

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541 (64+24):539.199

ЭФФЕКТ ВОДОРАСТВОРИМОГО ТЕТРАСУЛЬФОФТАЛОЦИАНИНАТА
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЛЕНOK И ПОКРЫТИЙ ПОЛИАКРИЛАТОВ
РАЗЛИЧНОЙ ЭЛАСТИЧНОСТИ

© 2024 г. Т. Р. Асламазова^{а,*}, А. А. Аверин^а, В. А. Котенев^а,
Н. Ю. Ломовская^а

^аФГБУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия
*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.10.2023 г.
После доработки 16.02.2024 г.
Принята к публикации 05.08.2024 г.

Проведено сопоставление физико-химических и физико-механических свойств пленок и покрытий на основе латексных полиакрилатов до и после их модификации водорастворимой тетранатриевой солью медь-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты. С использованием методов атомно-силовой микроскопии, Раман спектроскопии и термогравиметрии показано, что фталоцианин локализуется на поверхности латексных частиц в межчастичных областях пленок и покрытий благодаря взаимодействию фталоцианинат – полиакрилат. Методом динамической механической релаксационной спектроскопии установлен рост интенсивности α -релаксации при модификации полимерных пленок в результате нарушения релаксационной однородности полимерного материала. Адгезия немодифицированных и модифицированных полимеров к металлической подложке обуславливает снижение интенсивности α -релаксации и частоты колебательного процесса. Модификация полимера и его адгезия к подложке сопровождается снижением его неупругости.

Ключевые слова: водорастворимый фталоцианинат, акриловые эластомеры, межчастичные области пленок/покрытий, интенсивность α -релаксации, частота колебательного процесса, термография, Раман спектры, упругость/эластичность

DOI: 10.31857/S0044185624040082, EDN: LYRWAE

ВВЕДЕНИЕ

Водоразбавляемые полимерные дисперсии (латексы) являются перспективными материалами при создании пленок и покрытий из-за их экологической безопасности благодаря исключению органических растворителей из состава пленкообразующих композиций [1–4]. Интерес к ним вызван возможностью варьирования физико-механических и физико-химических свойств сополимерного состава латексного полимера.

Среди латексных пленкообразующих особое место занимают акриловые водно-полимерные дисперсии [3, 4], которым присущи ценные прикладные свойства (в частности, высокая адгезионная способность к подложкам различной химической природы).

Для придания латексному полимеру тех или иных свойств в состав композиций вводят различные модификаторы, которые придают ему требуемые свойства. Полимерные композиции с высокополярными модификаторами

представляют интерес с позиции создания новых функциональных материалов, сочетающих свойства полимерной матрицы и модификатора для применения, в частности, в случае фталоцианинов в опто- и электронной промышленности, для создания новых функционализированных поверхностных слоев и пленок, упорядоченных полимерных нанокомпозитов на основе наноструктурированных металл-оксидных темплатов и др. [5–11].

В работах [12–16] показана возможность модификации латексных акрилатных полимеров ионным карбоксилированным фталоцианином без образования очаговых кристаллических включений. При этом модифицированная полимерная пленка проявляет люминесцентные свойства [8].

С использованием методов Фурье- и ИК-спектроскопии показано изменение контура полос поглощения, ответственных за образование водородных связей в результате взаимодействия карбоксильных групп модификатора и полимера [12, 17, 18].

Согласно данным оптической микроскопии и колебательной спектроскопии установлено равномерное распределение ионного карбоксилированного фталоцианина в латексном полимере с комнатной температурой стеклования, который не удаляется из пленки при ее выдерживании в воде, что указывает на локализацию модификатора в латексном полимере [12].

С привлечением атомно-силовой микроскопии (АСМ) была изучена наноморфология поверхности пленок, модифицированных ионным карбоксилированным модификатором. Для высокоэластичного полимера с температурой пленкообразования ниже 5°C пленкообразование на его основе осуществляется в результате полной коалесценции частиц. Поверхность таких пленок характеризуется высокой гладкостью, что свидетельствует об объемном распределении модификатора в латексном полимере. Повышение температуры пленкообразования полимера до комнатных температур сопровождается потерей гладкости поверхности, топографическая картина которой свидетельствует о гексагональной упаковке латексных частиц, с одной стороны, и с другой, о распределении модификатора, как на поверхности частиц, так и в межчастичных областях пленки.

В работах [12, 17, 18] изучен эффект взаимодействия ионного карбоксилированного фталоцианина на диссипативные процессы в латексных акрилатных полимерах с температурой

стеклования 5° и 8°C, что проявляется в увеличении подвижности релаксационной структуры и росте упругости полимера.

В работе [19] показано, что на электронных спектрах поглощения водорастворимых карбоксилированного фталоцианина и тетранатриевой соли медь (II) – фталоцианин-тетрасульфоновой кислоты в видимой области проявляется характерная полоса поглощения при 616 нм, которая показывает возможность образования Н-агрегатов. Установлено также, что фталоцианины проявляют эксимерную флюоресценцию в области от 300 до 600 нм.

В работах [19, 20] на абсорбционных спектрах фталоцианина и фталоцианината, указанных выше, обнаружены характерные максимумы при 350 и 620 нм.

При сопоставлении обоих фталоцианиновых модификаторов отмечается более сложная химическая структура соли фталоцианина, содержащего шестнадцать различных функциональных групп (натрий-карбоксилатные и гидроксильные группы, соотношение которых зависит от рН водной среды [20]). В отличие от карбоксилированного фталоцианина положение карбоксильных групп в бензольных кольцах тетра-натриевой соли тетрасульфоновой кислоты медь(II)-содержащего фталоцианина обуславливает отличие в интенсивности характерного пика абсорбции при 687 нм. В этом случае пик хорошо выражен, тогда как в случае ионного карбоксилированного фталоцианина он проявляется как плечо на пике 627 нм.

