

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ВЫСОКОПОЛЯРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Котенев В.А.^{1,2}, Асламазова Т.Р.², Золотаревский В.М.², Плачев Ю.А.², Курочкина Н.М.², Ломовской В.А.², Аверин А.А.², Тюрин Д.Н.², Цивадзе А.Ю.²

¹Руководитель проекта

² Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, Россия
Kotenev2006@yandex.ru

1. Введение

Большинство используемых в настоящее время композиционных материалов своими физико-химическими свойствами во многом обязаны образованию межфазных слоев, свойства которых зависят как от их морфологии, так и фазового состава. Особый интерес в последнее время приобрели материалы на основе полимерных наночастиц латексов и силоксановых наноструктур, представляющих собой перспективные конструкционные и функциональные (морозоустойчивые, защитные, медико-биологические, оптические и др.) метаматериалы.

Латексные полимеры нашли широкое распространение в различных областях народного хозяйства. Область промышленного применения латексов, главным образом обладающих пленкообразующей способностью, в значительной степени определяется структурой и свойствами полимера.

Для получения латексных пленкообразующих полимеров используются композиции, состоящие из нескольких мономеров. Состав композиций определяет физико-химические, адгезионные, эксплуатационные, декоративные свойства полимеров. Обычным методом получения пленкообразующих латексов является эмульсионная полимеризация мономеров в водной фазе. Структура образующего при этом полимера определяется реакционной способностью выбранных мономеров и их относительной растворимостью в воде [1,2]. Обычно такой метод введения 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 называемая затравочный метод эмульсионной полимеризации [3,4].

Модифицирование латексов и латексных полимеров открывает широкие возможности увеличения ассортимента, качества получаемых из них изделий и создания новых материалов, повышения эффективности латексной технологии и т.д. Создание новых функциональных полимерных композиций модификацией латексного пленкообразующего новыми ионными фталоцианиновыми модификаторами основывается на возможности сочетания свойств полимерной матрицы и модификатора.

Интерес в данном проекте к композициям на основе водоразбавляемых полимерных связующих и высокополярных фталоцианиновых модификаторов вызван возможностью создания новых морозостойких консолидированных композиционных материалов и покрытий, сочетающих свойства полимерной и металл-полимерной матрицы и

модификатора, для применения в строительстве (воднодисперсионные лакокрасочные материалы, шпатлевки, полимерцементы, полимербетоны, клеи); дорожном строительстве (водно- битумные эмульсии); гидроизоляция; защита почвы; противокоррозионные покрытия; производство асбестотехнических изделий; производстве шин и резинотехнических изделий; производстве иглопрошивных и клееных нетканых материалов и др. Благодаря физико-химическим свойствам фталоцианинов такие композиции могут найти применение в оптоэлектронной промышленности (люминесцирующие и фоточувствительные системы на длинах волн телекоммуникационного диапазона волоконно-оптических линий связи), для создания новых функционализированных поверхностных слоев и пленок, упорядоченных полимерных нанокомпозитов на основе наноструктурированных металл-оксидных темплатов и др. [5-11].

Высокая полярность водорастворимого фталоцианина позволяет использовать его для модифицирования полимерного материала уже на стадии подготовки водоразбавляемых композиций с участием пленкообразующих латексов. При этом нельзя не принимать во внимание возможность влияния фталоцианина на структуру и свойства латексного полимера благодаря взаимодействию между их функциональными группами [9].

Ранее нами была установлена возможность модификации латексных полимеров на основе безэмульгаторных пленкообразующих стирол-алкил(мет)акрилатных латексов водорастворимым 2,3,9,10,16,17,23,24- окта [(3,5-бискарбоксо)-феноксо] фталоцианином $C_{88}H_{42}N_8Na_8O_{24}$ (ВДФ) благодаря их полной совместимости, а также устойчивости последних к ВДФ [12], что является необходимым условием при создании новых композиционных материалов с комплексом практически важных физико-химических свойств [5-11].

В настоящей статье приведены краткие результаты выполнения проекта «Новые морозостойкие композиционные материалы и покрытия на основе водоразбавляемых полимерных связующих и высокополярных фталоцианинов» (в рамках Программы «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» на 2014 год.) по разработке нового класса композиционных полимерных и металл-оксид-полимерных материалов и покрытий на основе водоразбавляемых полимерных связующих и высокополярных фталоцианинов, исследовании модификации полимерной матрицы водорастворимыми фталоцианинами для придания полимерным и металл-оксид-полимерным композиционным материалам и покрытиям на их основе соответствующих практическому назначению новых функциональных, конструкционных и эксплуатационных свойств (морозостойкость, прочность, вязко-упругость, термо-, водостойкость, коррозионная стойкость и др.).

2. Синтез новых композиций на основе водоразбавляемых полимерных связующих (полистирол-алкил(мет)акрилатных пленкообразующих безэмульгаторных латексов и силоксанов) и новых типов высокополярных водорастворимых фталоцианинов для создания новых функциональных наноматериалов и покрытий.

В качестве объектов исследования использованы пленкообразующие стирол-метакрилатные латексы с температурой стеклования сополимера ($T_{ст}$) до $25^{\circ}C$, синтез которых детально описан в работе [12]. 1) безэмульгаторный микрогетерогенный латекс метакрилата-бутилакрилата (МА-БА), синтезированный по традиционной методике в отсутствие эмульгатора ($T_{ст}=-16^{\circ}C$); 2) безэмульгаторный латекс стирола-метилметакрилата-бутилакрилата-акриловой кислоты (Ст-ММА-БА-АК), полученный эмульсионной полимеризацией по затравочной методике ($T_{ст}=18^{\circ}C$, $T_{ст\text{ ядро}}=42^{\circ}C$, $T_{ст}$

оболочка=1°C); 3) латекс стирола-бутилакрилата-метакриловой кислоты (Ст-БА-МАК), синтезированный эмульсионной полимеризацией ($T_{ст}=16^{\circ}\text{C}$); 4) стирол-метилметакрилат-бутилакрилат-глицидилметакрилат (Ст-ММА-БА-ГМА), синтезированный эмульсионной полимеризацией ($T_{ст}=18^{\circ}\text{C}$).

