
НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК СТИРОЛ-АЛКИЛ(МЕТ)
АКРИЛОВЫХ ЛАТЕКСНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ФТАЛОЦИАНИНОВОГО МОДИФИКАТОРА И СВОЙСТВ ЧАСТИЦ
ЛАТЕКСОВ**

© 2024 г. Т. Р. Асламазова^{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 15.10.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Методом динамической механической релаксационной спектроскопии исследованы физико-механические свойства пленкообразующих стирол-алкил(мет)акриловых латексных сополимеров в зависимости от свойств частиц латексов. Установлен рост интенсивности релаксационной подвижности макроцепей латексного полимера с уменьшением размера частиц и гидрофобности их поверхности, что сопровождается снижением температуры стеклования полимера, соответствующей максимуму интенсивности α -релаксации. При модификации латексного полимера водорастворимым фталоцианином обнаружено увеличение температуры стеклования и интенсивности максимума α -релаксации в результате нарушения релаксационной однородности полимерного материала при локализации модификатора на поверхности латексных частиц в межчастичных областях пленок. Локализация фталоцианина на полимерной поверхности подтверждается данными флуоресцентной спектроскопии, свидетельствующими о появлении флуоресценции в модифицированном полимере и ее отсутствие у самого модификатора.

Ключевые слова: водорастворимый фталоцианин, акриловые эластомеры, межчастичные области пленок, интенсивность α -релаксации, частота колебательного процесса, флуоресценция, упругость/эластичность

DOI: 10.31857/S0044185624060059, EDN: MQAPAA

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений исследований по улучшению свойств латексного полимера является направленное регулирование внутренней структуры коллоидных частиц латекса без изменения или с незначительным изменением его состава, а также установление связи между структурой частиц и свойствами латексов и их полимеров.

Морфология и структура полимерных частиц (50–500 нм) формируется в процессе латексной полимеризации, когда образующиеся

макромолекулы подвижны ввиду наличия в них мономера, концентрация которого определяется условиями термодинамического равновесия, и содержанием мономера в реакционной системе. Граница раздела фаз, на которой образуются макромолекулы в частицах, и далее сами частицы, является важным фактором для конформации полимерных молекул, их упаковки и топографического распределения под влиянием сил, действующих на этой границе (дисперсионных, полярных, химических).

Латексная полимеризация начинается с зарождения полимерно-мономерных частиц

(ПМЧ) в водной фазе. Зонами их зарождения могут быть мицеллы эмульгатора [1]; молекулярный раствор мономера в воде [2, 3]; микрокапли мономера [4]. Это зависит от молекулярной растворимости мономера, ее соотношения с коллоидной растворимостью в мицеллах эмульгатора, типа эмульгатора и инициатора, интенсивности гидродинамического воздействия на реакционную систему. По мере роста ПМЧ в зависимости от природы мономера, рецептуры и способа проведения процесса, в них могут происходить различные физико-химические изменения в ориентации макромолекул, разделение и обращение фаз, образование между ними переходных слоев, флоктуация первых частиц, гетерофлоктуация, коалесценция. В результате таких изменений имеет место формирование структуры частиц конечного латекса.

Эти вопросы особенно актуальны в случае алкил(мет)акриловых мономеров, которые характеризуются растворимостью в водной фазе, что определяет зарождение полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) в водной фазе и механизм процесса полимеризации в зависимости от ее величины.

Структура полимера определяется реакционной способностью выбранных мономеров и их относительной растворимостью в воде [5, 6]. Обычно метод эмульсионной полимеризации приводит к образованию статистического сополимера. Однако, используя своеобразие процесса образования макромолекул в латексных системах, можно регулировать структуру полимера и морфологию частиц и, таким образом, влиять на свойства латексных пленок, не изменяя состава исходных компонентов. Этого можно достичь варьированием последовательности введения в реакцию мономеров или их сочетаний, одной из которых является полимеризация мономеров на уже сформированных частицах затравочного латекса, так называемый затравочный метод эмульсионной полимеризации [5, 6].

Повышенный интерес к алкил(мет)акриловым латексам вызван их пленкообразующими свойствами. Для получения латексов используются композиции, состоящие из нескольких мономеров. Состав композиций определяет физико-химические, адгезионные, эксплуатационные, декоративные свойства латексных полимеров.

Эффект мономерного состава латексного полимера определяет температуру его пленкообразования и размер формирующихся латексных частиц в процессе их формирования. Акриловые мономеры широко используются при синтезе

пленкообразующих полимерных материалов благодаря низким температурам их пленкообразования.

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

Формирование первичных частиц дисперсии зависит от гидрофильно-гидрофобных свойств мономера/полимера (их водорастворимости). Так, растворимость одного из распространенных акриловых мономеров (метилметакрилата) составляет 1,5%, а такие акрилаты, как мет/акриловые кислоты, полностью растворяются в теплой воде.