В настоящей работе с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС) сопоставлены особенности диссипативных процессов, протекающих в латексных свободных пленках акриловых эластомерах и их покрытиях на медной подложке с комнатной температурой стеклования. Изучено также влияние на них водорастворимой тетра-натриевой соли медь (II) – фталоцианин-тетрасульфоновой кислоты, вводимой в систему в качестве модификатора на стадии приготовления полимерной композиции.

С привлечением метода Раман спектроскопии и учетом спектральных данных изучено взаимодействие акрилатных эластомеров с фталоцианиновым модификатором.

Сопоставляются особенности протекания процессов α -релаксации и температурной зависимости частоты затухающего колебательного процесса в области температуры стеклования немодифицированного и модифицированного

полимеров с учетом взаимодействия полимер-фталоцианинат.

С целью объяснения обнаруженного нарушения релаксационной однородности полимеров и роста интенсивности диссипативных процессов в присутствии фталоцианинатового модификатора анализируются данные, полученные с привлечением метода атомно-силовой микроскопии и термогравиметрического метода, о его распределении в межчастичных областях пленок и покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве латексных пленкообразователей использовали карбоксилсодержащие полиакриловые сополимеры: стирол-алкил(мет)акрилат и алкил(мет)акрилат с температурой стеклования 24° и 16°C , далее именуемые как полимер (А) и полимер (М) соответственно.

В качестве водорастворимого фталоцианината использовали тетранатриевую соль медь (II)-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты с концентрацией до 10^{-2} моль/л, водорастворимость которой обусловлена наличием сульфатированных концевых групп.

Свободные латексные пленки готовили отливом латексов на тефлоновой подложке и высушиванием образцов до постоянного веса.

При приготовлении покрытий латексы нанесли на медную фольгу с дальнейшим высушиванием образцов до постоянного веса.

Пленки и покрытия готовили отливом модифицированного латекса на твердой подложке с последующим высушиванием до постоянного веса.

Для выяснения релаксационной структуры латексных полимерных пленок и покрытий и ее изменения в присутствии фталоцианинатового модификатора был привлечен метод ДМРС, в основе которого лежит возможность анализа высокоэластичности и релаксационного поведения полимера [21, 22].

В качестве медной подложки использовали медную фольгу толщиной ~ 0.1 мм, представляющую собой сплав меди М1, содержащий в своем составе 99.9% основного металла и прочих примесей, количество которых не выходит за рамки $\sim 0.5\%$. Поверхность фольги перед нанесением полимерного образца очищали обработкой спиртовым раствором.

Для выяснения особенностей протекания диссипативных процессов в данном полимере, не модифицированном и модифицированном

фталоцианинатом, исследовались спектры внутреннего трения $\lambda = f(T, ^\circ\text{C})$ в интервале температур от -150°C до 250°C в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте $\nu \approx 1$ Гц.

Микрофотографии полимерных частиц получены с применением атомно-силового микроскопа Enviroscope (Bruker). Индентором служил кантилевер NSG-0301, имеющий согласно паспортным данным жесткость $k = 1.5-15$ Н/м, резонансную частоту 90 кГц, высоту зонда 16 мкм, соотношение высоты к диаметру основания 4:1, радиус кончика 10 нм [23].

В экспериментах по термогравиметрии полимер подвергался термообработке на воздухе в интервале температур от 20° до 160°C (со скоростью роста температуры 5° в минуту), что соответствует температурам выше температуры стеклования исследованных полимеров [24].

Кривые термограммы снимали на приборе СДТ Q600 (США), совмещающим методам ДСК и ТГА.

На кривых термограмм фиксировали тепловой эффект, характеризующий химическую структуру полимера и температурный интервал его проявления.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на спектрометре inVia Reflex (фирмы Renishaw) в области $100-3600$ cm^{-1} . Для регистрации спектров в качестве источника излучения использовался He-Ne лазер с длиной волны 633нм. Лазерное излучение фокусировалось на образец при помощи $50\times$ объектива (диаметр пятна возбуждения 2 мкм). Мощность излучения составляла менее 0,3 мВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 (а, б) представлены микрофотографии поверхности исследованных немодифицированных латексных эластомеров А (а) и М (б) соответственно [25], полученные методом АСМ. Топографическая картина поверхности при комнатной температуре представляет собой гексагональную упаковку латексных частиц. Полной коалесценции частиц не происходит из-за комнатной температуры пленкообразования полимеров.

Как видно на рис. 1, в латексных пленках обнаруживаются межчастичные области, в которых могут локализоваться громоздкие молекулы водорастворимого фталоцианината (рис. 2).

