования Лапласа, Γ – Гамма-функция, n – число членов ряда.

Рассмотрение соотношения (18) в области преобразования Лапласа показывает сходимость во всей комплексной плоскости при $|p| > 0$. Это означает, что предел отношения двух последующих членов ряда равен нулю, о чем свидетельствует соотношение

$$U_n = (-1)^n \frac{\Gamma(nb+1)}{n!} \cdot \frac{1}{(p\tau)^{nb+1}};$$

$$U_{n+1} = (-1)^{n+1} \frac{\Gamma(nb+b+1)}{(n+1)!} \cdot \frac{1}{(p\tau)^{nb+b+1}}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{U_{n+1}}{U_n} \right| = \lim_{n \rightarrow \infty} \left| \frac{\Gamma(nb+b+1)n!(p\tau)^{nb+1}}{(n+1)!(p\tau)^{nb+b+1} \cdot \Gamma(nb+1)} \right| =$$

$$= \frac{1}{|pt|^b} \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\Gamma(nb+b+1)}{\Gamma(nb+1)} \cdot \frac{1}{n+1} = 0. \quad (19)$$

Таким образом, ряд в соотношении (18) сходится во всей комплексной плоскости, кроме начала координат. Так как каждый член соотношения (18) имеет смысл лишь в правой полуплоскости $|p|>0$, то ряд может рассматриваться также при всех значениях $|p|>0$.

Для определения возможности применения функции Кольрауша для описания процесса α -релаксации в латексных полимерах необходимо проверить эту функцию и ее изображения по Лапласу в условиях асимптотической сходимости.

В соответствии с соотношениями (15), сходимость функции релаксации и ее изображений можно представить следующим образом:

$$\lim_{t \rightarrow 0} \varphi(t) = \lim_{t \rightarrow 0} \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^b \right] = 1,$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \varphi(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \exp \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right)^b \right] = 0. \quad (20)$$

Исходя из сходимости соотношения (20) в работе [23] сделан вывод о том, что функция Кольрауша по формальным признакам может быть использована для описания процесса α -релаксации.

Из выполненных математических преобразований следует: с одной стороны, релаксационную неоднородность диссипативных процессов α -релаксации можно охарактеризовать на основе анализа температурного изменения дискретных времен релаксации. Как видно из рис. 8, температурные зависимости дискретных времен релаксации τ_i в нормированном интервале температур подтверждают различие в релаксационной неоднородности латексных полимеров, синтезированных с привлечением двух методов проведения эмульсионной (затравочной и статистической) полимеризации, чему соответствует формирование микрогетерогенной и гомогенной структуры полимера.

В отличие от микрогетерогенного полимера, характеризующегося локализацией модификатора в "оболочке" латексных частиц типа "ядро—оболочка" на поверхности карбоксиль содержащих "ядер", его введение в гомогенный полимер, карбоксильные группы которого распределены по всему объему, приводит к значительному росту релаксационной микронеоднородности.

С другой стороны, математическая обработка непрерывного спектра времен релаксации с привлечением уравнения Кольрауша для описания диссипативных процессов в латексных полимерах (рис. 6) и учетом дефекта модуля (рис. 7), показала, что релаксационная микронеоднородность для немодифицированного полимера ниже, чем для модифицированного. Для них коэффициент в уравнении Кольрауша b меняется от 0.7 до 0.3 соответственно, а расчетные значения функции релаксации хорошо укладываются на экспериментально полученных нормированных зависимостях интенсивностей диссипативных потерь λ/λ_{\max} от $(T-T_{\max})/T_{\max}$ (см. рис. 6) [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре обобщены результаты исследований, проведенных с применением метода ДМРС, релаксационного поведения латексных акрилатных полимеров, получаемых в ходе процессов гомогенной (статистической) и микрогетерогенной (затравочной) эмульсионной полимеризации.

На основании спектров внутреннего трения установлены температурные области наибольшей сегментальной подвижности макроцепей немодифицированных фталоцианином поликарилатов при отрицательных температурах (от -150 до 0°C) и в области температуры стеклования полимера (от 0 до 50°C), а также модифицированных полимеров в интервале температур от -100 до 200°C .

Проявление локальных диссипативных процессов, обнаруженных при отрицательных температурах, объяснено эффектом следов воды в гидрофильных поликариатах, испытывающих динамическую нагрузку при отрицательных температурах.

