СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541.64+53.082;691.175.2

Влияние ультразвуковой обработки на свойства полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки

А. Н. Комова, Н. Н. Комов, Е. Н. Кабачков, Ю. М. Шульга

Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка Московской обл., 119571

*Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка Московской обл., 119334

*e-mail:komova_@mail.ru

Исследовано влияние ультразвуковой обработки на свойства полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки. Показано, что ультразвуковая обработка приводит к изменению электрических свойств композитов, содержащих углеродные нанотрубки. Установлено, что ультразвуковая обработка приводит к изменению электрических свойств композитов, содержащих углеродные нанотрубки, в зависимости от времени обработки. Показано, что ультразвуковая обработка приводит к изменению электрических свойств композитов, содержащих углеродные нанотрубки, в зависимости от времени обработки. Установлено, что ультразвуковая обработка приводит к изменению электрических свойств композитов, содержащих углеродные нанотрубки, в зависимости от времени обработки. Показано, что ультразвуковая обработка приводит к изменению электрических свойств композитов, содержащих углеродные нанотрубки, в зависимости от времени обработки.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными механическими, электрическими и тепловыми свойствами, что делает их перспективными наполнителями для создания полимерных композитов с улучшенными характеристиками [1]. Однако эффективное использование УНТ в композитах затруднено из-за их склонности к агрегации, что приводит к ухудшению свойств материала. Для преодоления этой проблемы применяют различные методы диспергирования, среди которых ультразвуковая обработка является одним из наиболее распространенных [2, 3]. Ультразвуковая обработка позволяет разрушать агрегаты УНТ и равномерно распределять их в полимерной матрице. Однако ультразвуковая обработка может также приводить к повреждению УНТ, что снижает их эффективность как наполнителей. Поэтому важно оптимизировать условия ультразвуковой обработки, чтобы достичь хорошего диспергирования при минимальном повреждении УНТ.

Экспериментальная часть

В работе использовали многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные каталитическим пиролизом этилена. Полимерной матрицей служил эпоксидный олигомер ЭД-20, отвердитель — полиэтиленполиамин (ПЭПА). Композиты готовили следующим образом: навеску МУНТ диспергировали в ацетоне с помощью ультразвукового диспергатора, затем добавляли эпоксидный олигомер и перемешивали. После удаления ацетона при нагревании вводили отвердитель и отверждали композит при комнатной температуре в течение 24 ч. Ультразвуковую обработку проводили при различных временах (от 5 до 60 мин) и мощности (от 100 до 400 Вт). Электрическое сопротивление композитов измеряли двухзондовым методом. Механические испытания проводили на разрывной машине при растяжении образцов в виде лопаток.

Результаты и обсуждение

Установлено, что ультразвуковая обработка приводит к изменению электрических свойств композитов, содержащих углеродные нанотрубки, в зависимости от времени обработки. Показано, что ультразвуковая обработка приводит к изменению электрических свойств композитов, содержащих углеродные нанотрубки, в зависимости от времени обработки. Установлено, что ультразвуковая обработка приводит к изменению электрических свойств композитов, содержащих углеродные нанотрубки, в зависимости от времени обработки. Показано, что ультразвуковая обработка приводит к изменению электрических свойств композитов, содержащих углеродные нанотрубки, в зависимости от времени обработки.