Количественным подтверждением формирования межчастичных областей в пленках

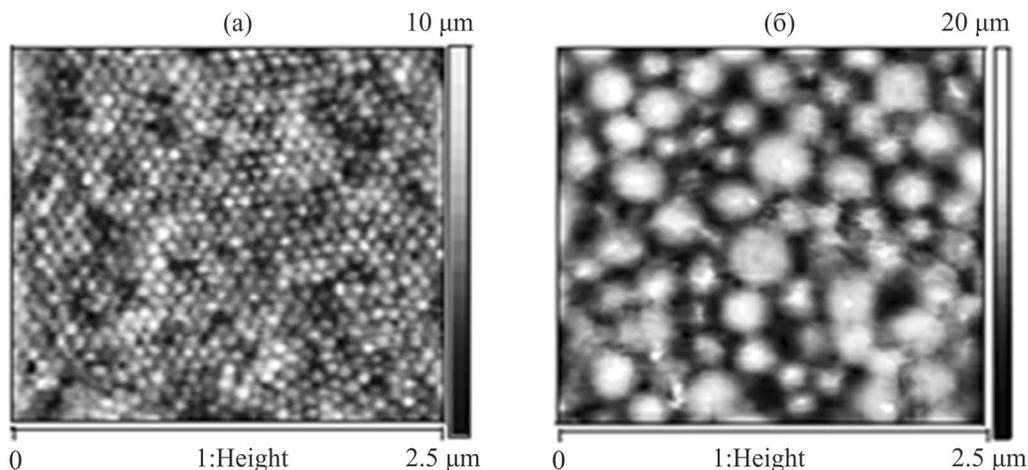


Рис. 1. Структура поверхности свободных пленок немодифицированных латексных полимеров: (а) А; (б) М [25].

и покрытиях могут явиться данные термогравиметрии модифицированных и немодифицированных полимеров А [24–26] и М, согласно которым в широкой области температур от -100°C до $+150^{\circ}\text{C}$ наблюдается лишь один тепловой эффект при температурах $\sim 30^{\circ} \div 34^{\circ}$ (для пленок) и $\sim 30^{\circ} \div 38^{\circ}$ (для покрытий), соответствующий области температуры стеклования эластомеров и процессу коалесценции латексных частиц (табл. 1).

Как следует из табл. 1, величина теплового эффекта для полимерных пленок полимера А и его покрытий на металле АМ возрастает с увеличением концентрации модификатора, указывая на то, что в модифицированных полимерах требуется большее температурное воздействие для удаления следов воды.

Для свободных пленок гидрофильного полимера М и его покрытий на металле (ММ)

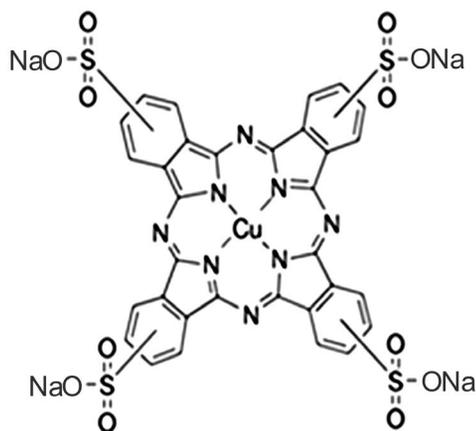


Рис. 2. Химическая структура тетранатриевой соли медь (II)-фталоцианин-тетрасульфоновой кислоты [26, 27].

Таблица 1. Термогравиметрические данные свободных пленок А(0, 1, 2); М(0, 1, 2) и покрытий на металле АМ(0, 1, 2) и ММ(0, 1, 2)

| Обозначение пленки | Фталоцианин, 10^3 , моль/л | Тепловой эффект, Дж/г [24] | ΔT ($^{\circ}\text{C}$) интервал реализации теплового эффекта | Обозначение покрытия | Тепловой эффект, Дж/г | ΔT ($^{\circ}\text{C}$) реализации теплового эффекта |
|--------------------|------------------------------|----------------------------|---|----------------------|-----------------------|--|
| A0 | 0 | 2.17 | 31.4 | A0M | 0.38 | 34.7 |
| A1 | 0,05 | 2.66 | 34.0 | A1M | 1.39 | 36.3 |
| A2 | 0,10 | 4.22 | 31.4 | A2M | 2.41 | 33.3 |
| M0 | 0 | 1.03 | 30.9 | M0M | 0.78 | 32.7 |
| M1 | 0.5 | 1.40 | 30.2 | M1M | 1.37 | 28.5 |
| M2 | 1.0 | 1.37 | 29.9 | M2M | 2.40 | 37.5 |

наблюдается меньший тепловой эффект, так как коалесценция частиц протекает при более низких температурах.

Для покрытий обоих полимеров, локализованных на металлической подложке, тепловой эффект характеризуется близкими значениями, указывая на существенный вклад поверхности медной фольги на процесс коалесценции частиц при повышенных температурах.

Таким образом, в исследованных композициях громоздкие молекулы тетрасульфоталоцианината могут быть локализованы скорее всего в межчастичных областях полимерного материала.

Далее сделана попытка оценить возможность локализации водорастворимого фталоцианината в межчастичных областях на поверхности латексных частиц, для чего с привлечением Раман спектроскопии изучено взаимодействие фталоцианината со стирол-содержащим алкил(мет)акрилатом (А) и чистым алкил(мет)акрилатом (М).

На рис. 3 представлены спектры полимера А, фталоцианината и композиции фталоцианината со стирол-содержащим полиалкил(мет)акрилатом в широком интервале длин волн. Аналогичные спектры получены для алкил(мет)акрилатного полимера М.

Видно, что представленные спектры не дают четкого представления о взаимодействии тетрасульфоталоцианината с карбоксилированным полистирол-алкил(мет)акрилатом из-за крайне низкого содержания модификатора в сравнении с полимером.

В табл. 2 представлены результаты оценки смещения спектральных полос пленок и покрытий с применением математического разложения контура их КР-спектров в программе Fityk software [27–28].

Обнаружено, что в случае наиболее выраженных случаев смещения сдвиг составляет примерно 2 см^{-1} .

