

УДК 541.64: 537.311.33:678.5.046

РОЛЬ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ В ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ/ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

Н.Н. Комова[@], доцент

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
кафедра прикладной механики и основ конструирования,
Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: komova_@mail.ru

Представлена полуколичественная вероятностная модель процессов изменения сопротивления полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), наполненного техническим углеродом (ТУ), при изотермическом нагревании, основанная на определяющей роли межфазного слоя. Показано, что изменение структуры макромолекул в межфазном слое можно охарактеризовать в рамках фрактальных представлений. В соответствии с представленной моделью проанализированы полученные экспериментальные данные по изменению сопротивления при выдержке образцов в электростатическом поле. Установлено, что приложение электростатического поля стабилизирует структуру наполненной системы, уменьшая изменение сопротивления системы ПЭВП/ТУ при прогреве.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, технический углерод, энергия активации изменения электропроводности, относительное удельное сопротивление, межфазный слой, фрактальная размерность.

THE ROLE OF THE INTERFACIAL LAYER IN TIME-TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL RESISTANCE OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE/CARBON BLACK COMPOSITES

N.N. Komova[@]

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: komova_@mail.ru

In order to explain the time-temperature dependence of the electrical resistance of HDPE filled with carbon black, a model is proposed, in which an important role is played by the interfacial layer between the solid-phase filler and the polymer matrix. It is shown that the change in the structure of the macromolecules in the interfacial layer can be characterized using fractal concepts. The fractal dimension increases as the size of the filler particles decreases, and this is accompanied by a decrease in electrical resistance. During isothermal annealing treatment of the samples the fractal dimension of the interfacial layer is changed from 2.3 to 3. Correlations of the observed parameters are presented. The activation energy of increasing resistance in the initial period of the sample treatments is calculated. It is shown that the electrostatic field restrains the increase of the fractal dimension of the interfacial layer and the change in the resistance of the filled systems.

Keywords: high density polyethylene, carbon black, activation energy of electrical conductivity changes, relative resistivity, interfacial layer, fractal dimension.

Введение

Полимеры, как правило, представляют собой изоляционные материалы. Однако их механические свойства являются весьма привлекательными для создания на их основе токопроводящих материалов. Одним из способов увеличения электрической проводимости материалов на основе полимеров является добавление проводящих наполнителей, таких как металлические порошки или волокна, графит, технический углерод (ТУ) и углеродные волокна [1–4]. Электрическое поведение таких составных систем успешно описывается теорией перколяции [5–8].

Для объяснения электропроводности полимерных композитов существуют несколько теорий, с помощью которых удастся в той или иной степени описать наблюдаемые закономерности. Одна из них рассматривает ионный механизм проводимости в аморфных полимерах [9]. Согласно второй теории, справедливой для наполненных систем на основе частично кристаллических полимеров с низкой электропроводностью, проводимость определяется процессом эмиссии электронов, скорее всего, туннельным переносом между частицами, расстояние между которыми менее 5 нм [10].

В случае высокой электропроводности считается, что контакты между частицами наполнителя являются омическими. При реализации такой электропроводности происходит образование непрерывных проводящих цепочек. В этой теории основное внимание уделено геометрическому фактору, связывающему величину электропроводности со случайным набором проводящих цепочек. Теория определяет отношение электропроводностей композита σ и проводящего компонента σ_c как произведение отношения доли проводящих и непроводящих элементов, вероятности образования цепочки (p) и геометрического фактора – площади поперечного сечения проводящего элемента (C): $\sigma/\sigma_c = f_v \cdot p \cdot C^2$ (f_v – объемная доля наполнителя) [10]. Такой подход к анализу проводимости композиционных материалов аналогичен описанию систем с позиции фрактальной физики [11].

Особенностью электропроводящих полимерных композитов является изменение их электрических свойств в процессе эксплуатации. В работах [12–17] описаны исследования изменения сопротивления образцов с течением времени в изотермических условиях. В [13] указано, что в течение первых минут выдержки полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), наполненного техническим углеродом, при 60°C удельное сопротивление образцов возрастает в 1.5 раза. Факт начального повышения сопротивления объяснен как результат процесса теплопередачи в образце, т.е. результат процесса достижения теплового равновесия в массе всего образца. Дальнейшее пребывание образца в изотермических условиях приво-

дит к уменьшению сопротивления по экспоненциальной зависимости, асимптотически приближаясь к постоянному значению. В работе [17] этот процесс описывается уравнением следующего вида

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \exp(-t/\tau),$$

где $\rho_0 + \Delta\rho$ представляет собой величину начального максимального сопротивления, ρ_0 – предельное значение удельного сопротивления, τ – характерное время уменьшения сопротивления.

В работах [13, 14] при оценке результатов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов полиэтилена, наполненных техническим углеродом, заключили, что уменьшение сопротивления в процессе выдержки образцов при повышенных температурах определяется динамической перестройкой проводящей сети наполнителя, причем такие структурные изменения не регулируются линейной вязкоупругостью. В этом случае реализуется механизм проводимости по токопроводящим цепочкам частиц наполнителя. Действие температуры вызывает перестановки в проводящей цепочке частиц наполнителя в полимерной матрице, что приводит к явлению сегрегации частиц сажи в аморфных областях. В работах [13, 18] указывается, что перегруппировки наполнителя становятся все более и более заметными при уменьшении поверхности частиц сажи. Такое поведение объясняется тем соображением, что хорошо структурированные частицы наполнителя сдерживают локальную подвижность полимерной цепи и таким образом уменьшают возможность интенсивных перестановок. Однако в этих работах не рассматривалось и не учитывалось влияние приложенного при измерениях электрического поля и влияние свойств межфазного слоя, который возникает около частиц наполнителя в полимерной матрице.

Важным условием создания композиционных материалов на основе полимеров и дисперсных наполнителей является значительная величина адгезионных сил (сил сцепления) между макромолекулами полимера и твердыми поверхностями частиц наполнителя [19]. Такие силы действуют в областях, где происходит взаимодействие между наполнителем и полимером (на межфазных границах) [20]. При взаимодействии сегментов макромолекул с частицами наполнителя изменяется плотность упаковки [21] и способы расположения участков макромолекул у поверхности частиц. В результате образуется межфазный слой, имеющий характеристики, отличные от свойств полимерной матрицы, удаленной от наполнителя.

Адгезионные силы, вполне очевидно, будут влиять на процесс образования токопроводящих каналов из частиц наполнителя. Поэтому свойства и надмолекулярная структура межфазного слоя в композитных

материалах оказывает весьма существенное влияние на электропроводящие свойства материалов.

Работы в области физики твердого тела показали определяющую роль поверхностной энергии, проявляющуюся в адгезионных взаимодействиях, в формировании структуры и свойств композиционных материалов [22]. Важную информацию о структурном состоянии вещества несет фрактальная размерность – основополагающее понятие во фрактальной физике [23]. Топологическая размерность объема считается равной 3, а поверхности – 2. Переход от объемных структур к поверхностным характеризуется изменением фрактальной размерности полимерной цепи, которая, в общем случае, является дробной величиной и значение которой находится между двух и трех единиц [24]. Согласно развитым представлениям в теории адгезии [25], по мере понижения значения фрактальной размерности происходит заполнения веществом трехмерного пространства. При переходе из объемной части материального объекта на его поверхность высвобождается энергия, которая может быть обнаружена как поверхностная энергия конденсированной фазы [26]. Величину поверхностной энергии в работе [24] предложено оценивать с помощью разности фрактальных размерностей в объеме и в межфазном слое. Такой метод позволяет сравнить энергии адгезии и когезии и дать оценку прочности наполненной полимерной системы.