lsÇ\uj fhÇ dxfcĤj (lO Çfhdz\uj dxfj dʒ ÇtaÇfhjsOdxfÇ-
LzʁʰÇ\fwʏ ə tsvjdz lstsdxÇ\ fwtsʷ tftsdxfdʒjtatsə) dj dzLʷ Çfhwtj ʜtsəOlsᵘ fjts?fhjəO fhjsəfhjəjdxtas GtəOdxfvdz fwtsj ə, Ç tftsᵘlstsdʒz əfhj ərətsHʳ ʜjdxO lsfwʏ dxO tsfwtsəOdxfÇ Çlcdʒjdj dxf?, ədtsfwfdʒ GtəOdxfvjj? təOlʜjdxO ə tsʙʲ jdʒdz j fjts?fhjəO tftsdxf-dʒjtaO lsj. fw tftsdʒsʰ ɹʁ OdxOdxflO tftatsfhjtsHʷʰ Çfcdcdj dj dxf?, ə Çtə Çlsjtaf\jsfhÇ fjts?fhjəO dʒOsjtafOdxO ʀ fjtsHʷ Çl lstsGts, vlsts əfhj ɹÇfwjtaf-dʒjdtsOdz dz j ÇtəÇlsjtaf\jsfhÇ wədzʁ lsfwʏ fwzdʒdʒts? fjts?fhjə GtəOdxfvdtsGts fwtsʷ Çtsʙʲ jdʒO fwzɹʜjdxfj ts ÇtəÇlsjtaj Çlcdʒjdj dxfʷ fhjstdzÇlslztɛ ə GtəOdxfvdz Çfwtsʷ ʜjdxO lsfwʏ dxO tsfwtsəj OdxOdxflO dxOfta Otədj dxfʷ Çlcdʒjdj dxfʷ lsj Çdxf Çdz Ç ÇtəÇlsjtaf\jsfÇ. ɸ ʜfwtsta-ʙvÇtsdxtsj əlOÇdʒsʜj?fhjəOj tftsdxfdʒjtadz Ç dʒsdjÇlzdz fw tftsəjtÇdtsfhjsʁ, Çtslststsj Çdʒjjls dʒjfhjsts ə dxfOftsdxdjdxdz Ç fwfhjsjdʒÇ, dʒsɹdxts tÇfwjdÇhjstaf\jsfÇ. ɸ ʜfwtsta-ʙvÇtsdxtsj əlOÇdʒsʜj?fhjəOj

ческие измерения проводили на установке, описанной в работе [11]. Образцы представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, спрессованные из порошка при давлении 1 ГПа. Для создания электрического контакта на поверхность образцов наносили серебряную пасту. Измерения проводили в интервале температур 300–500 K в воздушной атмосфере. Температуру контролировали с помощью термопары хромель–алюмель, спай которой прижимали к образцу. Электрическое напряжение на образце задавали с помощью генератора сигналов Г6-26 и измеряли вольтметром В7-40/5. Ток через образец измеряли амперметром Щ4313. Для каждого образца снимали вольт-амперные характеристики (ВАХ) при различных температурах. Для обработки результатов использовали программу, написанную в среде MATLAB.

Для описания ВАХ использовали модель, учитывающую как омическую проводимость, так и проводимость, ограниченную объемным зарядом (ПООЗ). Согласно этой модели, плотность тока j связана с напряженностью электрического поля E соотношением

$$j = \sigma E + \frac{9}{8}\varepsilon\varepsilon_0\mu\frac{E^2}{L}, \qquad (1)$$

где σ – удельная электропроводность, ε – диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная, μ – подвижность носителей заряда, L – толщина образца. Первое слагаемое описывает омический участок, второе – квадратичный участок ПООЗ. Переход от омического режима к ПООЗ происходит при напряжении $U_{пер}$, которое определяется из условия равенства обоих слагаемых.

Подвижность носителей заряда μ оценивали по времени пролета τ импульса тока. Для этого на образец подавали прямоугольный импульс напряжения амплитудой U и длительностью $\tau_и$, регистрировали форму импульса тока и определяли τ как время, за которое ток достигает половины своего максимального значения. Подвижность рассчитывали по формуле

$$\mu = \frac{L^2}{U\tau}. \qquad (2)$$

Энергию активации проводимости E_a определяли из температурной зависимости удельной электропроводности, которую строили в координатах $\ln\sigma$ – $1/T$. Линейный участок этой зависимости аппроксимировали прямой методом наименьших квадратов. Энергию активации рассчитывали по наклону прямой:

$$E_a = -k\frac{d\ln\sigma}{d(1/T)}, \qquad (3)$$

где k – постоянная Больцмана.

Для оценки концентрации носителей заряда n использовали соотношение

$$n = \frac{\sigma}{e\mu}, \qquad (4)$$

где e – элементарный заряд.

Погрешность измерений оценивали по стандартным методам обработки результатов прямых измерений. Относительная погрешность определения удельной электропроводности составила 5–7%, подвижности – 10–15%, энергии активации – 2–3%.

Для проверки воспроизводимости результатов измерения повторяли на трех образцах, приготовленных из одной партии порошка. Результаты совпадали в пределах погрешности измерений.