Сопоставление данных столбца 1 со столбцами 2–4 указывает на смещение полос $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ как для фталоцианината, так и полимеров А и М в виде свободных пленок и покрытий в ту или иную сторону.

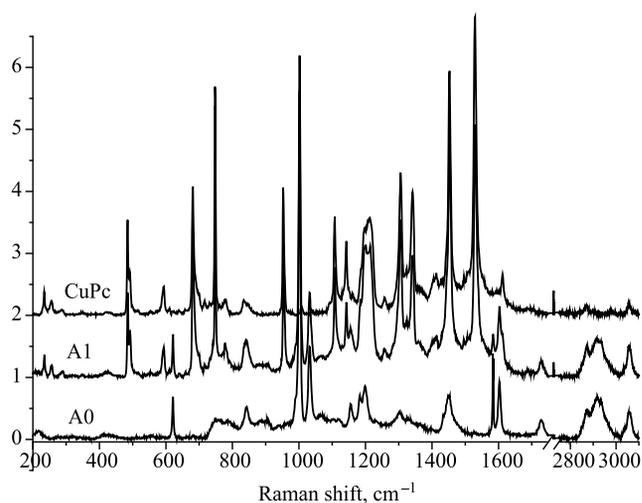


Рис. 3. Раман спектры немодифицированного полимера (А0), фталоцианината и композиции фталоцианинат-полимер (А1).

Таблица 2. Данные программы математического разложения Раман спектров в программе [28] для модифицированных фталоцианинатом свободных пленок полимеров А1 и М1, а также модифицированного покрытия полимера М1М на медной подложке

| Длины волн, см^{-1} | | | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|--|
| Фтало-цианинат | А1 | М1 | М1М | Интерпретация длин волн согласно [29, 30] |
| (1) | (2) | (3) | (4) | (5) |
| 681,3 | 682,2 | 681,4 | 681,5 | Среднее колебание макроциклов |
| 747,9 | 748,4 | 748,0 | 748,3 | Слабое колебание макроциклов |
| 953,1 | 954,1 | 953,7 | 953,9 | “Дыхательное” колебание бензольных циклов |
| 1107,8 | 1108,2 | 1107,7 | 1108,2 | Среднее колебание С-Н связи |
| 1198,2 | 1198,0 | 1197,0 | 1197,3 | Среднее колебание С-Н связи |
| 1216,0 | 1214,8 | 1214,4 | 1214,9 | Слабое колебание С-Н связи |
| 1341,6 | 1341,9 | 1341,1 | 1342,0 | Симметричное колебание пиррольных связей |
| 1529,5 | 1530,5 | 1529,7 | 1530,4 | Симметричное колебание С=С пиррольных связей |

Основываясь на интерпретации полос КР-спектра водорастворимой тетранатриевой соли медь-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты, проведенной в работе [28], можно заключить, что в случае пленки модифицированного полимера А1, содержащего в своей структуре бензолные кольца модификатора и полимера (столбец 2), наблюдается сдвиг полос фталоцианината в сторону большей длины волны для длин волн, соответствующих макроциклам, бензольным циклам и пиррольным связям. И наоборот, некоторый сдвиг длин волн фталоцианината в сторону меньших длин волн наблюдается в случае слабых и средних колебаний С–Н связей ($1198,2$ и $1296,0$ см^{-1}).

В случае пленки модифицированного полимера М1, содержащего только карбоксильные функциональные группы и не содержащего бензольные кольца, в спектре модифицированной композиции также обнаруживается смещение полос фталоцианината в сторону меньших длин волн при тех же длинах волн $1198,2$ и $1216,0$ см^{-1} (столбец 3), как и в случае А1, что может указывать на взаимодействие функциональных групп другого типа.

В случае покрытий модифицированного полимера М1М на медной подложке в КР-спектре обнаруживается смещение полос фталоцианината на длинах волн $1107,8$; $1198,2$; 1216 см^{-1} и 1529 см^{-1} (столбец 4), что может свидетельствовать о вкладе поверхностных оксидно/гидроксидных групп медной подложки во взаимодействие с фталоцианинатом.

В столбце 5 представлена интерпретация колебаний, описываемых для тетранатриевой соли медь-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты в работах [28, 29, 30]. Рассмотрение полученных спектров с учетом такой интерпретации позволяет прийти к заключению о возможности взаимодействия модификатора с полимерами в той или иной степени, и следовательно, возможности его локализации на поверхности латексных частиц в межчастичных областях.

Анализ протекания диссипативных процессов основывался на том, что своеобразие процесса образования пленок и покрытий из латексных (водно-полимерных) систем с комнатной температурой стеклования регулирует их структуру и морфологию и, таким образом, обуславливает его свойства.

Для выяснения структуры латексных полимерных пленок и покрытий и ее изменения в присутствии водорастворимого фталоцианинового модификатора был привлечен метод

ДМРС, в основе которого лежит возможность анализа высокоэластичности и релаксационного поведения полимера [21, 22].

Метод ДМРС основан на том, что особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно различающихся подвижностью. В случае высокоэластичного полимера это проявляется в перегруппировке звеньев, т.е. изменении конформации цепей при изменении температуры. Отсюда следует, что анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии может дать представление о структуре образующихся частиц и полимера до и после их модификации.

На основании анализа интенсивности диссипативных потерь и частоты упругих колебаний можно описать эффект модификатора на релаксационные характеристики и упругие свойства полимерного материала. Особый интерес представляет область температуры стеклования, анализ изменения которой дает представление об эффекте фталоцианината на неупругие свойства полимера.