Как показано в работах [11–13], структурные особенности нанокомпозитов в значительной степени влияют на проводимость таких материалов. При содержании наполнителя, превышающего определенное критическое значение, так называемый порог протекания (перколяции), проводящие частицы образуют непрерывную сетку, которая проходит через всю систему [13]. Поэтому в области концентраций, превышающей порог перколяции, сопротивление резко уменьшается на несколько порядков величины. Способность образовывать токопроводящую систему в композитных материалах зависит от многих факторов: физических и геометрических характеристик частиц наполнителя, свойств полимерной матрицы (в частности, степени кристалличности полимера), соотношения наполнителя и полимера и т.п. В случае композитов, содержащих в качестве наполнителя технический углерод, проводимость материала в значительной степени зависит от микроструктуры частиц наполнителя [27–30].

В процессе изотермического нагревания, как было показано в целом ряде работ [12–16, 31, 32], изменение сопротивления системы полиэтилен высокой плотности/технический углерод (ПЭВП/ТУ) имеет сложный экстремальный характер. При этом значительные изменения электрического сопротивления характеризуются как положительными, так и

отрицательными температурными коэффициентами [1, 13–16, 33]. В низкотемпературных интервалах (225–275 К) наблюдается экспоненциальное падение электрического сопротивления, характерное для полупроводниковых материалов [34], что вызвано ростом количества токопроводящих каналов за счет увеличения вклада туннельной проводимости [35].

При более высоких температурах обычно наблюдается рост электрического сопротивления, что в основном связывают с тепловым расширением полимерной матрицы и, как следствие, с увеличением расстояния между частицами наполнителя и разрушением проводящих каналов [36–39].

Удельное сопротивление проводящих композиционных материалов на основе кристаллических полимеров возрастает с ростом температуры и определяется положительным температурным коэффициентом [36, 40–43]. Это явление обычно приписывают различию в коэффициенте теплового расширения между полимерной матрицей и частицами наполнителя. При температурах, выше точки плавления полимерной матрицы, сопротивление системы уменьшается по мере повышения температуры. Эта тенденция, как правило, определяется отрицательным температурным коэффициентом [40, 41, 43–49]. В целом, из-за сложного строения таких композиционных материалов вопрос о причинах резкого повышения и падения электрического сопротивления остается открытым [50].

В работе [13] подробно исследовано влияние площади поверхности частиц технического углерода, плотности частиц и их содержания в полимерной матрице на проводимость и величину порога перколяции в системе ПЭВП/ТУ в процессе изотермического нагревания. Отмечено, что перколяционный барьер уменьшается с увеличением поверхности частиц ТУ, а зависимость сопротивления от времени при изотермическом нагревании образцов имеет экстремальный характер, проходя через максимум. Результат анализа экспериментальных данных в этой работе показал, что в процессе изотермического нагревания происходит перестройка проводящей сетки из частиц углерода в полимерной матрице, что снижает удельное сопротивление. Отмечено также, что на снижение удельного сопротивления влияет площадь поверхности частиц наполнителя. Экспериментальные данные, полученные в работе [13], однозначно свидетельствуют о влиянии структуры частиц и их взаимодействия с полимерной матрицей на электрическое сопротивление композитного материала.

Анализ литературных данных дает основание заключить, что изменение значений электрического сопротивления системы ПЭВП/ТУ в процессе изотермического нагревания определяется не только

температурным расширением полимерной матрицы, но и процессами, протекающими на поверхности частиц наполнителя, а также перестройкой структуры межфазного слоя.

В настоящей работе представлена полуколичественная модель процессов изменения сопротивления системы ПЭВП/ТУ, основанная на определяющей роли межфазного слоя, изменение структуры которого можно охарактеризовать в рамках фрактальных представлений. В рамках этой модели проанализированы полученные экспериментальные данные по изменению сопротивления в процессе изотермического нагрева системы ПЭВП/ТУ в электростатическом поле.

Физическое обоснование

В работе [13] на основе проведенных экспериментальных работ по исследованию сопротивления ПЭВП, наполненного ТУ, найдена количественная зависимость величины порога перколяции (Φ_c) от параметров, характеризующих взаимодействие поверхности частиц наполнителя с полимерной матрицей: от плотности частиц ТУ (d_u) и OAN (количества адсорбированного масла на поверхности частиц) – величины, характеризующей сложность структуры частиц наполнителя и их агрегатов

$$\Phi_c = (1 + 4 d_u \text{OAN})^{-1} \quad (1)$$

Эта зависимость была получена в рамках модели проводимости Киркпатрика [51]:

$$\rho = \rho_0 (\Phi - \Phi_c)^{-1}, \quad (2)$$

где ρ – удельное сопротивление наполненной системы при концентрации ТУ выше порога протекания, ρ_0 – удельное сопротивление наполненной системы, зависящее от природы наполнителя, Φ – объемное содержание наполнителя.

Для определения зависимости Φ_c от особенностей расположения сегментов макромолекул на поверхности наполнителя целесообразно переопределить зависимость (1), используя величину усредненной удельной площади поверхности частиц наполнителя – S_u . Зависимость S_u от OAN, определенная по экспериментальным данным для системы ПЭВП/ТУ, приведенным в работе [13], имеет линейный характер (рис. 1).

Эта зависимость описывается соотношением

$$\text{OAN} = 0.003 S_u + 0.9. \quad (3)$$

Согласно работам [52, 53], удельную поверхность частиц наполнителя можно оценить с помощью соотношения

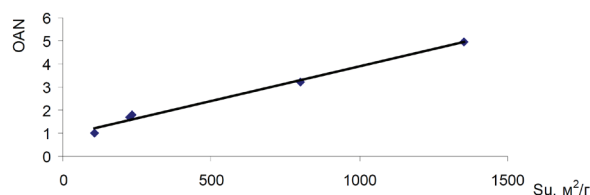


Рис. 1. Зависимость величины OAN от S_u для системы ПЭВП/ТУ, определенная при комнатной температуре.

$$S_u = 420 (R_c)^{d_n-d}, \quad (4)$$

где d_n – размерность поверхности частиц, d – размерность евклидова пространства ($d = 3$).

Размерность поверхности частиц по своей сути представляет фрактальную размерность d_n : $D = d_n$. Поэтому

$$S_u = 420 (R_c)^{D-3} \quad (5)$$

Размер частиц наполнителя в значительной степени влияет на физические свойства наполненного материала посредством влияния на степень кристалличности и структуру межфазного слоя, что определяет влияние размера частиц наполнителя на электрическую проводимость композитного материала и сказывается на изменении перколяционного барьера при введении в полимер частиц различного диаметра.

Используя представление о частице как о сферическом объекте и феноменологическую связь величины усредненной удельной площади поверхности частиц S_u со средним диаметром этих частиц D_p [54], можно получить соотношение

$$S_u = 6 / d_u D_p, \quad (6)$$

где d_u – плотность материала наполнителя.

Экспериментальные данные, полученные в работе [13], позволяют получить величины эффективных радиусов частиц наполнителя, а также определить зависимость величины порога перколяции системы ПЭВП/ТУ (Φ_c) от размера частиц ТУ (рис. 2). Зависимость может быть аппроксимирована кривой дробного порядка, из которой следует, что

$$R = 300 \Phi_c^{1,42}, \quad (7)$$

где R – средний эффективный радиус частиц наполнителя.

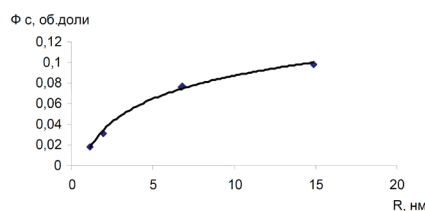


Рис. 2. Зависимость величины порога перколяции при комнатной температуре от размера частиц наполнителя для системы ПЭВП/ТУ.