В качестве модификатора латексного полимера использовали синтезированный в ИФХЭ РАН новый водорастворимый 2,3,9,10,16,17,23,24-окта [(3,5-бискарбоксо)-фенокси]фталоцианин $\text{C}_{88}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{Na}_8\text{O}_{24}$ (ВДФ). Водорастворимость фталоцианина достигается включением в его структуру концевых ионных $-\text{COONa}$ групп (рис.1).

Пленки на основе латексных сополимеров, не модифицированных и модифицированных водорастворимым фталоцианином, готовили отливом латексов на тефлоновой подложке с последующим высушиванием на воздухе, а затем в вакуумном шкафу - до постоянного веса.

3. Методы физико-химических исследований.

Микрофотографии и спектры комбинационного рассеяния (КР) получены на спектрометре с микрокамерой Сетерра (фирмы Брукер) в области $100\text{-}4000\text{ см}^{-1}$.

Для характеристики оптических свойств полимерных пленок использовали данные люминесцентной спектроскопии. Люминесценцию изучали на люминесцентном спектрометре Перкин-Элмера LS55 в области полос возбуждения $240\text{-}330\text{ нм}$.

ИК-спектры были получены на Фурье-ИК-спектрометре Перкин-Элмер 2000. Для получения спектров пропускания образцы готовились нанесением полимерной дисперсии на платину KRS-5 с последующим высушиванием.

Для выяснения диссипативных процессов в данных полимерах исследовались спектры внутреннего трения $\lambda=f(T,^{\circ}\text{C})$ в интервале температур от $-150^{\circ}\dots+260^{\circ}\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте $\nu\approx 1\text{ Гц}$.

Электронные микрофотографии частиц (рис.2) получены с использованием просвечивающего микроскопа ЭВМ-100ЛМ. Для этого готовились образцы при значительном разбавлении водно-полимерных дисперсий с последующим их высушиванием.

Топографию полимерной поверхности (рис.3) исследовали с привлечением атомно-силового зондового микроскопа Enviroscope с контролером Nanoscope V. Образцы полимерных пленок готовили отливом немодифицированных и модифицированных латексов на предметных стеклах с последующим высушиванием образцов. Сканирование поверхности проводилось на различных площадках: от 1×1 до $50 \times 50\text{ мкм}$.

4. Структура и морфология немодифицированных и модифицированных фталоцианинами полимеров и полимерных частиц, образуемых в процессе эмульсионной сополимеризации стирола с карбоксилсодержащими алкилметакрилатами

Для понимания эффекта ионного фталоцианина на характеристики латексных полимеров было исследовано его возможное распределение в частице и пленке в зависимости от структуры частиц, формируемых в процессе эмульсионной полимеризации, и функциональности полимера (рис.2,3). При этом для выполнения поставленной задачи необходимо обратить внимание на процесс пленкообразования из латексов гидрофильных метакрилатных полимеров, используемых в данном исследовании, в отсутствие и присутствии модификатора. Данные электронной микроскопии наглядно демонстрируют различие структуры полимерных пленок из латексов, полученных различными методами эмульсионной полимеризации. При высыхании безэмульгаторного латекса, полученного с привлечением затравочного метода, в процессе пленкообразования имеет место

коалесценция «оболочек» частиц с сохранением индивидуальной структуры «ядра», тогда как в случае латекса, получаемого эмульсионной полимеризацией, имеет место полная коалесценция частиц.

При высыхании латекса капиллярные силы приводят не только к сжатию и деформации частиц, но и к уменьшению пористости ее поверхностного слоя [13,14]. В связи с этим, образуемая на поверхности высыхающего латекса полимерная пленка проницаема для паров воды. Через нее происходит испарение воды, что подтверждается большей скоростью пленкообразования гидрофильного по сравнению с гидрофобным полимером.

При формировании пленок из полимеров с низкой температурой стеклования имеет место полная коалесценция частиц, что проявляется в высокой гладкости их поверхности и невозможности обнаружения дискретных частиц. Для таких полимеров распределение фталоцианина осуществляется, скорее всего, по всему объему полимера.

При пленкообразовании из латексов основными движущими силами, приводящими частицы в непосредственный контакт, который сопровождается их деформацией и обуславливает их гексагональную упаковку в пленке, являются силы межфазного и поверхностного натяжения. При этом большое значение имеет физическое состояние в водной фазе, а также скорость образования пленки, обеспечивающая степень реализации релаксационных процессов. Скорость пленкообразования возрастает с увеличением полярности полимера, коррелирующей с гидрофильностью соответствующих мономеров, с одной стороны, и другой, со свободой вращения внешних, расположенных на границе с водной фазой макромолекулярных сегментов [15].

Согласно работе [16] капиллярные силы и силы межфазного натяжения не отвечают за свойства полимерной пленки. Именно взаимная межчастичная диффузия свободных участков макроцепей, расположенных на поверхности частиц, ответственна за сплошность пленки и ее физико-химические свойства. Непрерывная пленка из латекса образуется лишь при некотором минимальном значении модуля эластичности (сопротивления деформации) полимера. Образование сплошной пленки происходит лишь до некоторого критического значения модуля эластичности (примерно 0.03 Н/м^2) [17]. Предполагается [18], что коалесценция частиц пластичного полимера протекает с некоторым взаимопроникновением поверхностей. В этом случае образуется достаточно однородная пленка. Обращаем внимание на то, что объектами нашего исследования являются латексные полимеры метакрилатов, характеризующихся достаточно высокими гидрофильными свойствами [1,2].