Для исследования влияния примесей на электрические свойства материала в порошок перед прессованием вводили добавки оксида меди(II) в количестве 0,1–1,0 мол.%. Образцы с добавками обозначали как CuO-0,1, CuO-0,5 и CuO-1,0 соответственно. Для них проводили те же измерения, что и для чистого материала.

Для исследования влияния структуры материала на электрические свойства часть образцов подвергали термической обработке при 1200 K в течение 2 ч. Обработанные образцы обозначали как ТО-1200. Для них также проводили измерения ВАХ и определяли подвижность носителей заряда.

Для исследования влияния влажности на электрические свойства часть образцов выдерживали в эксикаторе над насыщенным раствором K_2SO_4, создающим относительную влажность 97%. Такие образцы обозначали как ВЛ-97. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния освещения на электрические свойства часть образцов освещали светом с длиной волны 365 нм. Такие образцы обозначали как УФ. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния механических напряжений на электрические свойства часть образцов подвергали одноосному сжатию. Такие образцы обозначали как СЖ. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния магнитного поля на электрические свойства часть образцов помещали в магнитное поле напряженностью 1 Тл. Такие образцы обозначали как МП. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния ультразвука на электрические свойства часть образцов подвергали воздействию ультразвука частотой 1 МГц. Такие образцы обозначали как УЗ. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния ионизирующего излучения на электрические свойства часть образцов облучали гамма-квантами ^{60}Co дозой 10 кГр. Такие образцы обозначали как ГАММА. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния электрического поля на электрические свойства часть образцов помещали в электрическое поле напряженностью 1 кВ/см. Такие образцы обозначали как ЭП. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния температуры на электрические свойства часть образцов нагревали до 500 K. Такие образцы обозначали как ГОР. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния времени на электрические свойства часть образцов выдерживали в течение 1000 ч. Такие образцы обозначали как СТАР. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния химического состава на электрические свойства часть образцов синтезировали с добавками оксида цинка в количестве 0,1–1,0 мол.%. Такие образцы обозначали как ZnO-0,1, ZnO-0,5 и ZnO-1,0 соответственно. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния структуры на электрические свойства часть образцов подвергали механической активации в планетарной мельнице. Такие образцы обозначали как МА. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния влажности на электрические свойства часть образцов выдерживали в эксикаторе над насыщенным раствором $NaCl$, создающим относительную влажность 75%. Такие образцы обозначали как ВЛ-75. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния освещения на электрические свойства часть образцов освещали светом с длиной волны 254 нм. Такие образцы обозначали как УФ-254. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния механических напряжений на электрические свойства часть образцов подвергали одноосному растяжению. Такие образцы обозначали как РАСТ. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния магнитного поля на электрические свойства часть образцов помещали в магнитное поле напряженностью 0,5 Тл. Такие образцы обозначали как МП-0,5. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния ультразвука на электрические свойства часть образцов подвергали воздействию ультразвука частотой 5 МГц. Такие образцы обозначали как УЗ-5. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния ионизирующего излучения на электрические свойства часть образцов облучали гамма-квантами ^{137}Cs дозой 5 кГр. Такие образцы обозначали как ГАММА-5. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния электрического поля на электрические свойства часть образцов помещали в электрическое поле напряженностью 0,5 кВ/см. Такие образцы обозначали как ЭП-0,5. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния температуры на электрические свойства часть образцов нагревали до 450 K. Такие образцы обозначали как ГОР-450. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния времени на электрические свойства часть образцов выдерживали в течение 500 ч. Такие образцы обозначали как СТАР-500. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния химического состава на электрические свойства часть образцов синтезировали с добавками оксида алюминия в количестве 0,1–1,0 мол.%. Такие образцы обозначали как Al_2O_3-0,1, Al_2O_3-0,5 и Al_2O_3-1,0 соответственно. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния структуры на электрические свойства часть образцов подвергали механической активации в планетарной мельнице. Такие образцы обозначали как МА. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния влажности на электрические свойства часть образцов выдерживали в эксикаторе над насыщенным раствором $NaCl$, создающим относительную влажность 75%. Такие образцы обозначали как ВЛ-75. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния освещения на электрические свойства часть образцов освещали светом с длиной волны 254 нм. Такие образцы обозначали как УФ-254. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния механических напряжений на электрические свойства часть образцов подвергали одноосному растяжению. Такие образцы обозначали как РАСТ. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния магнитного поля на электрические свойства часть образцов помещали в магнитное поле напряженностью 0,5 Тл. Такие образцы обозначали как МП-0,5. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния ультразвука на электрические свойства часть образцов подвергали воздействию ультразвука частотой 5 МГц. Такие образцы обозначали как УЗ-5. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния ионизирующего излучения на электрические свойства часть образцов облучали гамма-квантами ^{137}Cs дозой 5 кГр. Такие образцы обозначали как ГАММА-5. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния электрического поля на электрические свойства часть образцов помещали в электрическое поле напряженностью 0,5 кВ/см. Такие образцы обозначали как ЭП-0,5. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния температуры на электрические свойства часть образцов нагревали до 450 K. Такие образцы обозначали как ГОР-450. Для них также проводили измерения ВАХ.