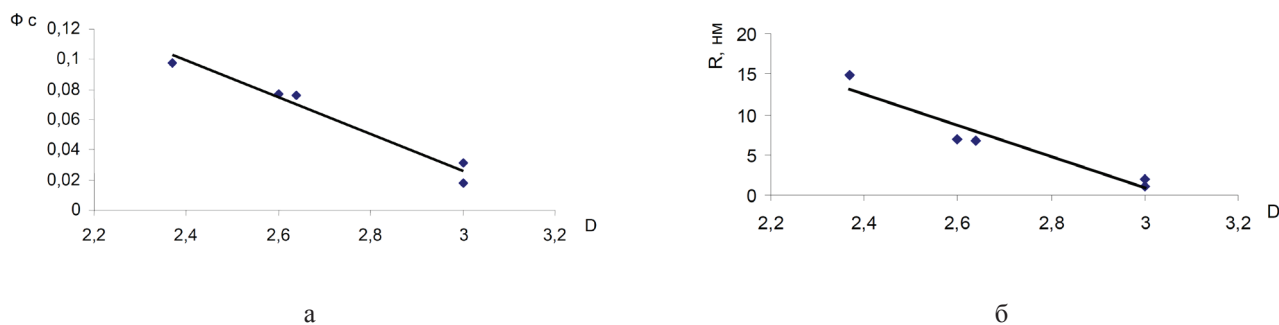


Рис. 3. Зависимость величины порога перколяции (а) и радиуса частицы (б) от фрактальной размерности для системы ПЭВП/ТУ.

После подстановки соответствующих выражений в формулу (1), получим

$$1/\Phi_c = 1 + 4 d_c [1.26(300 \Phi_c^{1.42})^{D-3} + 0.9] \quad (8)$$

Соотношение (8) позволяет вычислить фрактальную размерность D , а затем толщину межфазного (адсорбционного) слоя (δ) по соотношению, предложенному в работе [55]:

$$\delta = l_{st} (R/l_{st})^{2(d-D)/d}, \quad (9)$$

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактальный объект; l_{st} – нижний линейный масштаб фрактального поведения, который для полимеров принимается равным длине статистического сегмента [56].

Для полиэтилена длина статистического сегмента, представляющего длину структурного элемента полимерной цепи, составляет 2.08 нм [57].

Расчеты, проведенные с использованием экспериментальных данных работы [13], показали, что величина фрактальной размерности изученных образцов изменяется в пределах от 2.37 до 3, а толщина межфазного слоя – от 22.53 до 0.6 нм. На рис. 3 представлены зависимости порога перколяции (Φ_c) от фрактальной размерности (рис. 3а) и зависимость радиуса частиц от фрактальной размерности при достижении порога перколяции (рис. 3б). Обе зависимости имеют линейный характер и показывают, что с увеличением фрактальной размерности уменьшается величина порога протекания (перколяции) и размер частиц, при котором реализуется падение сопротивления в рассматриваемой системе.

Из анализа изменения фрактальной размерности при взаимодействии полимерных макромолекул с поверхностью твердого наполнителя [58] следует, что повышение фрактальной размерности частиц наполнителя отражает повышение его шероховатости, при этом увеличивается величина площади поверх-

ности частиц и повышается усиливающий эффект нанонаполнителей в полимере. В работе [25] доказывается, что максимальный уровень адгезии реализуется при одинаковых фрактальных размерностях межфазного слоя и объемной полимерной матрицы. Поэтому энергетически выгодным является образование межфазного слоя с такой же фрактальной размерностью, которая характерна для полимерной матрицы. С другой стороны, если размер частиц равен величине элементарного структурного звена макромолекулы, которым является длина статистического сегмента полимерной цепи, то размещение таких сегментов полностью на твердой поверхности становится затруднительным, и взаимодействие сегментов макромолекул с частицами происходит не по всей поверхности, а только в точках соприкосновения. Поэтому изменяется и фрактальная размерность той части макромолекул, которая входит в межфазный слой.

В работе авторы [59] авторы показали, что измерение фрактальной размерности поверхности d_{sp} адсорбцией «молекул» с конечными размерами приводит к экстремальной зависимости d_{sp}^a от реальной размерности d_{sp} , а именно, при $d_{sp} > 2.5$ было получено следующее соотношение в системе трехмерного евклидова пространства:

$$d_{sp}^a = 5 - d_{sp}. \quad (10)$$

Это означает, что сегменты не могут следовать шероховатости поверхности частиц и по мере роста d_{sp} воспринимают ее как все более и более гладкую (при $d_{sp} = 3$ величина $d_{sp}^a = 2$, согласно уравнению (10)). Следовательно, размерность d_{sp} следует заменить на d_{sp}^a .

В соответствии с этим представлением корректная оценка размера частиц и величины перколяционного барьера имеет место при фрактальной размерности не выше 3, при других условиях необходимо производить уточнение величины фрактальной размерности.

Согласно уравнению (8), D достигает величины 3 при $\Phi = 0.053$ объемных единиц, что соответствует размеру частиц $R = 4.63$ нм, и толщина межфазного слоя при этих условиях составляет $\delta = l_{st}$. Таким образом, при реализации наибольшей проводимости в случае размера частиц, сравнимых с размером элементарной структурной единицы полимерной цепи, фрактальная размерность составляет не менее 3, а радиус таких частиц не превышает 4.63 нм.

Из рис. 4 видно, что величина порога перколяции уменьшается с увеличением фрактальной размерности межфазного слоя. Эта зависимость имеет две области. Поскольку, согласно приведенному выше соображению, фрактальная размерность не может превышать 3, то достигнув величины порога протекания размером 53% об. величина фрактальной размерности становится максимально возможной, и при дальнейшем уменьшении величины порога протекания ее следует рассчитывать по уравнению (10). Величина порога протекания уменьшается с уменьшением толщины межфазного слоя (рис. 5), а толщина межфазного слоя увеличивается пропорционально величине частиц наполнителя (рис. 6).

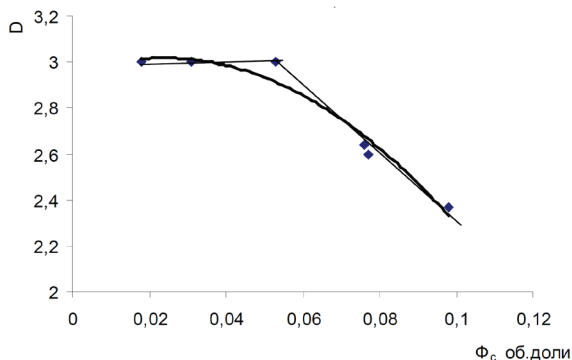


Рис. 4. Зависимость фрактальной размерности от величины порога протекания системы ПЭВП/ТУ.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что зависимость сопротивления системы ПЭВП/ТУ от концентрации наполнителя является опосредованной величиной. Сопротивление (или проводимость) такой системы будет в значительной степени зависеть от толщины межфазного слоя и способа его организации (фрактальной размерности). Это положение следует из представления о проводимости, возникающей при образовании непрерывной проводящей сетки из наполнителей или реализации эффекта туннелирования. Оба эти процесса зависят как от расстояния между частицами, так и от способа расположения сегментов макромолекул между этими частицами, что зависит от свойств межфазного слоя. В результате следует ожидать строгую зависимость со-

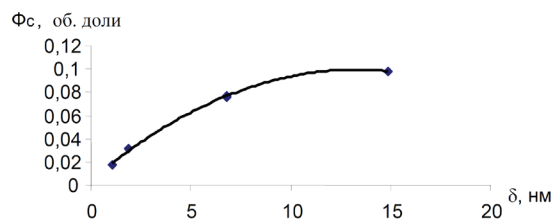


Рис. 5. Зависимость величины порога протекания от толщины межфазного слоя.