Результаты нашей работы, посвященной образованию однородной пленки при пленкообразовании из латексов с низкой температурой стеклования полимеров, подтверждаются нашими данными зондовой микроскопии поверхности немодифицированного полимера МА-БА, характеризующегося высокой гладкостью и прозрачностью образца. За сплошность пленок, очевидно, ответственна взаимная межчастичная диффузия гидрофильных акрилатных макроцепей. Из-за гладкости поверхности шероховатость модифицированных МА-БА полимерных пленок не определяется, что косвенно указывает на объемное распределение фталоцианина в пленке.

Температура стеклования безэмульгаторного микрогетерогенного полимера в «ядре» и «оболочке», составляющей 36% от общей массы частицы, существенно различается и равна 42° и 1°С соответственно. Низкая температура стеклования полимера в «оболочке» латексной частицы может также обуславливать межчастичную взаимодиффузию гидрофильных макроцепей. Последнее подтверждается данными зондовой атомно-силовой

микроскопии такой пленки, указывающими на сплошность и высокую гладкость ее поверхности. Шероховатость поверхности также не определяется. При модификации пленки безэмульгаторного микрогетерогенного полимера фталоцианином с концентрацией в 10 раз меньшей, чем оптимальная, также наблюдается гладкая поверхность, и структура поверхности не сканируется.

Были получены топографические данные о поверхности пленок латексных полимеров с комнатной температурой стеклования, указывающие на гексагональное расположение частиц латекса в пленке и на распределение водорастворимого фталоцианина в межчастичном пространстве. Наиболее выраженная шероховатость поверхности эластичного полимера с комнатной температурой стеклования обнаруживается в полимерных пленках, содержащих фталоцианин при его оптимальных концентрациях (до 10^{-2} моль/л), при которых он равномерно распределен в безэмульгаторном микрогетерогенном латексном полимере. При этом отчетливо просматривается сплошная сетка контактирующих между собой частиц латекса. Аналогичные топографические картины были получены для статистических латексных полимеров, модифицированных при оптимальных концентрациях фталоцианина.

С учетом работы [19] можно было сделать вывод, что минимальная температура пленкообразования может повышаться в результате локализации объемных молекул модификатора между частицами полимера и уменьшения капиллярных сил. Как результат этого, реализуется шероховатость исследованных пленок. В зависимости от структуры полимера распределение ионного фталоцианина определяется его взаимодействием с функциональными карбоксильными группами поверхности частиц или «ядер» частиц, получаемых затравочным методом эмульсионной полимеризации.

Полученные результаты позволили предположить, что разветвленная молекула фталоцианина распределена в объеме статистического полимера, тогда как в случае микрогетерогенного полимера она фактически локализована в объеме скоалесцированных оболочек латексных частиц.

5. Физико-химические и спектральные свойства новых полимерных композиций и слоев на основе водоразбавляемых полимерных связующих (полистирол-алкил(мет)акрилатных пленкообразующих безэмульгаторных латексов, силоксанов) и высокополярных водорастворимых фталоцианинов.

С использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ), цифровой обработки изображений показано, что при формировании пленок из немодифицированного и модифицированного фталоцианином латексного полимера с низкой температурой стеклования (-17° С) имеет место коалесценция частиц, что проявляется в высокой гладкости их поверхности и распределении ВДФ по полимерному объему. При этом формируется сплошная сетка контактирующих между собой частиц латекса. Эта структура проявляется при концентрациях ВДФ до 10^{-3} - 10^{-2} моль/л дисперсионной фазы, при которых он равномерно распределен в латексном полимере.

В процессе пленкообразования ВДФ локализуется на поверхности частиц благодаря взаимодействию его аминных групп с карбоксильными группами полимерной поверхности, которое подтверждается данными Фурье-спектроскопии (рис.4). При этом формируется латексная core-sheer структура композита, состоящего из частиц латекса, окруженных ВДФ-оболочкой. На поверхности полимера, содержащего ВДФ при концентрациях выше указанных, наблюдается образование кристаллов, что согласуется с данными Раман-спектроскопии, обнаруживающей его кристаллические включения в полимерной пленке. Обнаружена возможность модификации полимеров при

концентрациях ВДФ до $\sim 10^{-2}$ моль/л без образования очаговых кристаллических включений. С использованием метода Фурье – ИК-спектроскопии показано, что фталоцианин взаимодействует с карбоксилсодержащим полимером с образованием водородных связей.

Были исследованы спектральные и фотоактивные свойства полученных композитов. Фотоактивность структуры подтверждается данными флюоресцентной и КР-спектроскопии, показывающими усиление ряда характеристических полос. С привлечением эмиссионной спектроскопии показано, что новый высокополярный водорастворимый фталоцианин (ВДФ) и латексные стиролалкил (мет)акрилатные сополимеры проявляют эксимерную флуоресценцию при полосах возбуждения 240-330 нм (рис.3). Люминесценция обусловлена наличием эксимеробразующих центров в молекулах фталоцианина и стиролсодержащих сополимеров. Измерения на пленках разной толщины показали, что природа подложки существенно влияет на флюоресценцию полимерного покрытия, снижая ее.