Для исследования влияния времени на электрические свойства часть образцов выдерживали в течение 500 ч. Такие образцы обозначали как СТАР-500. Для них также проводили измерения ВАХ.

ловлено образованием в стекле ионных пар Fe^{2+}–Fe^{3+}, которые являются эффективными центрами поглощения ИК-излучения [19, 20]. Для количественной оценки этого эффекта используют коэффициент χ_m, который характеризует вклад ионов железа в общее поглощение стекла. Для стекол, содержащих только Fe^{2+}, $\chi_m = 1$, а для стекол, содержащих только Fe^{3+}, $\chi_m = 0$. Для стекол, содержащих оба иона, χ_m принимает промежуточные значения. Для расчета χ_m используют уравнение $\chi_m = f(\lambda)$, где λ – длина волны излучения. Для стекол, содержащих только Fe^{2+}, $\chi_m = 1$, а для стекол, содержащих только Fe^{3+}, $\chi_m = 0$. Для стекол, содержащих оба иона, χ_m принимает промежуточные значения. Для расчета χ_m используют уравнение

$$\chi_m = 98716 \exp(0.115\lambda), \qquad (8)$$

где λ – длина волны излучения, мкм.

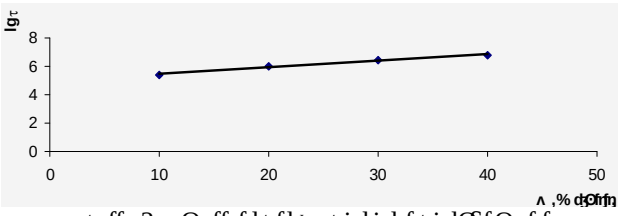


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента пропускания стекла состава 1, толщина образца 1.5 мм. Расчет по уравнению (8).

Для стекол, содержащих только Fe^{2+}, $\chi_m = 1$, а для стекол, содержащих только Fe^{3+}, $\chi_m = 0$. Для стекол, содержащих оба иона, χ_m принимает промежуточные значения. Для расчета χ_m используют уравнение

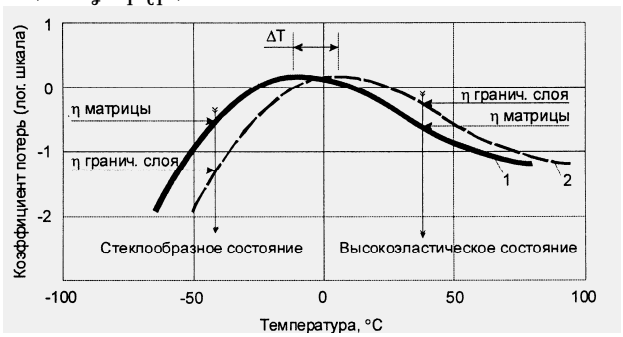


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента потерь стекол состава: 1 – исходное, 2 – содержащее F_2.