Концентрация инициатора и поверхностно-активных веществ, используемых в процессе полимеризации, определяет размер частиц и устойчивость образующихся полимерных латексных частиц.

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

В настоящей работе проводилось исследование структуры свободных стирол-алкил(мет)акриловых латексных сополимерных пленок с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС), в основе которого лежит анализ релаксационной структуры полимера. Исследовано влияние размера частиц латекса, коррелирующего с растворимостью мономеров в водной фазе (гидрофильно-гидрофобными свойствами мономеров/полимеров), на интенсивность диссипативных процессов, протекающих в полимерах в области температур от -150 до $+50^{\circ}\text{C}$, а также влияние этих параметров на температурную зависимость частоты затухающего колебательного процесса в полимерах с целью выяснения их упругих, высокоэластичных свойств.

В прикладном отношении для придания латексному полимеру тех или иных специфических свойств его модифицируют с целью создания полимерной композиции с требуемыми свойствами.

Полимерные композиции с высокополярными модификаторами представляют интерес с позиции создания новых функциональных материалов, сочетающих свойства полимерной матрицы и модификатора. В частности, фталоцианины/фталоцианинаты могут быть использованы в опто- и электронной промышленности для создания новых функционализированных поверхностных слоев и пленок и др. [11–12].

Модификация латексных акрилатных полимеров ионным карбоксилированным фталоцианином часто сопровождается образованием слабо упорядоченных очаговых кристаллических включений различной морфологии и структуры [12], что в ряде случаев понижает функциональные свойства формируемых композитов. Вместе с тем, в работах [13–14] показана возможность модификации латексных акрилатных полимеров ионным карбоксилированным фталоцианином без образования очаговых кристаллических включений. При этом модифицированная полимерная пленка проявляет люминесцентные свойства.

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 [13, 15, 16].

Согласно данным оптической микроскопии и Раман 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 [13].

С привлечением атомно-силовой микроскопии (АСМ) была изучена наноморфология поверхности пленок, модифицированных ионным карбоксилированным модификатором [17, 18]. 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.

В случае полимера с более высокой температурой пленкообразования вплоть до комнатных температур обнаружена потеря гладкости поверхности, топографическая картина которой

свидетельствует о гексагональной упаковке латексных частиц и распределении модификатора в межчастичных областях пленки.

В работах [15, 16] изучен эффект ионного карбоксилированного фталоцианина на диссипативные процессы в латексных алкил(мет)акрилатных сополимерах с температурой стеклования 5 и 8°C, который проявляется в увеличении подвижности релаксационной структуры и росте упругости полимера.

В настоящей работе с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии изучено влияние водорастворимого фталоцианината (тетранатриевой соли медь (II) – фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты) на релаксационную структуру стирол-алкил(мет)акриловых сополимеров с учетом полимеризационных особенностей их формирования. Фталоцианинат вводился в систему на стадии приготовления полимерной композиции. Изучена температурная зависимость частоты затухающего колебательного процесса в области температуры стеклования немодифицированного и модифицированного полимеров с учетом взаимодействия полимер-фталоцианинат с целью выяснения влияния размера и гидрофобности поверхности свободных латексных частиц, а также роли модификатора на высокоэластичные свойства полимера.

С привлечением метода флуоресцентной спектроскопии и учетом спектральных данных Раман спектроскопии проводится анализ взаимодействия полимеров с фталоцианинатовым модификатором и его распределении в межчастичных областях полимерных пленок, на основании которого дается объяснение особенностей протекающих диссипативных процессов в его присутствии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве латексных пленкообразователей использовали карбоксилсодержащие латексные сополимеры стирола с алкил(мет)акрилатами (в том числе, метилметакрилат, бутилакрилат, метакриловая кислота) с температурой стеклования 5, 5 и 15°C, далее именуемые как полимер (A1₅, A2₅, A3₁₅) соответственно. Наименование исследуемых полимеров содержит информацию о их температуре стеклования.

В качестве водорастворимого фталоцианината использовали тетранатриевую соль медь (II)-фталоцианин-тетрасульфониевой кислоты с концентрацией 0.1 ммоль/л, водорастворимость которой обусловлена наличием сульфатированных концевых групп.

Свободные латексные пленки готовили отливом латексов на тефлоновой подложке и высушиванием образцов 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 [19–21].

Для выяснения особенностей протекания диссипативных процессов в данном полимере, не модифицированном и модифицированном фталоцианинатовым, исследовались спектры внутреннего трения $\lambda = f(T, ^\circ\text{C})$ в интервале температур от -150°C до $+50^\circ\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте $\nu \approx 1$ Гц.