Люминесцентные свойства фталоцианина и стирол-содержащих сополимеров, а также их композиций, характеризующихся высокой степенью упорядоченности в молекулярных цепочках, могут быть соотнесены с образованием J-агрегатов в этих системах, в которых при поглощении фотона электронное возбуждение может локализоваться на десятки мономерных звеньев. В зависимости от ориентации мономеров в цепочке возможно образование и H-агрегатов, характерная линия которых для изученного фталоцианина была обнаружена с привлечением КР-спектроскопии.

Идентификация оптических свойств J- и H-агрегатов и попытка моделирования их структуры является предметом наших дальнейших исследований для практических приложений синтезированных фотоактивных морозостойких материалов. В качестве морозостойких спектрально-селективных окон, люминесцирующих покрытий и панелей, в медицинских приложениях для функциональной диагностики пациента.

6. Особенности диссипативных и межфазных процессов в немодифицированных и модифицированных фталоцианином латексных сополимерах различной функциональности, получаемых различными методами гетерогенной полимеризации.

Изменения свойств эластомеров в области перехода из высокоэластического в застеклованное состояние определяет нижнюю температурную границу работоспособности полимеров. Наиболее эффективным способом снижения температуры стеклования полимеров, т.е. улучшения морозостойкости, связанной со стеклованием, является введение модификаторов (пластификаторов). Существенный вклад в понимание влияния модификаторов на морозостойкость дает изучение релаксационных процессов в пластифицированных эластомерах в переходной области.

В данной части работы методами релаксационной спектроскопии в широких температурных диапазонах (-150° до $+260^{\circ}$ С) выявлены особенности физико-химических характеристик диссипативных процессов в области температур стеклования в немодифицированных и модифицированных ионным фталоцианином латексных сополимерах различной функциональности, получаемых различными методами гетерогенной полимеризации; показана возможность контроля релаксационной однородности полимерной структуры полимера.

Были исследованы структурно-релаксационные свойства слоев упорядоченных полимерных композиций на основе латексных полимеров стирол-алкил(мет)акриловых латексов и водорастворимого 2,3,9,10,16,17,23,24-окта [(3,5-бискарбоксо)-фенокси]фталоцианина $C_{88}H_{42}N_8Na_8O_{24}$ (ВДФ) в области температур от -150° до $+250^{\circ}$ С.

В спектрах внутреннего трения фталоцианина было обнаружено наличие нескольких максимумов с различной интенсивностью диссипативных процессов I_a : 0,14 при -50°C ; 0,16 при $+10^\circ\text{C}$; 0,27 при $+75^\circ\text{C}$; 0,2 при $+90^\circ\text{C}$ и широкий максимум с интенсивностью 0,16 в области от $+130^\circ\text{C}$... $+160^\circ\text{C}$. Эти максимумы могут быть соотнесены с диссипативными процессами, имеющими место в достаточно сложной разветвленной структуре фталоцианиновой молекулы.

Были исследованы спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ при температурах -150°C ... $+100^\circ\text{C}$ и 30°C ... $+250^\circ\text{C}$ для немодифицированного и модифицированного ионным фталоцианином (ВДФ) сополимера, получаемого методом затравочной латексной полимеризации. В этом случае взаимодействие фталоцианина с полимером осуществляется через образование водородных связей карбоксильных групп поверхности частиц и концевых ионных – COONa групп модификатора. Из сопоставления спектров фталоцианина и сополимеров можно заключить, что вклад ВДФ при температуре $+10^\circ\text{C}$, при которой обнаружены максимумы диссипативных процессов полимеров, в спектр модифицированного им полимера определяется ростом концентрации модификатора.

На релаксационных спектрах немодифицированного микрогетерогенного сополимера в области температур стеклования наблюдается расщепленный на два пика диссипативных потерь процесс большой интенсивности λ_{max} . Эти пики соотносятся 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 выраженными интенсивными максимумами диссипативных потерь λ_{max} коррелирует с процессами стеклования структурных подсистем, образующих «ядро» ($\lambda_{max} = \lambda_{max \text{ ядро}}$), и структурных подсистем «оболочки» ($\lambda_{max} = \lambda_{max \text{ обол}}$).

Введение модификатора в микрогетерогенный сополимер приводит к изменению релаксационного спектра, выраженному в исчезновении наблюдаемого в немодифицированном сополимере пика $\alpha_{\text{ядро}}$ потерь. Принимая во внимание результаты работ [20-25], исчезновение этого пика диссипативных потерь можно связать 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 практически совпадает с температурой стеклования сополимера, соответствующего «оболочке» (процесса релаксации в «оболочке»).

На рис.5(а,б) представлены зависимости нормированной интенсивности диссипативных потерь λ / λ_{max} для немодифицированного (кривые 1) и модифицированного (кривые 2) микрогетерогенного (а) и статистического (б) карбоксилсодержащих сополимеров от температурного соотношения $(T - T_{max}) / T_{max}$ (T_{max} – температура стеклования), которые позволяет характеризовать изменение релаксационной неоднородности структуры полимера (по температурному интервалу непрерывного спектра времен релаксации) при введении высокополярного 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» и соответственно в объеме скоалесцировавших при образовании полимерной пленки «оболочек» латексных частиц.

Таким образом, проведенные исследования спектров внутреннего трения немодифицированных и модифицированных ионным фталоцианином латексных полимеров, характеризующихся различными функциональными группами и полимеризационной структурой, показали определяющий эффект активных функциональных групп полимера и модификатора на характер диссипативных процессов и однородность релаксационной структуры.