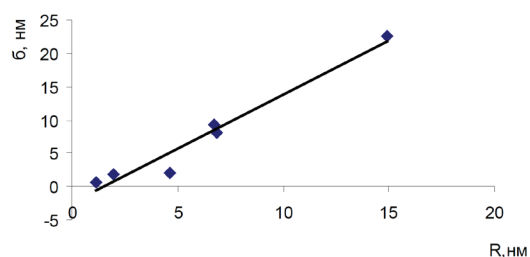


Рис. 6. Зависимость толщины межфазного слоя от радиуса частиц ТУ при достижении перколяционного барьера.

противления от фрактальной размерности и толщины межфазного слоя. В работе [13] приведены экспериментальные данные, позволяющие оценить такие зависимости для системы ПЭВП/ТУ (рис. 7 и 8).

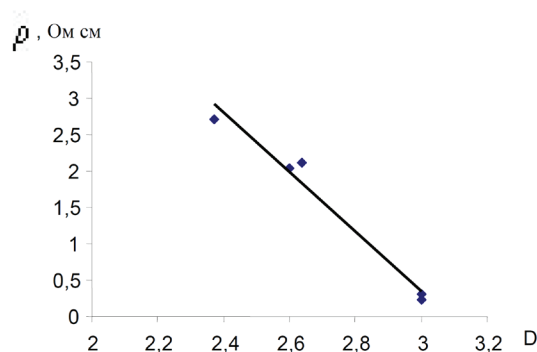


Рис. 7. Зависимость удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ, достигшей порога перколяции при комнатной температуре, от фрактальной размерности межфазного слоя.

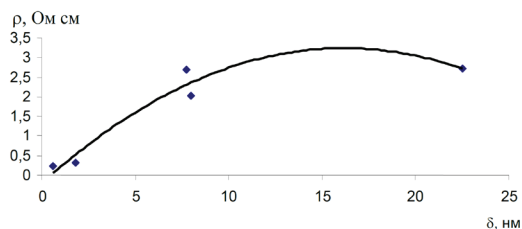


Рис. 8. Зависимость удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ, достигшей порога протекания при комнатной температуре, от толщины межфазного слоя.

Если зависимость сопротивления от фрактальной размерности носит линейный характер (с увеличением размерности межфазового слоя сопротивление уменьшается), то зависимость сопротивления при достижении порога перколяции при комнатной температуре наиболее удовлетворительно аппроксимируется квадратичной зависимостью. Квадратичная зависимость сопротивления от толщины слоя объясняется аналогичного типа зависимостью фрактальной размерности от толщины слоя (рис. 9).

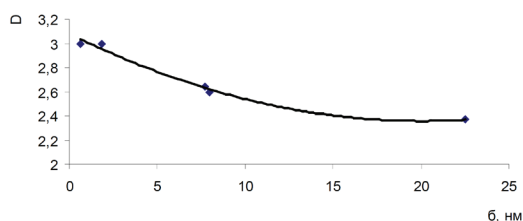


Рис. 9. Зависимость фрактальной размерности межфазного слоя системы ПЭВП/ТУ, при реализации порога протекания при комнатной температуре, от толщины этого слоя.

Таким образом, уменьшение толщины межфазного слоя при уменьшении размера частиц приводит к увеличению фрактальной размерности области между полимером и частицами наполнителя, что сказывается на уменьшении порога перколяции наполненной системы и уменьшении сопротивления при достижении этого порога.

Следует отметить, что для рассматриваемой системы ПЭВП/ТУ на процесс реализации проводимости будет оказывать влияние не только структура и величина межфазного слоя, но и степень кристал-

личности полимерной матрицы [13, 60], и, более того, эти процессы будут определять друг друга при формировании общей структуры наполненной системы. К тому же, согласно приведенным особенностям в расположении молекул относительно частиц наполнителя, более корректной будет характеристика свойств межфазного слоя с использованием величин изменения фрактальных размерностей этого слоя.

В работе [25] приведен метод оценки энергии адгезионного взаимодействия для композиций ароматического полиамида, наполненных углеродными волокнами. Метод основан на том положении, что по мере понижения значения размерности заполнения веществом трехмерного пространства при переходе из объемной части материального объекта на его поверхность высвобождается энергия, которая экспериментально обнаруживается как поверхностная энергия конденсированной фазы. Величина поверхностной энергии оценивается разностью фрактальных размерностей в полимерной матрице и на поверхности наполнителя [61].

В работе также показано, что уменьшение величины фрактальной размерности в межфазном слое или увеличение разности фрактальных размерностей в матрице и в межфазном слое приводит к росту прочности межфазного слоя. Для оценки этого явления использована плотность энергии W_k , заключенной в межфазном слое [62]. Зависимость энергии W_k от разности фрактальных размерностей носит линейный характер. Сделан вывод, что уменьшение размерности распределения вещества межфазного слоя в трехмерном пространстве приводит к высвобождению энергии, которую необходимо компенсировать «закачкой» механической энергии для разрушения межфазного слоя.

Таким образом, чем меньше фрактальная размерность межфазного слоя, тем труднее он разрушается, поскольку сильные взаимодействия между наполнителем и полимерной матрицей на межфазной границе стремятся снизить молекулярную подвижность в окрестности поверхности наполнителя по сравнению с полимерной матрицей.

В рамках рассмотренных представлений можно заключить, что уменьшение сопротивления и величины перколяционного барьера системы ПЭВП/ТУ с ростом фрактальной размерности связано при прочих равных условиях с уменьшением размера межфазного слоя и с увеличением молекулярной подвижности в объеме этого слоя.

На рис. 10 показана зависимость удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ от разности фрактальных размерностей в полимерной матрице и межфазном слое. Зависимость имеет линейный характер и свидетельствует о том, что уменьшению сопротивления (росту проводимости) соответствует уменьше-

ние энергии, запасенной в межфазном слое. Это означает, что если величины фрактальной размерности в полимерной матрице и межфазном слое совпадают, то на разрушение этого слоя потребуется минимальная энергия, и в соответствии с этим, образование проводящей цепочки из частиц наполнителя потребует наименьших энергетических затрат. Для оценки этого процесса можно использовать зависимость относительного сопротивления системы ПЭВП/ТУ, содержащей наполнитель выше порога протекания, при комнатной температуре от относительной разности фрактальных размерностей, имеющую линейный характер (рис. 11):

$$R/R_{\min} = 18(3.14 - D) \text{ или } R/R_{\min} = 18(\pi - D) \quad (11)$$

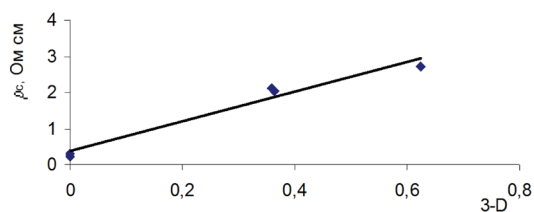


Рис. 10. Зависимость удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ от разности фрактальных размерностей в полимерной матрице и в межфазном слое при комнатной температуре при реализации порога протекания.

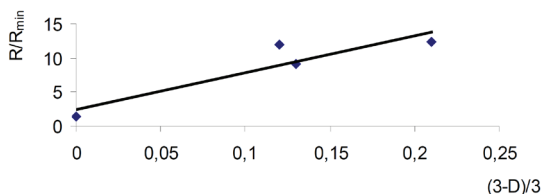


Рис. 11. Зависимость относительного удельного сопротивления системы ПЭВП/ТУ, находящейся при комнатной температуре при реализации порога протекания, от относительной разности фрактальной размерности.