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

Электронные спектры поглощения были получены на спектрофотометре Jasco V-770 в диапазоне 250–900 нм в прямоугольных кварцевых кюветах Hellma QS с оптическим путем 10 мм при комнатной температуре.

Спектры флуоресценции были получены на спектрофлуориметре Jasco FP-8300 в прямоугольных кварцевых кюветах Hellma QS с оптическим путем 10 мм при комнатной температуре. Для возбуждения флуоресценции образцов использовалась длина волны 625 нм, ширина щелей возбуждения и эмиссии составляла 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены физико-химические свойства исследованных латексов и полимеров на их основе.

С целью выяснения влияния полимеризационных особенностей для полимерных латексов, представленных в табл. 1, на структуру латексных полимерных пленок и ее изменения в присутствии водорастворимого фталоцианинатового модификатора был привлечен метод ДМРС, в основе которого лежит возможность анализа высокоэластичности и релаксационного поведения полимера [19–21].

Таблица 1. Физико-химические свойства латексных полимеров

| Латекс | Размер частиц, нм | Суммарная растворимость мономеров в воде*, % | Температура стеклования, $^\circ\text{C}$ |
|------------------|-------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| A1 ₅ | 50 | 0.56 | 5 |
| A2 ₅ | 100 | 0.56 | 5 |
| A3 ₁₆ | 100–150 | 0.47 | 15 |

* Расчет проведен с учетом сомономерного состава латексов и индивидуальной растворимости мономеров [5, 6].

Метод ДМРС основан на том, что особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно различающихся подвижностью [19, 20]. 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. 1 (а, б) представлены температурные зависимости спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого во всех трех исследованных высокоэластичных сополимерах.

Полученные экспериментальные зависимости показывают, что в интервале температур от -150° до $+50^\circ\text{C}$ присутствует несколько локальных диссипативных процессов, расположенных в разных температурных интервалах и имеющих различную интенсивность λ_{imax} , наиболее четко выраженных в случае менее эластичного полимера A3₁₆.

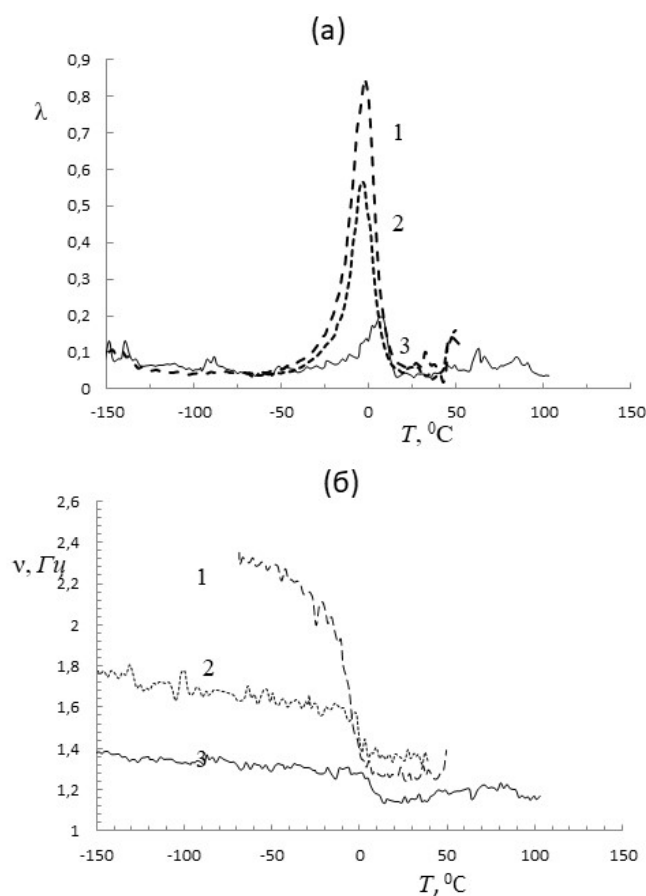


Рис. 1. Температурные зависимости спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого в высокоэластичных сополимерах: 1 – A_{15} , 2 – A_{25} , 3 – A_{35} .

В случае полимеров A_{15} и A_{25} диссипативных процессов при отрицательных температурах практически не обнаружено из-за их высокой эластичности.

Два низкотемпературных процесса в полимере A_{35} имеют слабую интенсивность потерь μ_c -процесса и μ_{LDA} -процесса (рис. 1а) и проявляются в температурных областях от -140° до -130°C и -100° до -80°C соответственно.

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на спектре $\lambda = f(T)$ крайне слабовыраженного диссипативного μ_h -процесса в интервале температур от -80° до -50°C , возникновение которого может быть связано с наличием в структуре полимера определенного количества связанной молекулярной воды [22–25].