На рис. 4 представлен эффект водорастворимого фталоцианината на диссипативные процессы $\lambda = f(T)$, протекающие в полимерах А и М в области температуры стеклования.

Как следует из рис. 4 (а, б), интенсивность α -релаксации (λ) в области температуры стеклования полимеров в свободных пленках обоих полимеров возрастает при их модификации, что подтверждает высказанное ранее заключение о нарушении релаксационной однородности полимерного материала и росте подвижности макроцепей. Это проявляется в большей степени в случае более гидрофильного полимера М.

Из сопоставления температурной зависимости частоты колебательного процесса (ν , г) $\nu = f(T)$ в немодифицированной и модифицированной системе следует, что спад кривых в области температуры стеклования, именуемый дефектом модуля ΔG , оценивается по отрезку, отсекаемому касательными (рис. в) и рассчитывается согласно соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1) = \Delta\nu/\Delta T$ (где ν_1 , ν_2 – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [15–18, 21, 22]). Более высокое значение дефекта модуля модифицированных полимеров М и А [24] по сравнению с немодифицированными системами указывает на рост их упругости (снижение эластичности) в присутствии фталоцианината.

На основании экспериментальных данных и указанного выше соотношения была проведена оценка дефекта модуля в свободных пленках немодифицированного и модифицированного полимера А, значения ΔG которых равны 0.15 и 0.32 соответственно. Такая же оценка проведена для полимера М, значения ΔG которого без модификатора и с ним равно 0.21 и 0.43 соответственно.

Перед тем, как представить эффект фталоцианината на диссипативные процессы $\lambda = f(T)$, наблюдаемые в покрытиях, на рис. 5 сопоставлен эффект медной подложки на интенсивность α -релаксации (λ) и частоту колебательного

процесса (ν) для пленок и покрытий обоих полимеров.

Из сопоставления данных рис. 5 (а, б) для пленок и покрытий следует, что интенсивность α -релаксации, наблюдаемая в свободных пленках, значительно снижается в случае покрытий и ее максимум, соответствующий температуре стеклования полимеров, смещается в более высокотемпературную область. Это свидетельствует о снижении подвижности макроцепей полимеров в результате их адгезии на металлической подложке и снижении неупругости. Высокая адгезия акрилатных полимеров является следствием поверхностного взаимодействия их карбоксильных