При этом было установлено наличие характерных механических максимумов потерь на спектрах внутреннего трения немодифицированных и модифицированных полимеров, соответствующих различным формам внутримолекулярной подвижности, а также различным локальным и сегментальным формам межмолекулярных взаимодействий. Было обнаружено снижение температуры стеклования упорядоченных латексных композитов при их модифицировании фталоцианином. Такое пластифицирующее действие ВДФ объяснено локализацией ВДФ на поверхности латексных частиц благодаря их взаимодействию и, как результат, уменьшением межмолекулярных взаимодействий сополимерных звеньев в присутствии модификатора (рис.6).

Выявлено снижение релаксационной неоднородности структуры модифицированного полимера по сравнению с немодифицированным, что может быть объяснено затруднением сшивания макроцепей при введении модификатора, и в результате этого более свободным его распределением в полимерном материале.

Показана термостабильность пленок ПММА-ВДФ в широких температурных диапазонах.

7. Новый метод подготовки поверхности металла для формирования функциональных слоев металл-оксидных и металл-оксид-полимерных нанокомпозитов в условиях интенсивного пластического деформирования (ИПД) и низкотемпературной циклической термообработки.

В работе была разработана методика подготовки поверхности металла для осаждения функциональных акрилатных и силоксановых слоев с формированием упорядоченных наноструктурированных полимер-оксидных и полимерных композитов. Для этого был разработан метод активированного формирования на металлической подложке наноструктурированного металл-оксидного слоя, обладающего свойствами праймера (методами интенсивной пластической деформации в наковальне Бриджмена и последующего окисления металла при низких активностях окислителя). В ходе исследований морфологии, состава и защитных свойств слоев металл-оксидных нанокомпозитов на основе железа, полученных ИПД в наковальне Бриджмена было показано, что после высокотемпературного отжига формируется развитый поверхностный слой протяженных вискероидов гематита (рис.7), обладающий помимо собственных каталитических, также выраженными свойствами праймеров для дальнейшего осаждения функциональных слоев акрилатных и силоксановых защитных слоев с формированием наноструктурированных полимер-оксидных композитов. По сравнению с ИПД со вращением (в наковальне Бриджмена) полученная структура оксида для ИПД без вращения однородна по макроскопической поверхности образца. Вместе с тем ИПД со вращением характеризуется гораздо большим разнообразием структур праймера «гематитового леса». Показано, что ИПД под давлением в наковальне Бриджмена с вращением и дальнейшей циклической термообработкой позволяет получать упорядоченные металл-оксидные наноструктурированные слои, обладающие помимо праймерных, также выраженными каталитическими и спектральными свойствами.

8. Новый экспрессный лазерно-эллипсометрический и спектроскопический метод для контроля эксплуатационных свойств разработанных защитных металл-оксидных и

полимерных наноматериалов и покрытий в условиях, имитирующих эксплуатацию в агрессивных и влажных промышленных средах Арктического региона.

Разработан волоконно-оптический комплекс коррозионного слежения с подвижным волоконно-оптическим зондом, позволяющий с одной стороны исследовать поверхностный слой, а с другой вести независимую оценку без искажающих возмущений исследуемого процесса и, в частности, без удаления образца из раствора. В качестве базы выбрано сочетание лазерной эллипсометрии, метода исследования поверхностных слоев, и волоконно-оптической спектроскопии, традиционно применяемой в изучении физико-химических процессов и в частности комплексообразования в объеме рабочей среды.

Были разработаны методические основы волоконно-оптический спектроскопии и спектротомографии зеркального отражения для диагностики фазово неоднородных металл-оксидных и полимерных поверхностных слоев. Полученные на разных длинах волн коэффициенты отражения металла с неоднородным слоем могут быть обработаны с применением модифицированных в приложении к рефлектометрии алгоритмов оптической спектротомографии. Это позволяет контролировать толщину и химический состав получаемых неоднородных поверхностных слоев.

Схема спектротомографа на основе обратно-проходной рефлектометрии приведена на рис.8. Пучок излучения от источника 1 AvaLight-DHC через волоконно-оптический кабель направляется в рефлектометрический датчик 3 и далее через кварцевый поляризатор P падает на поверхность исследуемого образца S. После отражения от образца S и глухого зеркала M излучение по тому же пути возвращается на образец и далее после 2-го отражения направляется на вход рефлектометрического датчика 3 FCR-7xx200. Далее излучения через волоконно-оптический кабель направляется на вход спектрометра 2 AvaSpec-2048, где анализируется по спектральному составу и далее регистрируется компьютером 4. В данной схеме используется 2-кратное отражение от образца, что в 2 раза увеличивает чувствительность измерений. Система позволяет организовать не только отражательную спектротомографию, но и флуоресцентную с получением спектров возбуждения полимерной системы.

Разработанный прибор был протестирован для контроля оксидирования ряда высокохромистых сталей и сплавов в условиях электроконтактного нагрева в качестве модели процессов коррозионной деградации теплоэлектронагревательных элементов, выполненных на основе различных металлов и сплавов при эксплуатации в различных температурных режимах.

Прибор также применялся для исследования адсорбционного механизма ингибирования алюминия силоксановыми и акрилатными покрытиями в хлоридсодержащих растворах, имитирующих морскую среду. При этом были рассмотрены основные методические аспекты совместного использования лазерно эллипсометрического и фотометрического зонда для контроля нестационарных адсорбционных и коррозионных процессов при низких температурах.

9. Выводы.

Разработана новая стратегия синтеза морозостойких полимерных нанокомпозитов на основе водоразбавляемых полимерных связующих и высокополярных фталоцианинов.

Установлена возможность модификации латексных полимеров на основе безэмульгаторных пленкообразующих стирол-алкил(мет)акрилатных латексов водорастворимым 2,3,9,10,16,17,23,24-окта [(3,5-бискарбоксо)-феноксо] фталоцианином (ВДФ) благодаря их полной совместимости, а также устойчивости последних к ВДФ, что

является необходимым условием при создании новых композиционных материалов с комплексом практически важных физико-химических свойств.