Наличие воды в структуре различных полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также

исследованиями ИК-спектров воды при нормальном давлении [23, 24]. Не останавливаясь подробно на этом вопросе, можно отметить, что исследование возможных кластерных форм воды показало ее наличие при температуре ниже 273K в структуре полимера в виде нескольких форм: гексагональной кристаллической формы J_h ; кубической кристаллической формы J_c и аморфной или стеклообразной фазы J_{LDA} .

Для всех трех локальных диссипативных процессов характерен положительный дефект модуля, т.е. $\Delta G_{J_c} > 0$; $\Delta G_{J_h} > 0$; $\Delta G_{J_{LDA}} > 0$ [25], что определяет механизм диссипативных потерь как фазовый, связанный с определенными кристаллическими структурно-кинетическими подсистемами, подвижность элементов которых и определяет появление пика потерь на спектре внутреннего трения.

Сопоставление максимумов интенсивности диссипативных процессов в области температуры стеклования во всех трех полимерах показывает ее увеличение с уменьшением размера латексных частиц и гидрофобности полимера, что может указывать на рост подвижности макроцепей с увеличением высокоэластичности полимера. Значение λ_{\max} снижается в ряду A_{15} , A_{25} , A_{35} от 0.85; 0.55; до 0.22 соответственно. При этом ощутимый сдвиг температуры, соответствующей максимуму интенсивности процессов, наблюдается лишь для полимера A_{101} . Температура составляет -2.6 ; -2.75 ; 2.61°C для A_{15} , A_{25} , A_{35} соответственно.

Следует отметить тот факт, что при близких гидрофильно-гидрофобных свойствах полимеров A_{15} и A_{25} наблюдается ощутимое различие в максимуме интенсивности диссипативных процессов, что можно связать исключительно с размером латексных частиц.

Сопоставление максимума интенсивности диссипативных процессов в полимерах A_{25} и A_{35} , которые характеризуются близким размером частиц, показывает определяющую роль гидрофильно-гидрофобных свойств в его проявлении.

Самый высокотемпературный диссипативный процесс проявляется при температурах от $+45^\circ$ до $+55^\circ\text{C}$, природа которого пока остается недостаточно ясной.

Спад кривых температурно-частотных зависимостей характеризует дефект модуля упругости полимера и может быть оценен отрезком, отсекаемым касательными к кривой. Дефект модуля дает представление о упругих свойствах

полимера: чем он выше, тем меньше упругость полимерного материала [15, 16, 26, 27].

Дефект модуля рассчитывается по соотношению $(\nu_2 - \nu_1) / (T_2 - T_1) = \Delta G$, где ν_2 и ν_1 – частота колебательного процесса при соответствующих температурах T_2 и T_1 , при которых имеет место пересечение касательных в области температуры стеклования.

Основываясь на данных рис. 1 б для свободных латексных сополимеров $A1_5$, $A2_5$ и $A3_{15}$, рассчитанный дефект модуля составляет ΔG 0.035, 0.028 и 0.015 соответственно. Отсюда следует, что с ростом гидрофобности полимера и размера латексных частиц, что является следствием первого, его упругость возрастает.

Дальнейшее исследование структуры латексного полимера продолжено на примере его модификации водорастворимым фталоцианинатом.

На рис. 2 (а, б) представлены температурные зависимости спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого в немодифицированном и модифицированном высокоэластичном сополимере $A1_5$ и $A3_{15}$. Аналогичные зависимости получены для полимера $A2_5$.

Видно (рис. 2 а), что релаксационная подвижность высокоэластичного латексного полимера $A1_5$ (λ_{\max}) увеличивается от 0.57 до 0.85 при введении водорастворимого фталоцианината. При этом температура, соответствующая максимуму α -релаксации, практически не изменяется.

Анализ эффекта модификатора на неупругие свойства полимера основывается на рассмотрении изменения частоты колебательного процесса в области температуры стеклования.