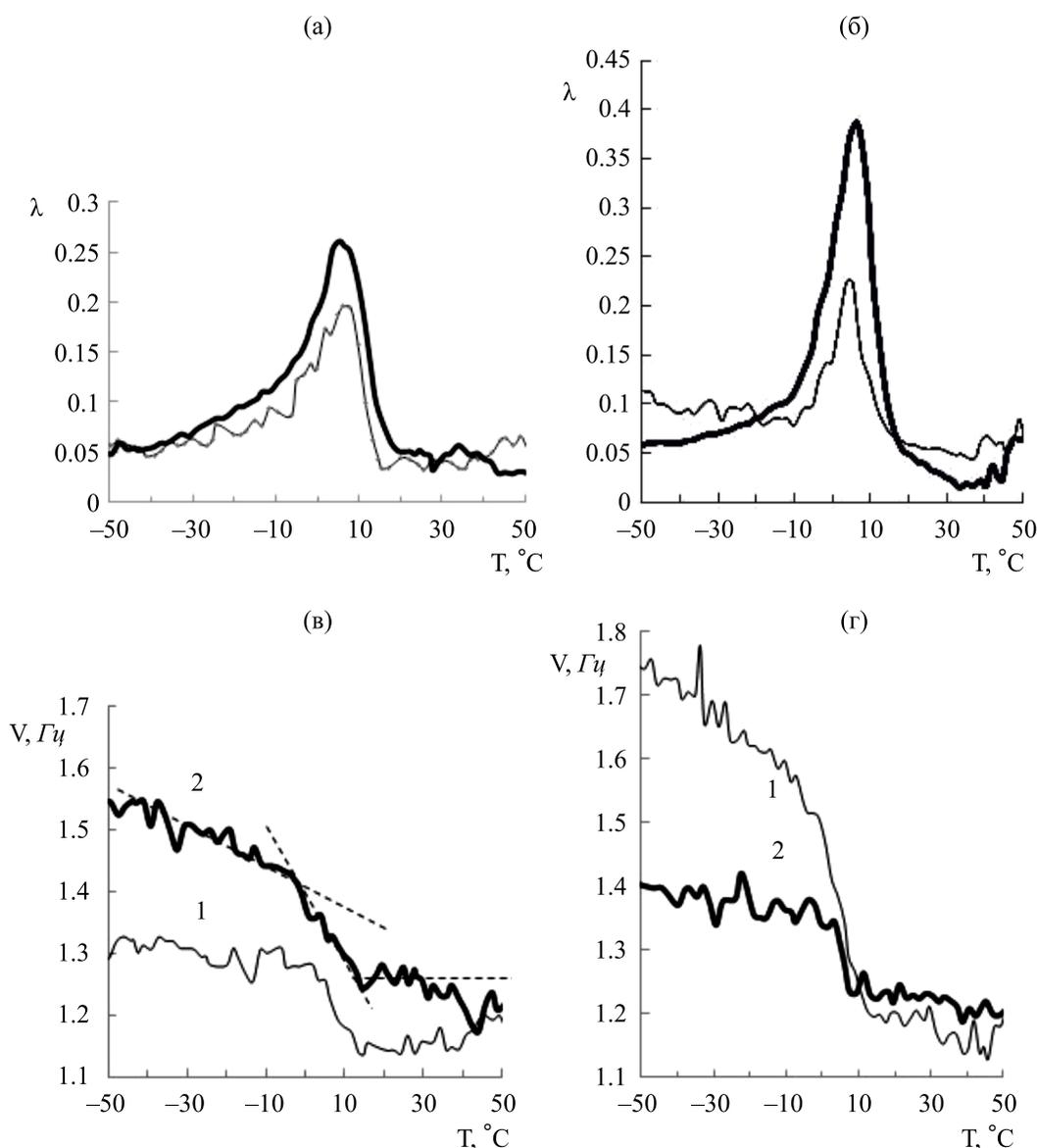


Рис. 4. Эффект фталоцианината на интенсивность α -релаксации λ (а, б) и частоту колебательного процесса ν (в, г) для свободных пленок А (а, в) и М (б, г): кривые 1 – с модификатором; кривые 2 – без него.

групп и окисно-гидроокисных групп поверхности меди, высокое содержание которых было показано с привлечением метода РФЭС в работе [31].

Повышение упругости (снижению неупругости) полимеров, локализованных на медной подложке, подтверждается снижением величины отрезков на температурной зависимости частоты колебательного процесса, отсекаемых касательными к температурной зависимости (v , γ).

На рис. 6 представлена интенсивность диссипативных процессов α -релаксации (λ) и частота колебательного процесса (v) в латексных полимерах А и М, локализованных на медной подложке, до и после их модификации фталоцианином.

В отличие от эффекта фталоцианината на диссипативные процессы в свободных полимерных пленках, который проявляется в росте подвижности макроцепей в результате нарушения их релаксационной структуры (рис. 4), в модифицированных покрытиях наблюдается снижение интенсивности α -релаксации (наибольшее в случае более гидрофильного полимера М) по сравнению с немодифицированным покрытием. Особая картина протекания диссипативных процессов в полимере М скорее всего объясняется его высокой гидрофильностью, а также локализацией карбоксильных групп на поверхности меди.

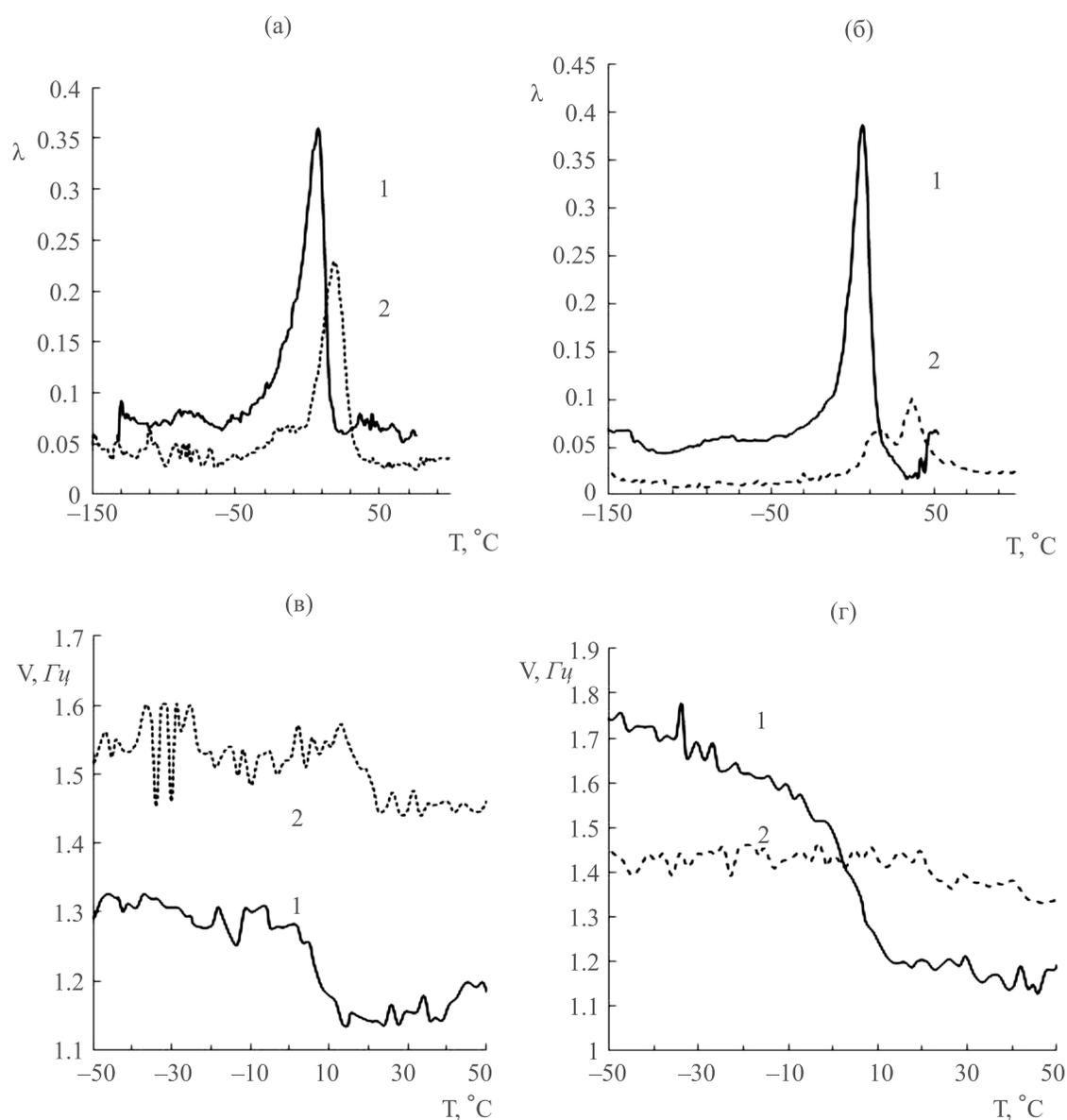


Рис. 5. Эффект подложки на интенсивность α -релаксации λ (а, б) и частоту колебательного процесса v (в, г) для пленок (кривые 1) и покрытий (кривые 2) полимеров АКР (а, в) и МБМ (б, г) в отсутствие фталоцианината.