Разработан новый метод формирования межфазной среды для предотвращения взаимопроникновения ядер наночастиц при консолидации и компактировании их ансамблей в окислительной и восстановительной атмосфере в присутствии модификаторов, сформированных на поверхности полимерных наночастиц.

Показано, что для получения новых типов морозостойких консолидированных материалов с модулированной структурой, составом, охарактеризованными особенностями в спектрах пропускания и люминесценции, регулируемые защитными и релаксационными свойствами, температурой стеклования, можно использовать регулируемое молекулами водорастворимого фталоцианина взаимно-упорядоченное расположение многослойных полимерных наночастиц латексов, а также поверхностные наноструктуры силоксановых молекул.

Исследованы диссипативные свойства композиционных материалов и покрытий на основе водоразбавляемых полимерных связующих и высокополярных фталоцианинов с полимерным наполнителем типа латексов в условиях релаксационного деформирования. Обнаружено снижение температуры стеклования полимерных латексных композитов при модифицировании фталоцианином.

Разработан новый экспрессный лазерно-эллипсометрический и спектроскопический метод для контроля эксплуатационных свойств разработанных защитных металл-оксидных и полимерных наноматериалов и покрытий в условиях, имитирующих эксплуатацию в агрессивных и влажных промышленных средах Арктического региона.

Особую оригинальность исследованию придает новый тип синтезированных в ИФХЭ РАН высокополярных фталоцианинов, обладающих целым спектром модифицирующих свойств в частности, новый высокополярный водорастворимый фталоцианин (2,3,9,10,16,17,23,24-окта-[(4-карбоксилат натрия)-фенокси]-фталоцианин) (ВДФ), характеризующийся высокой полярностью и, в результате этого, способностью растворяться в водной фазе, что позволяет использовать его в качестве модификатора латексных пленкообразующих.

Хорошая совместимость водной полимерной дисперсии и модификатора-фталоцианина при определенных концентрациях последнего препятствует снижению вероятности миграции модификатора внутри пленки, что приводит к росту макрогетерогенности консолидированного полимерного материала.

10. Заключение.

Полимерные материалы и покрытия на основе водоразбавляемых акрилатов и силоксанов, модифицированных добавками фталоцианинов являются перспективными материалами при создании морозостойких полимерных конструкционных материалов и защитных покрытий в плане экологической безопасности благодаря возможному исключению органических растворителей из состава пленкообразующих композиций. Помимо этого, применение пленкообразующих безэмульгаторных латексов при формировании модифицированных металл-полимерных композиций с высокими защитными свойствами позволяет избежать включения поверхностно-активных веществ. Последние традиционно содержатся в синтетических полимерных дисперсиях, что понижает качество полимерсодержащих элементов конструкций, в частности, их водостойкость и прочностные свойства. Предлагаемые материалы могут быть использованы в различных областях при эксплуатации в различных температурных режимах и регионах (включая

низкотемпературные Арктические) благодаря возможности управляемого варьирования свойств полимерного связующего, изменения сополимерного состава латекса, наполнителя, модификатора, степени консолидирования и размера наночастиц латекса. Настоящий проект является первым этапом в создании нового класса морозостойких композиционных полимерных и металл-полимерных материалов и покрытий на основе водоразбавляемых полимерных связующих и высокополярных фталоцианинов (ВДФ), исследовании модификации полимерной матрицы водорастворимыми и нерастворимыми типами ВДФ для придания полимерным и металл-полимерным композиционным материалам и покрытиям на их основе соответствующих практическому назначению новых функциональных, конструкционных и эксплуатационных свойств (прочность, вязко-упругость, морозо-, термо-, водостойкость, коррозионная стойкость и др.).

11. Литература

1. В.И. Елисеева Полимерные дисперсии. М.: Химия. 1980.
2. В.П. Лобковский. Лакокрасочные материалы и их применение. 2011, №5, 44.
3. А.В.Крылов, И.А. Толмачев, В.К. Васильев. Лакокрасочные материалы и их применение. 2011, №11, 14.
4. О.М. Андруцкая. Лакокрасочные материалы и их применение. 2011, №12, 34.
5. J.R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman. *Coord. Chem.Rev.*, 1982, **44**, 83.
6. A.Ogunside, J.-Y.Chen, T. Nyokong. *New J. Chem.* 2004, **28**, 822.
7. A.Ogunside, T.Nyokong. *J. Photochem. Photobiol. A.*, 2005, 173.
8. Т.Р. Асламазова, В.А. Котенев, Ю.А. Плачев, А.Ю. Цивадзе. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012, **48**, 535.
9. А.В. Ванников, Ю.Г. Горбунова, А.Д. Гришина, А.Ю. Цивадзе. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2013, **49**, 62.
10. А.Ю. Цивадзе, Л.А. Носикова, З.А. Кудряшова. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012, **48**, 115.
11. В.Е. Баулин, Е.В. Овсянникова, И.П. Калашникова, Г.П. Гирина, В.Н. Андреев, Н.М. Алпатова, А.Ю.Цивадзе. *Физикохимия поверхности и защита материалов.*2013, **49**, 7.
12. Т.Р. Асламазова, В.А. Котенев, Н.П. Соколова, А.Ю. Цивадзе. *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010, **46**, 398.
13. I. Rozenthal. *Photochemistry and Photobiology.* 1991, **53**, 859.
14. D.P. Sheetz. *J. Appl. Polimer Sci.* 1964, **9**, 11.
15. Н.Г. Жаркова, В.И. Елисеева, В.П. Зубов. *Высокомолек. соед.* 1967, **9А**, 1201.
16. С.С. Воюцкий Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат, 1960. 244 с.
17. В.И. Елисеева, А.В. Чубарова. *Коллоид. журн.* 1963, **25**, 649.
18. А.Н. Каменский, Н.М. Фодиман, С.С. Воюцкий. *Высокомолек. соед.* 1969, **11А**, 394.
19. R.M. Fitch. *Offic. Digest.* 1962, **34**, 525.
20. А.Р. Нехода, В.Г. Ростиашвили, Т.Ф. Иржак, В.И. Иржак. *Высокомолек. соед. Б.* 1988, **30**, 768.
21. V.A. Bershtein, V.M. Egorov, L.M. Egorova, V.A. Ryzkov. *Thermochim. Acta.* 1994, **238**, 41.
22. V.A. Bershtein, L. David, V.M. Egorov et al. *Poyimides and Other High Temperature Polymers* / Ed. Mittal K. Utrecht-Boston: VSP, 1995, **3**, 353.
23. V.A. Bershtein, P.N. Yakushev, L.V. Karabanova et al. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1999, **37**, 429.
24. V.A. Bershtein, L. David, V.M. Egorov et al. *Polymer.* 2002, **43**, 6943.
25. V.A. Bershtein, L. David, V.M. Egorov et al. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 2005, **43**, 3261.