Для стекол, содержащих только Fe^{2+}, $\chi_m = 1$, а для стекол, содержащих только Fe^{3+}, $\chi_m = 0$. Для стекол, содержащих оба иона, χ_m принимает промежуточные значения. Для расчета χ_m используют уравнение

$$\frac{E_{\text{ак}}}{\eta_{\text{ст}}} = 1 + \frac{\phi\lambda}{1-\lambda}, \qquad (9)$$

где $\phi = (7\text{–}5\varepsilon)/(8\text{–}10\varepsilon)$, ε – коэффициент Пуассона. Для расчета χ_m используют уравнение

$$B = \frac{(E_{\text{ак}}/\eta_{\text{ст}}) - 1}{(\eta_{\text{ак}}/\eta_{\text{ст}}) + \phi}. \qquad (10)$$

Для стекол, содержащих только Fe^{2+}, $\chi_m = 1$, а для стекол, содержащих только Fe^{3+}, $\chi_m = 0$. Для стекол, содержащих оба иона, χ_m принимает промежуточные значения. Для расчета χ_m используют уравнение

$$\eta_{\text{ак}}/\eta_{\text{ст}} = (1+1.5\lambda\cdot\lambda)(1-\lambda\cdot\lambda), \qquad (11)$$

где λ – коэффициент Пуассона. Для расчета χ_m используют уравнение

$$tg\psi = tg\psi_0/(1+1.5\lambda\cdot\lambda). \qquad (12)$$

Для стекол, содержащих только Fe^{2+}, $\chi_m = 1$, а для стекол, содержащих только Fe^{3+}, $\chi_m = 0$. Для стекол, содержащих оба иона, χ_m принимает промежуточные значения. Для расчета χ_m используют уравнение (9) и (11).

дислокационных петель, образующихся при ионной имплантации [2]. Для определения σ использовалась формула

$$\sigma = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu b}{\sqrt{d^2 - d_0^2}}, \quad (1)$$

где α — константа, μ — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, d — диаметр петли, d_0 — диаметр ядра дислокации. Для оценки d_0 использовалась формула

$$d_0 = \frac{K b}{2\pi(1-\nu)}, \quad (2)$$

где K — коэффициент интенсивности напряжений, ν — коэффициент Пуассона. Для оценки K использовалась формула

$$K = \frac{\mu b}{2\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right), \quad (3)$$

где R — радиус петли, r_0 — радиус ядра дислокации. Для оценки r_0 использовалась формула

$$r_0 = \frac{b}{2\pi(1-\nu)}. \quad (4)$$

Для оценки R использовалась формула

$$R = \frac{d}{2}. \quad (5)$$

Для оценки μ использовалась формула

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad (6)$$

где E — модуль Юнга. Для оценки E использовалась формула

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon}, \quad (7)$$

где σ_0 — предел текучести, ε — относительное удлинение. Для оценки σ_0 использовалась формула

$$\sigma_0 = \sigma_{0.2} + k d^{-1/2}, \quad (8)$$

где $\sigma_{0.2}$ — предел текучести при 0.2% деформации, k — коэффициент Холла–Петча. Для оценки ε использовалась формула

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}, \quad (9)$$

где ΔL — удлинение, L_0 — начальная длина. Для оценки ΔL использовалась формула

$$\Delta L = L - L_0, \quad (10)$$

где L — конечная длина. Для оценки L использовалась формула

$$L = L_0 + \Delta L, \quad (11)$$

где L_0 — начальная длина, ΔL — удлинение. Для оценки L_0 использовалась формула

$$L_0 = \frac{L}{1+\varepsilon}, \quad (12)$$

где L — конечная длина, ε — относительное удлинение.

Результаты и их обсуждение

Для определения σ использовалась формула (1). Для оценки d_0 использовалась формула (2). Для оценки K использовалась формула (3). Для оценки r_0 использовалась формула (4). Для оценки R использовалась формула (5). Для оценки μ использовалась формула (6). Для оценки E использовалась формула (7). Для оценки σ_0 использовалась формула (8). Для оценки ε использовалась формула (9). Для оценки ΔL использовалась формула (10). Для оценки L использовалась формула (11). Для оценки L_0 использовалась формула (12).

Структура границ зерен в нанокристаллическом никеле

На рис. 1 приведена микрофотография поперечного сечения образца, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии. Видно, что границы зерен имеют ширину около 1 нм и являются достаточно прямыми. Средний размер зерна составляет 15 нм. Распределение зерен по размерам показано на рис. 2. Видно, что распределение является узким и близким к нормальному. Средний размер зерна, определенный по данным рентгеновской дифракции, составляет 14 нм, что согласуется с данными ПЭМ.