Анализ температурного положения максимума интенсивности α -релаксации на рис. 6 указывает на рост температуры стеклования в модифицированном полимере (в большей степени в случае полимера М). Это соответствует снижению неупругости в модифицированной полимерной системе при ее локализации на металлической поверхности.

Вклад частоты затухающего колебательного процесса (ν) в медной подложке не учитывается в виду его более низких значений по сравнению с наблюдаемыми процессами в исследованных полимерных композициях (рис. 5д).

Учитывая эффект подложки на диссипативные процессы в немодифицированных латексных пленках и покрытиях, представленный

на рис. 5, полагаем, что адгезия полимеров к медной подложке при модификации полимера медь-содержащим фталоцианинатом возрастает, как не парадоксально, также в результате нарушения релаксационной структуры, которое может облегчать контакт активных групп полимера и подложки.

Таким образом, из полученных данных следует, что эффект тетранатриевой соли медь-(II)-фталоцианина тетрасульфониевой кислоты, вводимой в композицию на стадии ее приготовления, на физико-химические и физико-механические свойства готовых свободных латексных пленок и покрытий на металлической подложке существенно отличается.

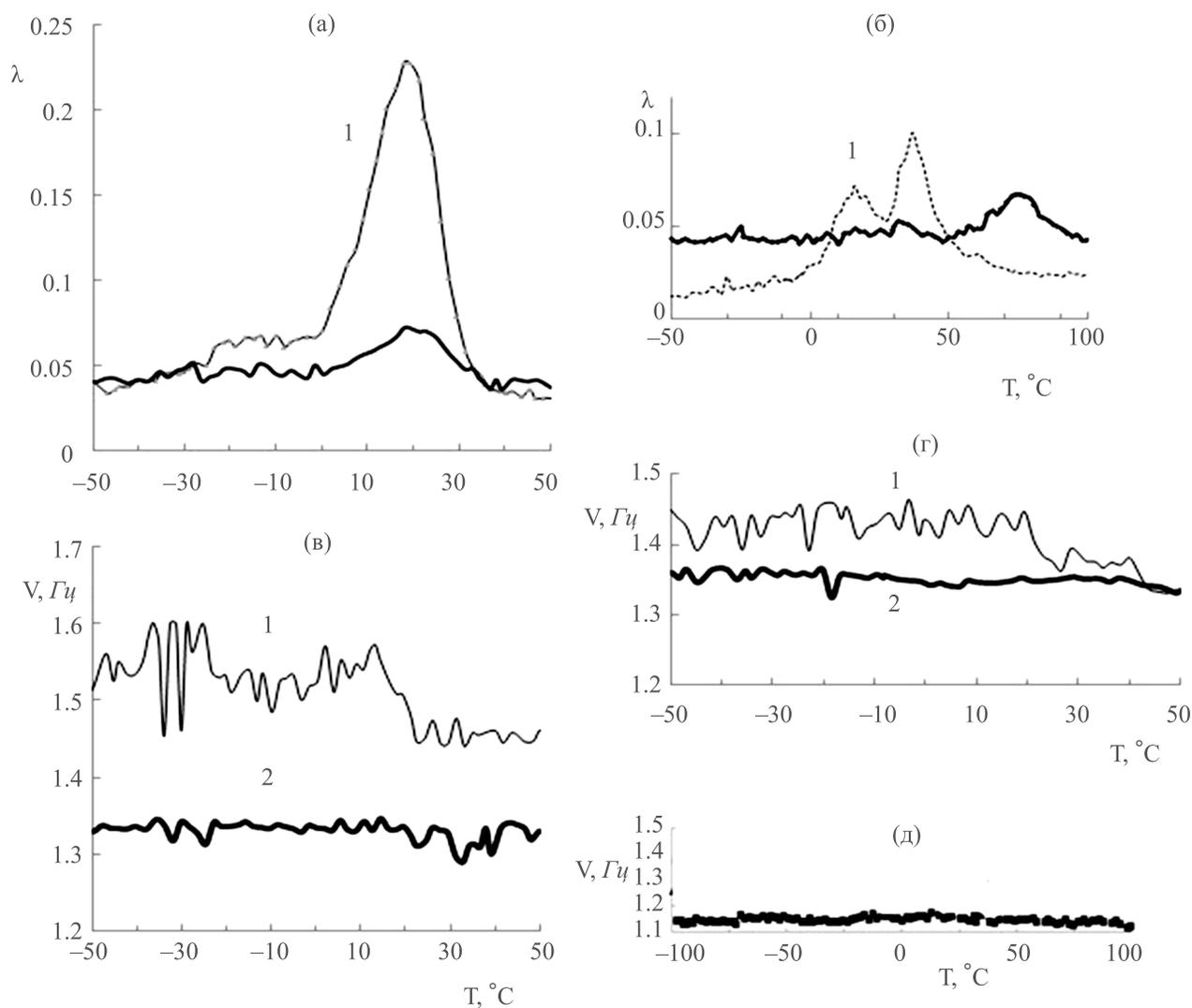


Рис. 6. Эффект фталоцианината на интенсивность α -релаксации λ (а, б) и частоту колебательного процесса ν (в, г) для покрытий А (а, в) и М (б, г): кривые 1 — с фталоцианинатом; кривые 2 — без него. (д) Частота затухающего колебательного процесса в медной подложке.