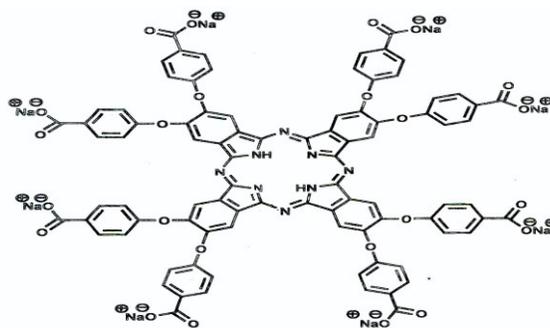


Рис. 1. Структурная формула высокополярного водорастворимого фталоцианина Zn (II) 2,3,9,10,16,17,23,24-Octa[(3,5-bis(carboxylate)-phenoxy)]phthalocyanine

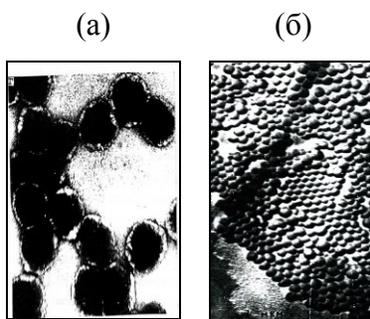


Рис.2. Электронные микрофотографии частиц затравочного безэмульгаторного латекса (а) и эмульсионного латекса (б) в процессе коалесценции

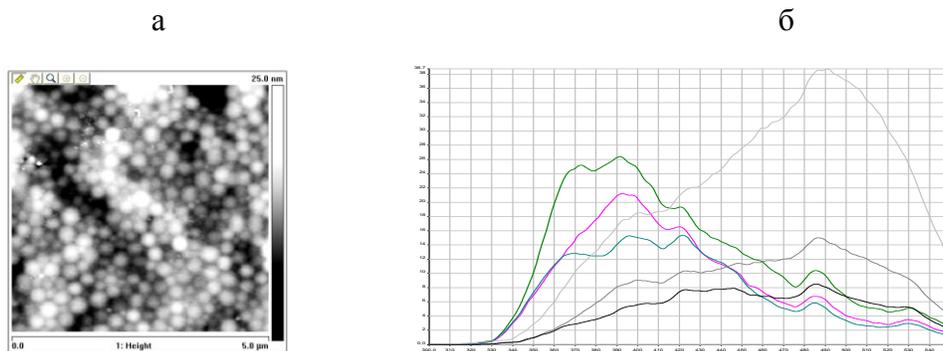


Рис.3: а - упорядоченная структура поверхности пленки стирол-алкил(мет)акрилатного полимера, модифицированного 10^{-3} моль/л фталоцианином; б - спектры эксимерной флуоресценции покрытий на стекле немодифицированного эмульсионного латексного полимера Ст-БА-МАК при длинах волн возбуждения 240 (верхняя зеленая линия), 260(фиолетовая линия) и 280 нм (нижняя зеленая линия), а также - модифицированного ВДФ полимера при $\lambda = 240$ (верхняя серая линия), 260(средняя серая линия) и 280 нм (черная линия).

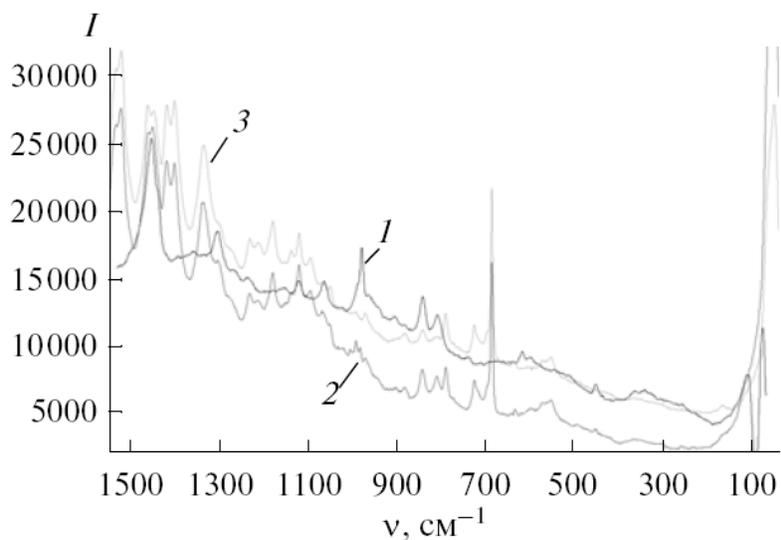


Рис. 4. ИК-спектры немодифицированного (1); модифицированного полимера с концентрацией ВДФ: 2 – $1,9 \cdot 10^{-5}$; 3 – $3 \cdot 10^{-5}$; 4 – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; фталоцианина (5)