Экспериментальная часть

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись композиции на основе термопластичных полимеров: полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) Eltex A4009 фирмы BP Solvay (Бельгия) с показателем текучести расплава при 190°C 0.8 г/10 мин, плотностью 0.958 г/см³ и электропроводящий технический углерод (ТУ) марки П 366-Э с удельной внешней поверхностью 110-130 м²/г, удельной адсорбционной поверхностью 170-190 м²/г, удельным объемным электросопротивлением при плотности 0.5 г/см³ – 6·10⁻³ Ом·м. Вводимое количество наполнителя рассчитывалось таким образом, чтобы его значение не было меньше «порога протекания» (перколяционного барьера), составляющего для рассматриваемой системы ПЭВП/ТУ 10% мас. [63, 64].

Приготовление композиций производилось в закрытом роторном смесителе «Брабендер» с объемом рабочей камеры 30 мл с жидкостным обогревом в течение 10 мин со скоростью вращения роторов 50 об/мин. Температура смешения для ПЭВП составила 160°C. Процесс изготовления образцов для испытаний осуществляли на гидравлическом прессе при температуре 200°C. Образцы в виде дисков толщиной около 1 мм и диаметром 50 мм помещались между электродами в термостат, где задавалась температура с точностью до 0.1°C. На электроды подавалось постоянное напряжение 100 или 10 В. Измерение сопротивления образцов проводилось тераомметром Е6-13А двумя способами:

- 1) с выключенным электрическим полем в процессе нагревания образца до заданной температуры;
- 2) с включенным постоянным полем в процессе нагревания.

Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые, описывающие процесс изменения сопротивления системы ПЭВП/ТУ в электрическом поле величиной 100 В при разных температурах, обнаруживают различный характер (рис. 12). Прогрев системы в электрическом поле более 2 мин изменяет зависимость сопротивления от температуры кардинальным образом. Если при 30°C сопротивление увеличивается и достигает в течение 5 мин своего максимального значения, которое не изменяется на протяжении всего последующего времени выдержки материала в изотермических условиях (60 мин), то изменение сопротивления при более высоких температурах (40–70°C) имеет экстремальный характер. Скорость падения сопротивления образцов при длительном воздействии электрического поля пропорционально температуре образцов. Этот эффект также наблюдали в работе [32].

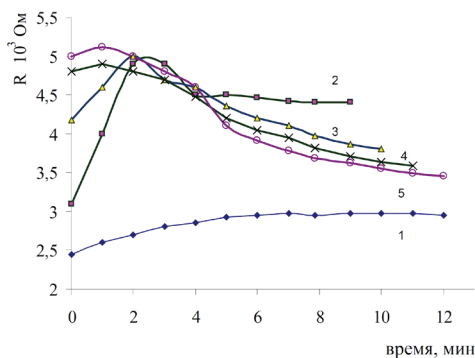


Рис. 12. Кинетические кривые изменения сопротивления ПЭВП, наполненного 10% мас. технического углерода (ТУ), полученные при прогреве в постоянном поле (напряжение, подаваемое на электроды, 100 В) и температуре: 1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 70°C.

Наблюдение за изменением сопротивления системы ПЭВП/ТУ при отключении напряжения на пластинах электродов между измерениями дает аналогичную картину хода зависимости сопротивления от времени выдержки образцов при разных температурах (рис. 13).

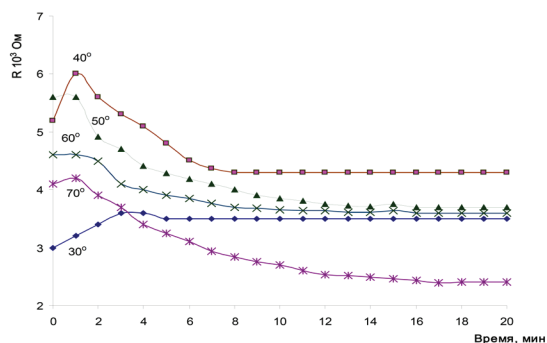


Рис. 13. Кинетика изменения относительного сопротивления композитного материала ПЭВП, содержащего 10% мас. ТУ при включении поля 100 В в процессе измерения сопротивления: 1 – 30°C; 2 – 40°C; 3 – 50°C; 4 – 60°C; 5 – 70°C.

Аналогичные зависимости были найдены для более слабого поля, получаемого при приложении к электродам напряжения 10 В [18] (в настоящем изложении соответствующие графики не приводятся).

Исходя из модели о влиянии межфазных слоев на сопротивление композитного материала, приведенной в теоретической части, можно предположить, что изменение сопротивления в течение первых 5 мин исследования образцов связано, в том числе, и с перестройкой структуры в межфазном слое, что должно отразиться на изменении фрактальной размерности этого слоя. Оценка изменения фрактальной размер-

ности при прогреве ПЭВП, содержащем 10% мас. ТУ, в постоянном поле и поле, включающем только при измерении сопротивления, показала, что изменение фрактальной размерности согласно формуле (11) определяется зависимостью

$$\Delta D = (R/R_0 - 2.5)/18 \quad (12)$$

Соответствующие зависимости приведены на рис. 14. Во всех случаях изменение фрактальной размерности имеет отрицательный знак, что свидетельствует об уменьшении размерности в процессе исследования образцов. Наибольшее изменение фрактальной размерности имеет место при 60 и 70°C. Для этих температур значения изменения размерности не зависят от того, находится ли образец в постоянном поле или это поле включается лишь в процессе проведения измерений сопротивления. Но при более низких температурах наименьшему изменению фрактальной размерности способствует постоянное поле. Электростатическое поле как бы производит стабилизирующее воздействие, поскольку изменение фрактальной размерности отражает перестройку структуры в межфазном слое. Наибольшее стабилизирующее влияние поля на фрактальную размерность, а, следовательно, и на величину межфазного слоя, наблюдается при 30-40°C и большей величине поля (100 В, рис. 14, кривая 1).

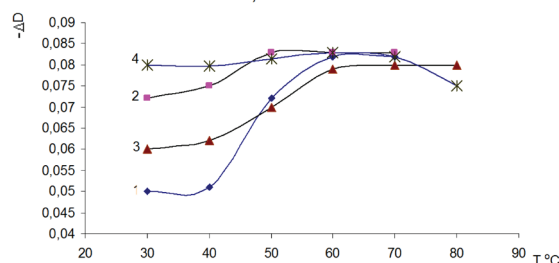


Рис. 14. Влияние температуры на изменение фрактальной размерности межфазного слоя в ПЭВП, содержащем 10% об. ТУ, при прогреве в постоянном поле величиной 100 В (1) и 10 В (3). Изменение фрактальной размерности при отключении поля в процессе прогрева: 2 – для 100 В; 4 – для 10 В.

О стабилизирующем действии на структуру наполненной системы постоянного электрического поля говорит и тот факт, что время достижения максимального значения сопротивления в начальной фазе исследования образцов при прочих равных условиях является наибольшим при действии постоянного поля (рис. 15).

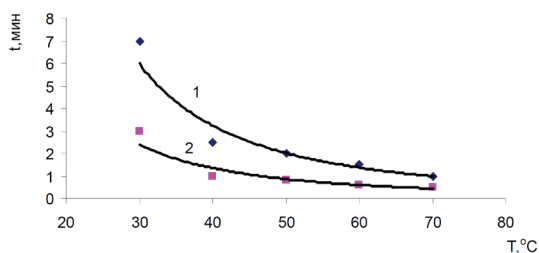


Рис. 15. Зависимость времени достижения наибольшего сопротивления образцов ПЭВП, содержащих 10% мас. ТУ, в начальный период изотермических исследований от температуры: 1 – в постоянном поле при напряжении на электродах 100 В; 2 – в поле при напряжении на электродах 100 В, включаемом для измерения сопротивления.