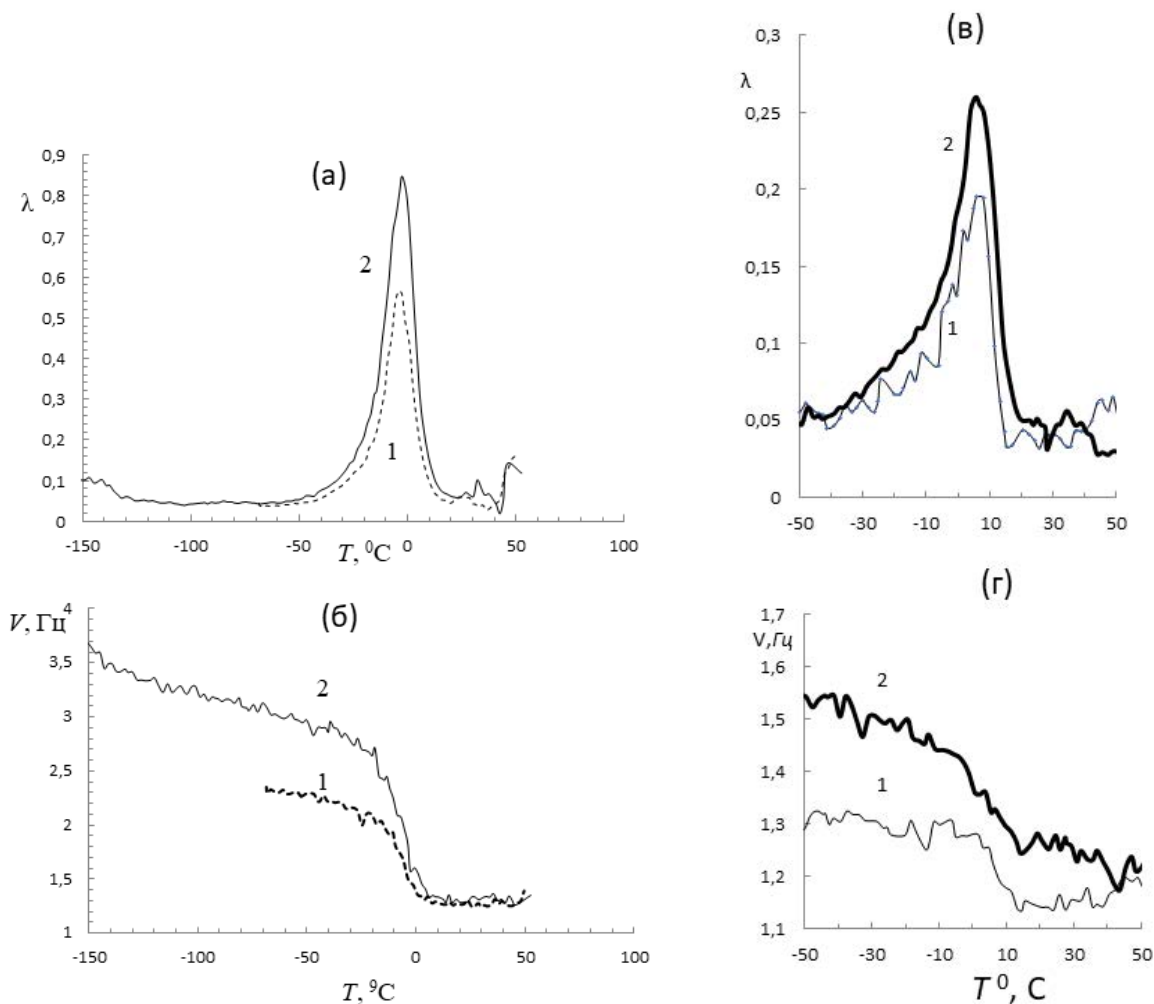


Рис. 2. Диссипативные процессы и частота колебаний в пленках $A1_5$ (а, б) и $A3_{15}$ (в, г): кривые 1 – без модификатора; кривые 2 – с модификатором.

На рис. 2 б видно, что спад частоты затухающего колебательного процесса ν , возбуждаемого в модифицированном полимере (кривая 2) гораздо больше, чем в немодифицированном полимере (кривая 1), и указывает на увеличение его неупругости при модификации.

В случае латексного полимера $A_{3_{15}}$ обнаружено, что релаксационная подвижность увеличивается при введении фталоцианината от 0.19 до 0.25. при этом температура, соответствующая максимуму α -релаксации, также практически не изменяется и составляет $6,0^\circ$ и $5,5^\circ\text{C}$ соответственно.

Температура, при которой обнаруживается максимальное значение интенсивности α -релаксации, соответствует температуре стеклования полимера. Она практически не меняется, незначительно снижаясь от 6° до $5,5^\circ\text{C}$, что указывает на незначительный рост неупругости модифицированного полимера $A_{3_{15}}$.

Основываясь на данных о влиянии модификатора на частоту колебательного процесса на рис. 1 (б), удастся сопоставить механические свойства полимера до и после его модификации фталоцианинатом согласно работам [19–21]. Анализ эффекта модификатора на неупругие свойства полимера основывается на рассмотрении изменения частоты колебательного процесса в области температуры стеклования. Как видно из рис., он характеризуется резким спадом частоты колебательного процесса, что подтверждает релаксационный

механизм диссипативного процесса внутреннего трения в полимере.

На рис. 3 представлено сопоставление температурных зависимостей спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого в модифицированных полимерах A_{1_5} и $A_{3_{15}}$.