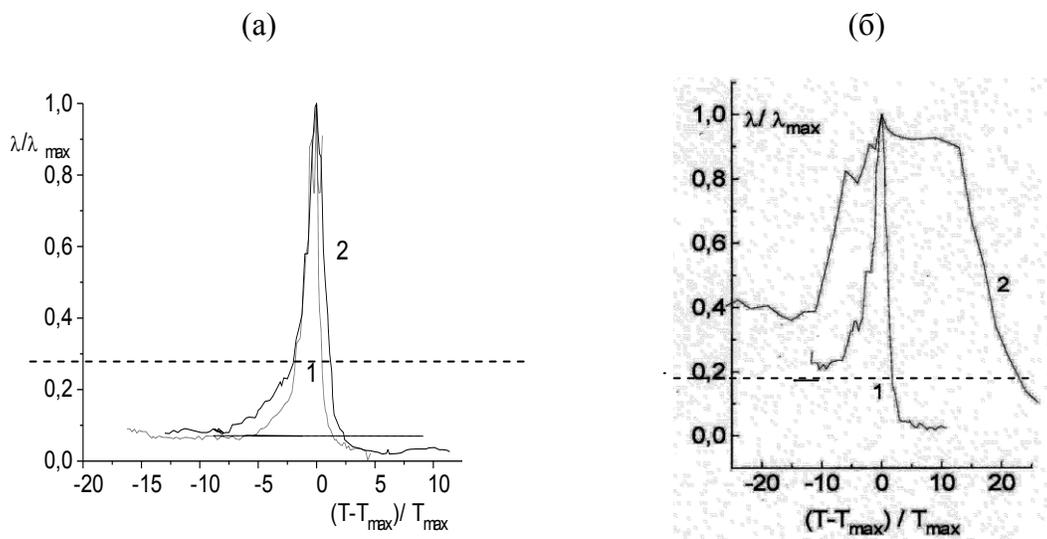


Рис.5 (а,б). Нормированная интенсивность диссипативных потерь λ/λ_{max} для немодифицированного (кривые 1) и модифицированного (кривые 2) микрогетерогенного (а) и статистического (б) карбоксилсодержащих сополимеров от температурного соотношения $(T-T_{max})/T_{max}$, T_{max} – температура стеклования

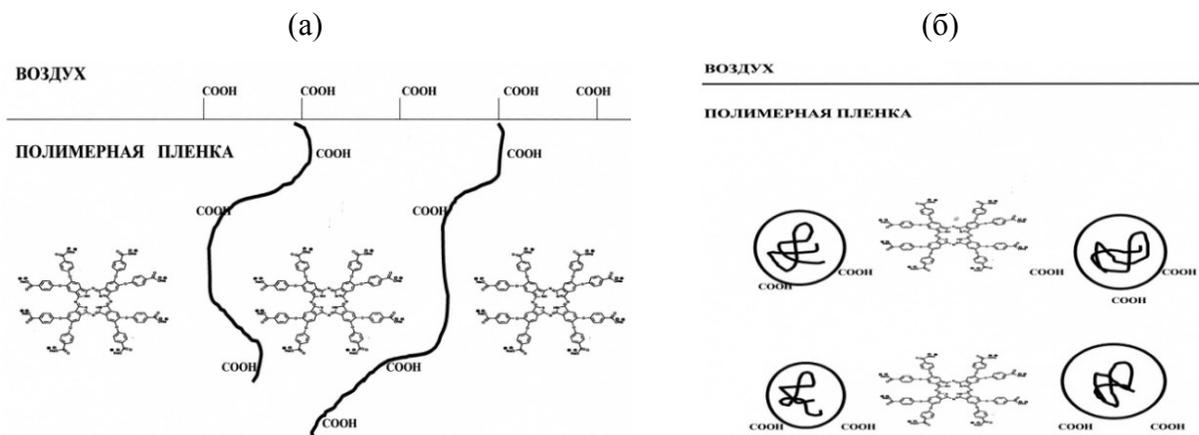


Рис.6. Схематическое изображение распределения карбоксильных групп макромолекул и разветвленных молекул ионного фталоцианина в латексных пленках статистического полимера (а) и затравочного полимера (б)

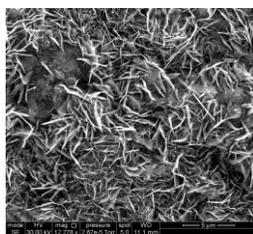


Рис.7. Оксидный слой вискеров гематита после оксидирования пластически деформированного железа

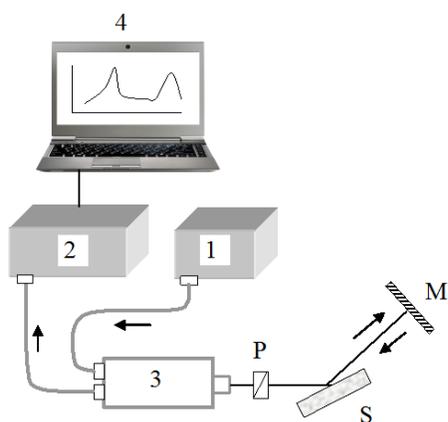


Рис.8. Схема обратно-проходных спектродографических измерений с использованием волоконно-оптического спектрометра.