Установлено, что интенсивность диссипативных процессов в области температуры стеклования латексных пленок возрастает при модификации фталоцианинатом, свидетельствуя о нарушении релаксационной структуры, с одной стороны, и с другой, росте ее подвижности. При этом происходит снижение частоты затухающего колебательного процесса в этой температурной области, указывая на снижение неупругости (высокоэластичности) модифицированного полимера.

С привлечением метода АСМ показано, что при пленкообразовании из водно-полимерных дисперсий с комнатной температурой стеклования полимера структура пленок характеризуется гексагональной упаковкой латексных частиц.

Методом Раман спектроскопии удалось уловить взаимодействие фталоцианината с исследованными карбоксилированными сополимерами стирол-алкил(мет)акрилатов и алкил(мет)акрилатов, что может свидетельствовать о возможности его локализации на поверхности латексных частиц в межчастичных областях, наличие которых подтверждается не только топографией пленок и покрытий, но и термогравиметрическими данными.

Эффект фталоцианината на физико-химические и физико-механические свойства полиакрилатных покрытий на медной подложке проявляется отлично от свободных пленок.

Интенсивность диссипативных процессов α -релаксации в полимерном покрытии снижается при его модификации в отличие от пленок, что является следствием адгезии карбоксилированного полимера к подложке в результате взаимодействия с окисно/гидроокисными группами поверхности меди. Высказано предположение, что нарушение релаксационной структуры полимера и увеличение его неупругости в присутствии модификатора может облегчать адгезионное взаимодействие полимера с металлической поверхностью.

В случае покрытий, также как и пленок, обнаружено снижение частоты затухающего колебательного процесса в области температуры стеклования, что указывает на снижение неупругости (высокоэластичности) модифицированного полимера.

Из сопоставления диссипативных процессов, протекающих в пленках и покрытиях, следует, что модификация фталоцианинатом сопровождается ростом температуры стеклования, то есть имеет место рост упругости полимера, локализованного на поверхности металла.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность научным сотрудникам Института И.В. Сенчихину и М.Р. Киселеву за проведение термогравиметрических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов А.В., Толмачев И.А., Васильев В.К. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 11. С. 14.
2. Андруцкая О.М. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 12. С. 34.
3. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980, 296 с.
4. Еркова Л.Н., О.С. Чечик. Латексы. Л.: Химия, 1983, 224 с. Да
5. Darwent J.R., Duglas P., Harriman A. // *Coor. Chem. Rev.* 1982. V. 44. P. 83.
6. Ogunside A., Chen J.-Y., Nyokong T. // *New J. Chem.* 2004. V. 28. P. 822.
7. Ogunside A., Nyokong T. // *J.Photochem. Photobiol. A.* 2005. P. 173.
8. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Плачев Ю.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012. Т. 48. № 6. С. 535.
9. Ванников А.В., Горбунова Ю.Г., Гришина А.Д., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2013. Т. 49. № 1. С. 62.
10. Цивадзе А.Ю., Носикова Л.А., Кудряшова З.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012. Т. 48. № 2. С. 115.
11. Баулин В.Е., Овсянникова Е.В., Калашикова И.П., Гирина Г.П., Андреев В.Н., Алпатов Н.М., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2013. Т. 49. № 1. С. 47.
12. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46. № 4. С. 398.
13. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Золотаревский В.И., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2011. Т. 47. № 5. С. 468.
14. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ширяев А.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита от коррозии.* 2013. Т. 49. № 3. С. 280.
15. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Материаловедение.* 2012. № 10. С.15.
16. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Высокомолек.соед. Сер. А.* 2013. Т. 55. № 12. С. 1427.
17. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2014. Т. 50. № 5. С. 519.

18. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 392.
19. Howe L., Zhang J.Z. // J.Phys.Chem.A. 1997. V.101. № 8. P.3207.
20. Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R. // J. Med. Chem. 2005. V. 48, P. 1033.
21. Г. М. Бартнев, В. А. Ломовской, Н. Ю. Ломовская // Высокомогл. соед. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
22. А.А. Тагер. Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир, 2007, 545 с.; А.А. Валишин, А.А. Горшков, В.А. Ломовской // Известия РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299.
23. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 1093.
24. Aslamazova T. R., Kotenev V. A., Tsivadze A. Yu. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2023. V. 59. № 6. P. 1230.
25. J. Aggregates // Ed. by N. Kobayashi. Singapore: World Scientific, 1996.
26. N.B. McKeown N.B., Phthalocyanine Materials-Synthesis, Structure and Function, ambridge University Press, Cambridge, 1998.
27. Асламазова Т. Р., Котенев В. А., Золотаревский В. И., Цивадзе А. Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 468–473.
28. Wojdyr M. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 1126.
29. Aroca R., Martin F. //Journal of Raman spectroscopy. 1986. V. 17, 243–24–1.
30. Boyle E. S., Neff-Mallon N. A., Handali J. D., and Wright J. C. // dx.doi.org/10.1021/jp5018554 // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 3112.
31. Aslamazova T.R., Grafov O.Yu., Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 6. P. 1141.