Принимая во внимание эффект увеличения подвижности макроцепей модифицированных сополимеров A_{1_5} и $A_{3_{15}}$ по сравнению с немодифицированными полимерами, можно отметить, что релаксационная подвижность макроцепей полимера A_{1_5} , модифицированных фталоцианинатом, гораздо выше, чем сополимера $A_{3_{16}}$.

Основываясь на данных рис. 3 б, эластичность этих полимеров характеризовали с учетом значения дефекта модуля ΔG , который рассчитывается по приведенному выше соотношению $(\nu_2 - \nu_1)/(T_2 - T_1)$. Дефект модуля, характеризующий упругость и соответственно эластичность полимера, для модифицированных полимеров A_{1_5} и $A_{3_{16}}$ составляет 0.15 и 0.03 соответственно, подтверждая большую упругость последнего.

Сравнивая значения дефекта модуля для немодифицированных A_{1_5} и $A_{3_{15}}$ (ΔG 0.035 и 0.015) и модифицированных A_{1_5} и $A_{3_{15}}$ (ΔG 0.15 и 0.03), можно прийти к заключению, что более высокое значение последних указывает на увеличение неупругости обоих полимеров при их модификации.

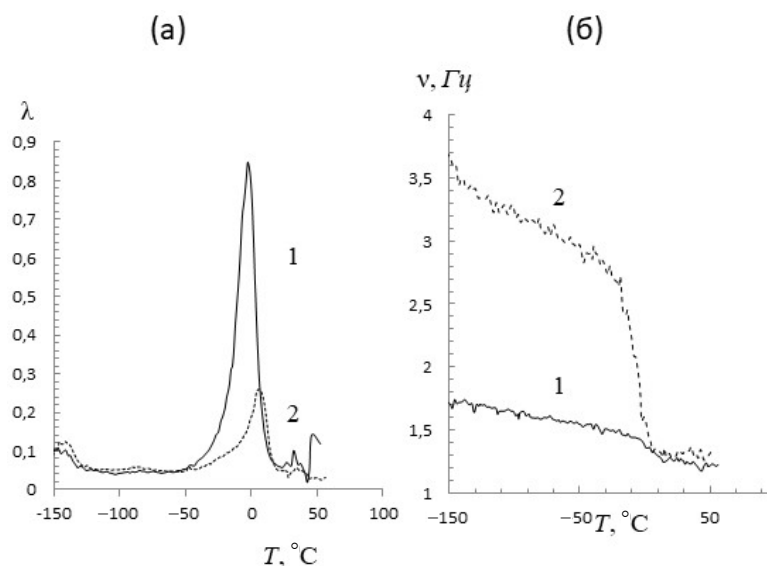


Рис. 3. Температурные зависимости спектров внутреннего трения λ (а) и частоты затухающего колебательного процесса ν (б), возбуждаемого в модифицированных полимерах A_{1_5} (кривая 1) и $A_{3_{15}}$ (кривая 2).

Для объяснения увеличения релаксационной подвижности макроцепей полимера в присутствии водорастворимого медь-содержащего фталоцианината в работе [28] с привлечением Раман спектроскопии были получены и проанализированы электронные спектры поглощения модифицированных и немодифицированных стирол/алкил(мет)акриловых латексных сополимеров и модификатора в области от 400 до 1500 нм. С помощью программы математического разложения контура КР-спектров в программе Fityk software [29] установлено смещение полос, как полимера, так и фталоцианината. На основании этого сделан вывод об их взаимодействии при локализации модификатора на поверхности частиц в межчастичных областях полимерной пленки.

В случае наиболее выраженных случаев смещения сдвиг составляет примерно 2 см^{-1} . Сопоставление данных указывает на смещение полос $\sim 2\text{ см}^{-1}$ как для фталоцианината, так и исследованных полимерных пленок в ту или иную сторону.

Основываясь на интерпретации полос КР-спектра водорастворимого медь-содержащего фталоцианината, проведенной в работе [28], можно заключить, что в случае пленки модифицированного полимера A_{315} , содержащего в своей структуре бензольные кольца модификатора и полимера, 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 C–N связей ($1198,2$ и $1296,0\text{ см}^{-1}$).

В случае пленки модифицированного алкил(мет)акрилового полимера, 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 $1216,0\text{ см}^{-1}$, как и в случае A_{315} , что может указывать на взаимодействие функциональных групп другого типа.

Такая же интерпретация спектров водорастворимого медь-содержащего фталоцианината была дана в работах [29–31], учет которой 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.

Для подтверждения взаимодействия полимер-фталоцианинат были проведены спектроскопические исследования.

В работах [32, 33] показано, что на электронных спектрах поглощения водорастворимых карбоксилированного фталоцианина и медь-содержащего фталоцианината в видимой области проявляется характерная полоса поглощения при 616 нм , которая показывает возможность образования Н-агрегатов. Установлено также, что фталоцианины проявляют эксимерную флуоресценцию в области от 300 до 600 нм [34–36].