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

В результате анализа исследований, проведенных с использованием метода ДМРС, обнаружено существенное различие в релаксационной структуре статистического и затравочного полимеров, проявляющееся в расщеплении основного пика диссипативного процесса в области температуры стеклования микрогетерогенного полимера в соответствии

с его полимеризационной структурой “ядро” – “оболочка”.

Установлен и теоретически обоснован тот факт, что непрерывные спектры времен релаксации существенно различаются для полимеров различной структуры.

Представлены данные о том, что при введении ионного модификатора, активного к функциональным группам полиакрилата, имеет место нарушение микрогетерогенности затравочного сополимера, сопровождающееся исчезновением расщепления пика диссипативных потерь и сближение его свойств со статистическим полимером.

В следующих обзорах будут рассмотрены результаты исследований релаксационного поведения акрилатных полимеров с учетом влияния на него физико-химических свойств полиакрилата, в том числе эластичности полимера, размера латексных частиц, гидрофобности их поверхности.

В связи с практическим интересом к широко используемым латексным полимерам в дальнейших обзорах будут представлены результаты исследований их релаксационного поведения в присутствии водорастворимых модификаторов и высокодисперсных порошков различной химической природы с целью выяснения областей упругости модифицированных/наполненных полиакрилатов; будет проведено его сопоставление в свободных полимерных пленках и в виде покрытий.

Представляют интерес также результаты исследований, касающиеся эффекта радиационного и ультрафиолетового воздействия на упругие свойства полиакрилатов.

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. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И. и др. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 239 с.
2. Ugelstad J. // Macromol.Chem. 1978. V. 179. P. 815.
3. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980, 296 с.
4. Елисеева В.И. Полимеризационные пленкообразователи. М.: Химия, 1971. 214 с.
5. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. № 5. С. 1.
6. Ломовской В.А. Методика и устройства для исследования вязкоупругих характеристик стеклянных волокон в динамических режимах. М., 1985. 35 с. Деп. в ВИНТИ, № 5687-85.
7. Ломовской В.А., Бартенев Г.М., Синицына Г.М. / А. с. 1778627 РФ // Б.И. 1992. № 44. С. 18.
8. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
9. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Карандашова Н.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 34. № 9. С. 46.
10. Горшков А.А., Ломовской В.А., Фомкина З.И. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 62.
11. Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2009. № 4. С. 183.
12. 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.
13. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 398.
14. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Золотаревский В.И., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 468.
15. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Плачев Ю.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 535.
16. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Материаловедение. 2012. № 10. С. 15.
17. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2013. Т. 55. № 12. С. 1427.
18. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Высокомолек. соед. А. 2014. Т. 56. № 5. С. 1.
19. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Материаловедение. 2012. № 10. С. 15.
20. Ломовской В.А. // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125.
21. Ломовской В.А. // Современные проблемы физической химии. М.: Граница, 2005. С. 193.
22. Андреев И.В., Балашов Ю.С., Ломовской В.А. // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10. № 3. С. 296.
23. Петрунин А.А., Ломовской В.А. // Материаловедение. 2001. № 3. С. 3.
24. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 65.

25. Бартенев Г.М., Ломовской В.А. Овчинникова Ю.Е. и др. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.
26. Горшков А.А., Ломовской В.А., Польваная Е.Н. // Труды X Менделеевского симпозиума “Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред”: Избранные доклады. Т. 2. М.: изд-во МАИ, 2004. С. 66.
27. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969. 330 с.
28. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том VII. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
29. Ржаницын А.Р. Теория ползучести. М.: Литература по строительству, 1968. 416 с.
30. Работнов Ю.Н. Ползучесть элементов конструкций. М.: Наука. 1966. 752 с.
31. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Павлов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 365.
32. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Павлов В.И. // Механика полимеров. 1966. № 5. С. 738.
33. Ишинский А.Ю. Прикладные задачи механики. Книга 1. Механика вязкопластических и не вполне упругих тел. М.: Наука, 1986. 359 с.
34. Ломовской В.А. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 3. С. 5.
35. Константинов Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А. и др. // Материаловедение. 2017. № 2. С. 15.
36. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 330 с.
37. Aslamazova T.R., Lomovskaya N.Y., Kotenev V.A. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 339.
38. Aslamazova T.R., Vysotskii V.V., Grafov O.Y. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf., 2022. V. 58, P. 680.
39. Aslamazova T.R., Grafov O.D., Kotenev V.A. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2022. V. 58. P. 1141.
40. Lomovskoi V.A., Aslamazova T.R., Kotenev V.A. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2023. V. 59. P. 357.
41. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Tsivadze A.Y. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2023. V. 59. P. 1028.