Из рис. 15 видно, что нахождение образцов в постоянном поле увеличивает время достижения максимального сопротивления. Если первоначальный рост сопротивления, как следует из предлагаемой модели, связан со структурной перестройкой системы, то постоянное поле задерживает эту перестройку. Время структурной перестройки до увеличения токопроводящих каналов (уменьшения сопротивления) уменьшается с увеличением температуры, что, в общем, объясняется энергетическим фактором. Прогрев в постоянном поле образцов увеличивает время достижения максимального сопротивления. Возможно, это связано с влиянием электрического поля на термофлуктуационные процессы. Поле сдерживает структурные перегруппировки при нагревании образцов и действует как консерватор токопроводящих каналов (токопроводящей сетки из цепочки частиц наполнителя).

В работе [13] увеличение электрического сопротивления в начальный период измерения связывают с процессом передачи тепла в образце. Однако, в представленных в данной работе результатах измерения проводились после прогрева образца в термостате в изотермических условиях, при которых характер кинетических зависимостей не изменился.

Нагревание систем, содержащих полимерную матрицу, сопровождается релаксационными процессами с последовательным «размораживанием» различных форм молекулярной подвижности. Различают α -переходы, которые связывают с увеличением подвижности крупных участков молекул-сегментов, кооперированное с движением соседних молекул, и β -переходы, определяющие увеличение подвижности отдельных, сравнительно небольших участков макромолекул полимера. Наступление этих процес-

сов связывают с определенным значением температур системы – T_α и T_β соответственно. T_α носит название «температура стеклования», так как при ней происходит переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Оба перехода, характеризующиеся для конкретной системы определенными температурами или температурными интервалами, осуществляются за счет локальных флуктуаций энергии, которые способствуют преодолению энергетических барьеров в элементарных актах переходов. Величиной таких барьеров является эффективная энергия активации релаксационных процессов. Знание величины энергии активации и влияющих на нее параметров позволяет количественно охарактеризовать элементарные акты процесса.

Поскольку перестройка структуры носит релаксационный характер, то ее следует оценивать с использованием некоего характеристического времени, смысл которого аналогичен времени релаксации (τ). Используя полученные экспериментальные данные (рис. 15), можно оценить энергию активации структурных преобразований наполненной системы в процессе измерения сопротивления.

Переход системы из одного состояния в другое осуществляется за счет локальных флуктуаций энергии при том условии, что энергия флуктуации $E_f \geq U$, где U – барьер перехода. Среднее время ожидания локальной флуктуации энергии $E_f(\tau)$ зависит от температуры и описывается фундаментальным выражением [65], которое нашло подтверждение методом компьютерного моделирования в твердых телах [66].

Для величины времени локальной флуктуации, равной времени релаксации (времени ожидания перехода в элементарном акте процесса), получена зависимость

$$\tau = \tau_0 \exp(U/kT), \tag{13}$$

где τ_0 – период колебания атомов в конденсированных телах (10^{-13} – 10^{-12} с).

На основании того, что времена локальных флуктуаций структурных единиц макромолекул определяют время перехода системы из одного энергетического состояния в другое [7], можно оценить энергию активации этого процесса, используя параметры уравнения (13).

На рис. 16 представлена зависимость логарифма отношений времен достижения максимального сопротивления для системы ПЭВП, наполненной 10% мас. ТУ, от разницы обратных значений соответствующих температур. Зависимость имеет линейный характер и определяется соотношением

$$\ln(t/t_x) = 0.683 + 3036 (1/T - 1/T_x), \tag{14}$$

где t – время достижения максимума при базовой

температуре T ; t_x – время достижения максимума при температуре T_x ; $\ln(t/t_x) = 0.1699$ – соотношение колебаний структурных единиц макромолекул в соответствующих состояниях, а отношение $U/R = 3036$. Из этих значений можно получить энергию активации процесса изменения сопротивления $U \approx 25.23$ кДж/моль, что совпадает с энергией активации разрушения полимерной сетки (или узлов зацепления – λ -переход) и очень близка к энергии активации β -перехода для ПЭВП [67].

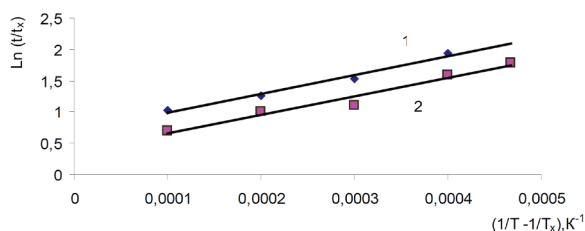


Рис. 16. Зависимость относительного времени достижения максимального сопротивления для системы ПЭВП, наполненного 10% мас. ТУ, от разницы обратных значений соответствующих температур: 1 – в постоянном поле 100 В; 2 – в постоянном поле 10 В (t – время достижения максимального сопротивления при базовой температуре T ($T = 343$ К); T_x – температура прогрева образцов; t_x – время достижения максимального сопротивления при температуре T_x).

Значение энергии активации соответствующего процесса при прогревании образцов в постоянном электрическом поле величиной 10 В (рис. 16, кривая 2) составляет 24.6 кДж/моль.

Расчет энергий активации переходных процессов наполненной системы при периодически включаемых полях показал, что их значения меньше, чем для постоянных полей (таблица).

Из таблицы видно, что для реализации процесса перехода системы из одного состояния с начальным сопротивлением в состояние с максимальным сопротивлением при постоянном действии поля требуется больше энергетических затрат, чем в отсутствие постоянного электрического поля. Более того, чем

Список литературы:

1. Bigg D.M. Electrical properties of metal-filled polymer composites // Metal-Filled Polymers: Properties and Applications / Ed. S.K. Bhattacharya. New York: Marcel Dekker, 1986. P. 165–226.
2. Delmonte J. Metal/Polymer Composites. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 245 p.

Значение энергий активации релаксационных процессов ПЭВП, содержащего 10% мас. ТУ

Величина напряжения на электродах, В	U при постоянном поле, кДж/моль	U при отсутствии постоянного поля, кДж/моль	ΔU , кДж/моль
100	25.23	19.8	5.6
10	24.6	22.6	2.0

поле интенсивней (больше напряжение на электродах), тем энергия активации выше. Разность энергий активации в присутствии и в отсутствие электростатического поля показывает эффект действия этого поля на процесс изменения состояния системы. При увеличении поля в 10 раз этот эффект увеличивается более чем в два раза.

Выводы

Таким образом, из анализа имеющихся в литературе данных и из полученных экспериментальных результатов можно заключить, что при реализации состояния электропроводности в наполненной системе на основании ПЭВП и ТУ наряду с уже предложенными в литературе моделями с высокой вероятностью имеет место такая модель, в которой важную роль играют межфазный слой и влияние на него прикладываемого напряжения.

Свойства межфазного слоя можно охарактеризовать с позиций фрактальных представлений. На основе таких представлений показано, что по мере увеличения фрактальной размерности межфазного слоя (уменьшения размера частиц наполнителя) уменьшается величина межфазного слоя, что сопровождается уменьшением сопротивления наполненной системы. Этот факт свидетельствует о различии структур межфазного слоя. Действие постоянного электрического поля стабилизирует структуру межфазного слоя, препятствуя его изменению. Поэтому при действии электрического поля фрактальная размерность изменяется в меньшей степени.

Энергия активации соответствующего перехода, который имеет релаксационный характер, также зависит от действия поля. С увеличением интенсивности поля энергия активации процесса возрастает.

References:

1. Bigg D.M. Electrical properties of metal-filled polymer composites // Metal-Filled Polymers: Properties and Applications / Ed. S.K. Bhattacharya. New York: Marcel Dekker, 1986. P. 165–226.
2. Delmonte J. Metal/Polymer Composites. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 245 p.