В работе [33] при сопоставлении обоих модификаторов отмечается более сложная химическая структура фталоцианината, содержащего шестнадцать различных функциональных групп (натрий-карбоксилатные и гидроксильные группы, соотношение которых зависит от pH водной среды [33]), по сравнению карбоксилированным фталоцианином. В отличие от фталоцианина положение карбоксильных групп в бензольных кольцах фталоцианината 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 .

На рис. 4(а) приведены электронные спектры поглощения фталоцианината, характер которых соответствует данным работ [32, 33].

На спектрах фталоцианината и модифицированных полимеров A_{15} и A_{25} обнаруживается область максимальной абсорбции при максимуме 610 нм , при которой далее проведено исследование флуоресценции модификатора и модифицированных полимеров.

На рис. 4 (б) представлены спектры флуоресценции фталоцианината и модифицированных им полимеров A_{15} и A_{25} .

Из рис. 4 следует, что фталоцианинат практически не проявляет флуоресценцию, тогда как на спектрах модифицированных им полимеров четко обнаруживается пик флуоресценции в области 690 нм . Флуоресценция модифицированных полимерных пленок свидетельствует о том, что при локализации модификатора в межчастичных областях именно взаимодействие с поверхностью латексных частиц вызывает изменение структуры фталоцианината, активируя его эмиссионные свойства.

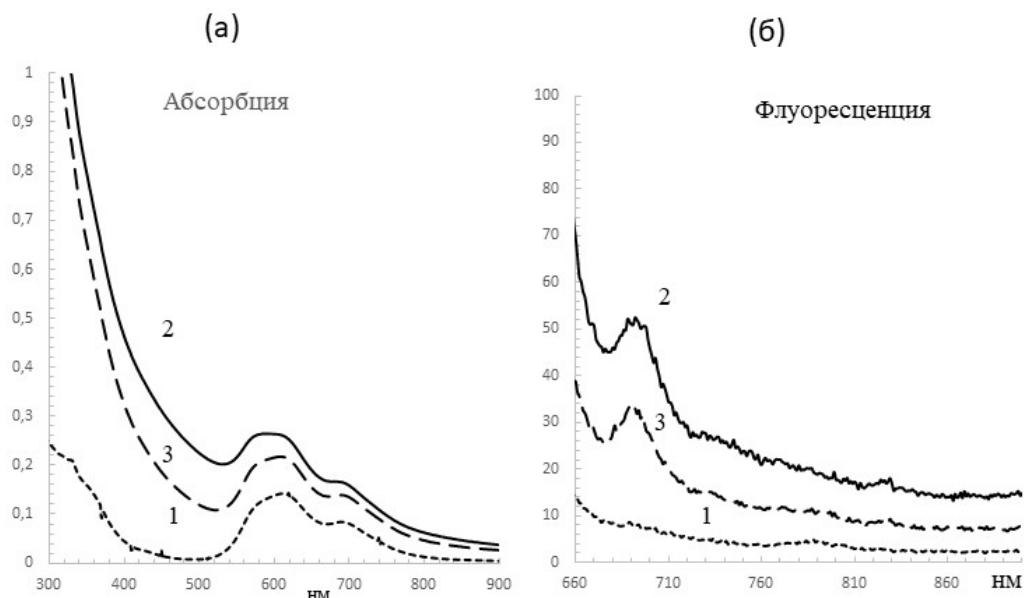


Рис. 4. Спектры абсорбции (а) и флуоресценции (б): фталоцианина (1) и модифицированных полимеров Al_5 (2) и $A2_5$ (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая природа алкил(мет)акриловых мономеров определяет особенности латексной полимеризации и физико-химические свойства пленкообразующих латексных сополимеров, в том числе размер образующихся частиц и гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности полимерных частиц, что в свою очередь влияет на процесс пленкообразования в таких системах.

Своеобразие процесса образования пленок из латексных систем с температурой стеклования ниже комнатной регулирует их структуру и морфологию и, таким образом, обуславливает физико-механические и физико-химические свойства.

Влияние размера латексных частиц и гидрофильно-гидрофобных свойств их поверхности на структуру и морфологию полимерных пленок изучено с привлечением метода динамической механической релаксационной спектроскопии. На основании анализа интенсивности диссипативных потерь и частоты упругих колебаний проведено исследование релаксационной однородности полимерного материала.

Подтверждено увеличение интенсивности релаксационной подвижности макроцепей полимера с уменьшением размера соответствующих ему латексных частиц и гидрофобности их поверхности. С ростом размера частиц

и гидрофобности поверхности возрастает температура стеклования полимера.