3. Donnet, J.B., Bansaland, R.C., Wang, M.J. Carbon Black: Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 1993. 284 p.
4. Wypych G. Handbook of Fillers: 2nd Ed. Chem. New York: Tec., 2000. 693 p.
5. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. New York: Taylor & Francis, 1991. 195 p.
6. Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. New York: Wiley, 1983. 307 p.
7. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. 341 с.
8. De Gennes P. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. 331 p.
9. Комова Н.Н., Сыров Ю. В., Григорьев М.А. // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 5. С. 58–62.
10. Sommers D.J. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1984. V. 23(1). P. 83–98.
11. Карпов С.В., Герасимов В.С., Исаев И.Л., Обущенко А.В. // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68. № 4. С. 484–494.
12. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 3408–3418.
13. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // J. Appl. Polym. Sc. 2007. V. 106. P. 2065–2074.
14. Komova N.N., Shibryaeva L.S. // Abstr. XX Int. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015). Nizhni Novgorod. 22–26 June 2015. Nizhni Novgorod, 2015. P. 256.
15. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Городницкий М.С. // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 3. С. 35–40.
16. Komova N.N., Zaikov G.E. Model Representations of the Effect of Temperature on Resistance Polypropylene Filled with Carbon Black // Physical Chemistry Research for Engineering and Applied Sciences. 2014. V. 3: High Performance Materials and Methods. Apple Academic Press, Inc. 145 p.
17. Zhang J.F., Zheng Q., Yang Y.Q., Yi X. S. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 3112–3118.
18. Комова Н.Н., Капитонов В.М., Барашкова И.И., Марков В.А. // Материалы X Междунар. научно-практ. конф. «Дни науки 2014». Прага, 2014. С. 51–57.
19. Lipatov Yu.S. Polymer Reinforcement. Toronto: Chem. Tech. Publishers, 1995. 278 p.
20. Ahmed S., Jones F.R. // Composites. 1988. V. 19. № 2. P. 277–282.
21. Барашкова И.И., Комова Н.Н., Мотякин М.В., Потапов Е.Э., Вассерман А.М. // ДАН. 2014. Т. 456. № 4. С. 437–440.
22. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. New York: Wiley Interscience, 1997. 784 p.
23. Зеленый Л.М., Милованов А.В. // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174. № 8. С. 809–852.
24. Кузеев И.Р., Самигуллин Г.Х., Куликов Д.В., Закиричная М.М. Сложные системы в природе и
3. Donnet, J. B., Bansaland, R.C., Wang, M.J. Carbon Black: Science and Technology. New York: Marcel Dekker, 1993. 284 p.
4. Wypych G. Handbook of Fillers: 2nd Edition Chem. New York: Tec., 2000. 693 p.
5. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. New York: Taylor & Francis, 1991. 195 p.
6. Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. New York: Wiley, 1983. 307 p.
7. Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. Statisticheskaya fizika makromolekul (Statistical physics of macromolecules). M.: Nauka, 1989. 341 p.
8. De Gennes P. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca and London: Cornell University Press, 1979. 331 p.
9. Komova N. N., Syrov Yu. V., Grigor'ev M.A. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2006. № 5.V. 1. P. 58–62.
10. Sommers. D. J. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1984. V. 23(1). P. 83–98.
11. Karpov S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Obushchenko A.V. // Colloid Journal. 2006. V. 68. № 4. P. 484–494.
12. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 3408–3418.
13. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // J. Applied Polymer Science. 2007. V. 106. P. 2065–2074.
14. Komova N.N., Shibryaeva L.S. // Abstr. XX Int. conf. on chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2015). Nizhni Novgorod. 22-26 June 2015. Nizhni Novgorod, 2015. P. 256.
15. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V., Gorodnickij M.S. // Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksii. 2013. № 3. P. 35–40.
16. Komova N.N., Zaikov G. E. Model Representations of the Effect of Temperature on Resistance Polypropylene Filled with Carbon Black // Physical Chemistry Research for Engineering and Applied Sciences. 2014. V. 3: High Performance Materials and Methods. Apple Academic Press, Inc. 145 p.
17. Zhang J. F., Zheng Q., Yang Y.Q., Yi X. S. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 3112–3118.
18. Komova N.N., Kapitonov V.M., Barashkova I.I., Markov V.A. // Materialy X Mezhdunar. nauchno-prakt. konf. «Dni nauki 2014» [Materials of X Intern. nauchno-prakt. Conf. "The days of science 2014"]. Praga. 2014. P. 51–57.
19. Lipatov Yu.S. Polymer Reinforcement. Toronto: Chem. Tech. Publishers, 1995. 278 p.
20. Ahmed S., Jones F.R. // Composites. 1988. V. 19. № 2. P. 277–282.
21. Barashkova I.I., Komova N.N., Motyakin M.V., Potapov E.Eh., Vasserman A.M. // Doklady Akademii Nauk. 2014. V. 456. № 4. P. 437–440.
22. Adamson A.W., Gast A.P. Physical Chemistry of Surfaces. New York: Wiley Interscience, 1997. 784 p.
23. Zelenyj L.M., Milovanov A.B. // Physics-

- технике. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997. 225 с.
25. Козлов Г.В., Буря А.И., Алоев В.З., Яновский Ю.Г. // *Физическая мезомеханика*. 2005. Т. 8. № 2. С. 35–38.
 26. Якубов Т.С. // *ДАН СССР*. 1988. Т. 303. № 2. С. 425–428.
 27. Huang J.C. // *Adv. Polym. Technol.* 2002. V. 21. P. 299–306.
 28. Janzen J. // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 966–974.
 29. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // *Book of abstracts. 1st Int. Symposium on Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Composites. Dresden, Germany, 24–27 April 2005. Dresden, 2005. P. 25–28.*
 30. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // *Book of abstracts. 27th National Convention of the Italian Association of the Science and Technology of Macromolecules. Naples, Italy, 2005. P. 101–108.*
 31. Комова Н.Н. // *Сб. трудов Всерос. науч. конф. «Математика, информатика, естествознание в экономике и обществе» (МИЕСЭКО-2015). Москва, 30 января 2015 г. М.: МФЮА, 2015. Т. 1. С. 110–115.*
 32. Комова Н.Н., Заиков Г.Е. // *Вестник Казанского технологического университета*. 2015. Т. 18. № 11. С. 8–14.
 33. Heaney M. B. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 2602–2604.
 34. Tawalbeh T.M., Saq'an S., Yasin S.F., Zihlif A.M., Ragosta G. // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*. 2005. V. 16. P. 351–354.
 35. Mott N.F., Davis E.A. *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Glarendon Press, 1971. 438 p.
 36. Di W., Zhang G. // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 695–697.
 37. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 59. P. 383–387.
 38. Dafu W., Tiejun Z., Yi X.-S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 77. P. 53–58.
 39. Azulay D., Eylon M., Eshkenazi O., Toker D., Balberg M., Shimoni N., Millo O., Balberg I. // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. P. 1–4.
 40. Huang J.C. // *Adv. Polym. Technol.* 2002. V. 21. P. 299–304.
 41. Foulger S.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 1573–1579.
 42. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. // *Carbon*. 2001. № 39. P. 375–382.
 43. Hou Y.H., Zhang M. Q., Rong M.Z., Yu G., Zeng H.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 84. P. 2768–2772.
 44. Huang S.J., Lee J.K., Ha C.S. // *Colloid. Polym. Sci.* 2004. V. 282. P. 575–586.
 45. Park J.S., Kang P.H., Nho Y.C., Suh D.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. P. 2316–2322.
 46. Tang H., Chen X., Luo Y. // *Eur. Polym. J.* 1996. V. 32. P. 963–971.
 24. Kuzeev I.R., Samigullin G.Kh., Kulikov D.V., Zakirnichnaya M.M. *Slozhnye sistemy v prirode i tekhnike (Complex systems in nature and technology)*. Ufa: Izd-vo UGNTU, 1997. 225 p.
 25. Kozlov G.V., Burya A.I., Alov V.Z., Yanovskij Yu.G. // *Fizicheskaya mezomekhanika (Physical mesomechanics)*. 2005. V. 8. № 2. P. 35–38.
 26. Yakubov T.S. // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1988. V. 303. № 2. P. 425–428.
 27. Huang J.C. // *Adv. Polym. Technol.* 2002. V. 21. P. 299–306.
 28. Janzen J. // *J. Appl. Phys.* 1975. V. 46. P. 966–974.
 29. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // *Book of abstracts. 1st Int. Symposium Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Composites. Dresden. Germany. 24-27 Aprile 2005. Dresden. P. 25–28.*
 30. Traina M., Pegoretti A., Penati A. // *Book of abstracts. 27th National Convention of the Italian Association of the Science and Technology of Macromolecules. Naples. Italy. 2005. P. 101–108.*
 31. Komova N.N. // *Sbornik trudov Vserossijskoj nauchnoj konferencii «Matematika, informatika, estestvoznaniye v ehkonomike i obshchestve» [Proceedings of all-Russian scientific conference "Mathematics, Informatics, natural Sciences in the economy and society"] (MIESEKO–2015). Moscow. January 30, 2015. M.: MFUA, 2015. T. 1. S. 110–115.*
 32. Komova N.N., Zaikov G.E. // *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*. 2015. V. 18. № 11. P. 8–14.
 33. Heaney M. B. // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 2602–2604.
 34. Tawalbeh T.M., Saq'an S., Yasin S.F., Zihlif A.M., Ragosta G. // *J. Mater. Sci.: Materials In Electronics*. 2005. V. 16. P. 351–354.
 35. Mott N.F., Davis E.A. *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Glarendon Press, 1971. 438 p.
 36. Di W., Zhang G. // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. P. 695–697.
 37. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 59. P. 383–387.
 38. Dafu W., Tiejun Z., Yi X.-S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 77. P. 53–58.
 39. Azulay D., Eylon M., Eshkenazi O., Toker D., Balberg M., Shimoni N., Millo O., Balberg I. // *Phys. Rev.Lett.* 2003. V. 90. P. 1–4.
 40. Huang J.C. // *Adv. Polym. Technol.* 2002. V. 21. P. 299–304.
 41. Foulger S.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 72. P. 1573–1579.
 42. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. // *Carbon*. 2001. № 39. P. 375–382.
 43. Hou Y.H., Zhang M. Q., Rong M.Z., Yu G., Zeng H.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 84. P. 2768–2772.

47. Tang H., Chen X., Luo Y. // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. P. 1383–1395.
48. Zhang C., Wang P., Ma C.A., Wu G., Sumita M. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 466–478.
49. Zhang J.F., Zheng Q., Yang Y.Q., Yi X.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. P. 3112–3120.
50. Dai K., Zhang Y.-C., Tang J.-H., Ji X., Li Z.-M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 125. P. 561–570.
51. Kirkpatrick S. // *Rev. Mod. Phys.* 1973. V. 45. P. 574–578.
52. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Механизмы упрочнения полимерных нанокompозитов. М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2006. 240 с.
53. Pfeifer P., Avnir D.J. // *Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 3558–3560.
54. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композиционных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
55. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. // *Phys. Rev.* 1984. V. 29 A. № 12. P. 1609–1611.
56. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht – Boston: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.
57. Энциклопедия полимеров: в 3-х т. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 3. 1150 с.
58. Козлов Г.В. // *Успехи физ. наук.* 2015. Т. 185. № 1. С. 35–64.
59. Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Alcover J.F., Gatineau L., Fripiat J.J. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. № 1. P. 616–625.
60. Mamonya Ye.P. // *J. Micromole. Sci. Phys.* 1999. V. 38. P. 615–622.
61. Kozlov G.V., Lipatov Yu.S. // *Composite Interfaces.* 2002. V. 9. № 6. P. 509–527.
62. Новиков В.У., Козлов Г.В. // *Механика композитных материалов.* 1999. № 35. С. 269–290.
63. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 373 с. (Blythe A.R., Bloor D. *Electrical Properties of Polymers.* Cambridge University Press, 2005. 487 p.)
64. Mai Y.W., Yu Z.Z. *Polymer nanocomposites.* Cambridge: Wood head Publishing Ltd., 2006. 594 p.
65. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 592 с.
66. Слуцкер А.И., Михайлин А.И., Слуцкер И.А. // *Успехи физ. наук.* 1994. Т. 164. № 4. С. 357–366.
67. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.
44. Huang S.J., Lee J.K., Ha C.S. // *Colloid. Polym. Sci.* 2004. V. 282. P. 575–586.
45. Park J.S., Kang P.H., Nho Y.C., Suh D.H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89. P. 2316–2322.
46. Tang H., Chen X., Luo Y. // *Eur. Polym. J.* 1996. V. 32. P. 963–971.
47. Tang H., Chen X., Luo Y. // *Eur. Polym. J.* 1997. V. 33. P. 1383–1395.
48. Zhang C., Wang P., Ma C.A., Wu G., Sumita M. // *Polymer*. 2006. V. 47. P. 466–478.
49. Zhang J.F., Zheng Q., Yang Y.Q., Yi X.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. P. 3112–3120.
50. Dai K., Zhang Y.-C., Tang J.-H., Ji X., Li Z.-M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 125. P. 561–570.
51. Kirkpatrick S. // *Rev. Mod. Phys.* 1973. V. 45. P. 574–578.
52. Malamatov A.Kh., Kozlov G.V., Mikitaev M.A. *Mekhanizmy uprochneniya polimernykh nanokompozitov (Mechanisms of hardening of polymeric nanocomposites).* М.: Изд-во MUCTR, 2006. 240 p.
53. Pfeifer P., Avnir D.J. // *Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 3558–3560.
54. Bobryshev A.N., Kozomazov V.N., Babin L.O., Solomatov V.I. *Sinergetika kompozitsionnykh materialov (Synergy composites).* Lipeck: NPO ORIOUS, 1994. 154 p.
55. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. // *Phys. Rev.* 1984. V. 29 A. № 12. P. 1609–1611.
56. Kozlov G.V., Zaikov G.E. Structure of the Polymer Amorphous State. Utrecht – Boston: Brill Academic Publishers, 2004. 465 p.
57. *Ehnciklopediya polimerov: in 3-d Vol.* М.: Sovetskaya ehnciklopediya, 1977. V. 3. 1150 p.
58. Kozlov G.V. // *Physics-Uspekhi.* 2015. V. 185. № 1. P. 35–64.
59. Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Alcover J.F., Gatineau L., Fripiat J.J. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. № 1. P. 616–625.
60. Mamonya Ye.P. // *J. Micromole. Sci. Phys.* 1999. V. 38. P. 615–622.
61. Kozlov G.V., Lipatov Yu.S. // *Composite Interfaces.* 2002. V. 9. № 6. P. 509–527.
62. Novikov V.U., Kozlov G.V. // *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktsi.* 1999. № 35. P. 269–290.
63. Blajt Eh.R., Blur D. *Ehlekticheskie svojstva polimerov (Electrical properties of polymers).* М.: Fizmatlit, 2008. 373 p. (Blythe A.R., Bloor D. *Electrical Properties of Polymers.* Cambridge University Press, 2005. 487 p.)
64. Mai Y.W., Yu Z.Z. *Polymer nanocomposites.* Cambridge: Wood head Publishing Ltd., 2006. 594 p.
65. Frenkel' Ya.I. *Kineticheskaya teoriya zhidkostey (Kinetic theory of liquids).* М.: Nauka, 1975. 592 p.
66. Slucker A.I., Mikhajlin A.I., Slucker I.A. // *Physics-Uspekhi.* 1994. V. 164. № 4. P. 357–366.
67. Bartenev G.M., Barteneva A.G. *Relaksacionnye svojstva polimerov (Relaxation properties of polymers).* М.: Khimiya, 1992. 384 p.