При модификации полимерных пленок водорастворимым фталоцианинатов обнаружен рост интенсивности α -релаксации и сдвиг максимального значения температуры стеклования полимера в положительную область. При этом повышение дефекта модуля в модифицированном полимере по сравнению с немодифицированным полимером указывает на рост его неупругости при модификации.

Рост интенсивности диссипативных процессов в присутствии модификатора объясняется нарушением релаксационной структуры полимера. Это подтверждается спектральными данными, полученными с привлечением методов Раман спектроскопии и флуоресцентной спектроскопии. С использованием последней показано отсутствие флуоресценции свободного фталоцианината и ее проявление в модифицированном полимере, свидетельствующее взаимодействии его поверхности с модификатором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harkins W.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 5222.
2. Alexander A.E. // J. Oil. Col. Chem. Assoc. 1966. V. 49. P.187.
3. Fitch R.H., Tsai Ch.-N. // J. Pol. Sci. 1970. Pt. B. V. 8. № 10. P. 703.

4. Ugelstad J. // *Macromol. Chem.* 1978. V. 179. P. 815.
5. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности/ Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. М.: Химия. 1976. 239 с.
6. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М.: Химия. 1980. 296 с.
7. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2009. № 6. С. 39.
8. Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К. и др. // *Российские нанотехнологии*. 2009. Т. 4. № 7–8. С. 102.
9. Бондаренко С.А., Бондаренко Е.А., Каргин Н.И. и др. // *Изв. ВУЗов. Сев.-Кав. Регион. Сер.: Естеств. Науки*. 2009. № 1. С. 38.
10. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // *Вестник РА Н*. 2009. Т. 79. № 1. С. 3.
11. Лобковский В. П. // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2011. № 5. С. 44.
12. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Tsivadze A.Y. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2023. V. 59. № 5. P. 1028–1037.
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., Плачев Ю.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. № 6. С. 535.
15. 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.
16. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 4. С. 392.
17. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Золотаревский В.И. и др. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 6. С. 1093.
18. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Tsivadze A. Yu. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2023. V. 59. № 6. P. 1230.
19. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // *Высокомолекуляр. соед. А*. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
20. Тагер А.А. *Физикохимия полимеров* (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир. 2007. 545 с.
21. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // *Известия РА Н*. 2011. Т. 46. № 2. С. 299.
22. Константинов Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Абатурова Н.А., Саков Д.М., Ломовской В.А. // *Неорганические материалы: прикладные исследования*. 2017. V. 2. P. 15.
23. Murray B.J., Ablan K. // *Phys. chem.* 2006. № 110. P. 136.
24. Warren S.G. // *Journal Applied Optics*. 1984. V. 23. № 8. P. 1206.
<https://doi.org/10.1364/AO.23.001206>
25. Gillon M.J., Alfay D., Bartók A.P., Csány G. // *Journal of Chemical Physics*. 2013. V. 139. № 24. P. 244.
<https://doi.org/10.1063/1.4852182>.
26. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Материаловедение*. 2012. № 10. С. 15.
27. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // *Высокомолекуляр. соед. Сер. А*. 2013. Т. 55. № 12. С. 1427.
28. Асламазова Т.Р., Аверин А.А., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2024. Т. 60. № 1. С. 50.
29. Wojdyr M. // *J. Appl. Cryst.* 2010. V. 43. P. 1126.
30. Aroca R., Martin F. // *Journal of Raman spectroscopy*. 1986. V. 17. P. 243.
31. Boyle E.S., Neff-Mallon N.A., Handali J.D., and Wright J.C. // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. P. 3112.
[dx.doi.org/10.1021/jp5018554](https://doi.org/10.1021/jp5018554).
32. Howe L., Zhang J.Z. // *J. Phys. Chem. A*. 1997. V. 101. № 8. P. 3207.
33. Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R. // *J. Med. Chem.* 2005. V. 48. P. 1033.
34. Kobayashi N. Synthesis and spectroscopic properties of phthalocyanine analogues. In *Phthalocyanines: Properties and Applications*. Leznoff C.C., Lever A.B. P. Eds. VCH: Weinheim. 1993. V. 2. P. 97.
35. Ferraudi G. Photochemical properties of metallophthalocyanines in homogeneous solution. In *Phthalocyanines-properties and Applications*. Leznoff C.C., Lever A.B.P. Eds. VCH: New York. 1989. V.1. P. 291.
36. J. Aggregates // Ed. by N. Kobayashi. Singapore: World Scientific. 1996.
37. Aslamazova T.R., Grafov O.D., Kotenev V.A. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022. V. 58. № 6. P. 1141–1149.
38. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N. Yu., Lomovskoi V.A., Tsivadze A. Yu. // *Physical Chemistry*. A. 2022. V. 96. № 5. P. 1062–1069.
39. Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N. Yu. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022. V. 58. № 2. P. 325–332.