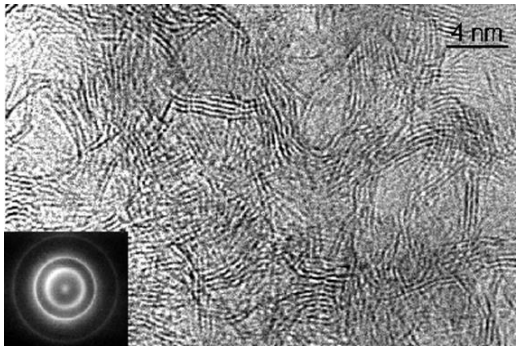


Рис. 3. Микрофотография границ зерен в нанокристаллическом никеле (ПЭМ-изображение) и соответствующая ей картина дифракции электронов.

Для определения σ использовалась формула (1). Для оценки d_0 использовалась формула (2). Для оценки K использовалась формула (3). Для оценки r_0 использовалась формула (4). Для оценки R использовалась формула (5). Для оценки μ использовалась формула (6). Для оценки E использовалась формула (7). Для оценки σ_0 использовалась формула (8). Для оценки ε использовалась формула (9). Для оценки ΔL использовалась формула (10). Для оценки L использовалась формула (11). Для оценки L_0 использовалась формула (12).

[illegible] 300–600. [illegible] 400–500.

[illegible] $d = 3.45A$ [illegible] 10^{5}. [illegible] [31].

[illegible] [33], [illegible] 5% [illegible] 3 [illegible] 1.25 [illegible] 10 [illegible] 1 [illegible] 0.5 [illegible] 10 [illegible] (CPR Instruments, Inc., USA), [illegible] 2 [illegible] 50 [illegible]

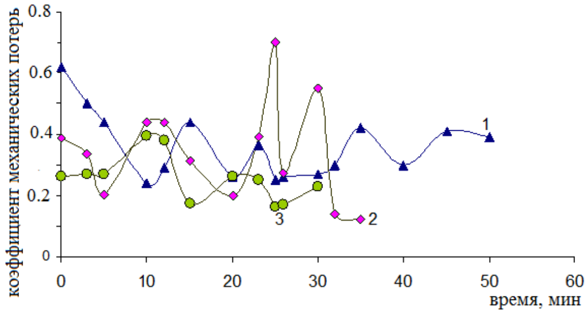
[illegible]

[illegible] 4 [illegible] 0.17 [illegible] 4) [illegible]

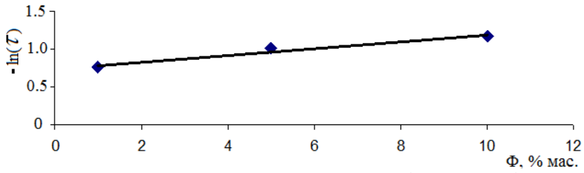
[illegible] 0.17 [illegible] 20°[illegible] (5):

$$\varphi = 0.486\exp(-0.106\Lambda), \qquad (13)$$

[illegible] Λ – [illegible]



[illegible] 4. [illegible] 0.17 [illegible] % [illegible]: *1* – 1; *2* – 2; *3* – 10.



[illegible] 5. [illegible] (Ф), [illegible] (Λ, [illegible] %) [illegible] 0.17 [illegible]

[illegible] 5 [illegible] $\Lambda = 0$ [illegible] 0.486 [illegible] [34] [illegible] 0.3 [illegible] (12), [illegible] (6).

Зависимость ln(B) от концентрации наполнителя

Рис. 6. Зависимость ln(B) от концентрации наполнителя для системы ПЭВД–ПЭВП–ПЭ-воск при 0.17 мас.%.

Для системы ПЭВД–ПЭВП–ПЭ-воск, как и для ПЭВД–ПЭВП, наблюдается линейная зависимость ln(B) от концентрации наполнителя (рис. 6). Это позволяет использовать для описания кинетики кристаллизации уравнение Колмогорова–Аврами [2] в виде, предложенном в работе [3]. Для этого необходимо построить зависимость ln(B) от ln t (рис. 7). Как видно из рис. 7, для всех составов наблюдается линейная зависимость, что позволяет использовать уравнение Колмогорова–Аврами для описания кинетики кристаллизации. Для расчета константы скорости кристаллизации и показателя Аврами воспользуемся методом, предложенным в работе [34]. Для этого необходимо построить зависимость ln(ln(1/(1 – α))) от ln t (рис. 8). Как видно из рис. 8, для всех составов наблюдается линейная зависимость, что позволяет использовать уравнение Колмогорова–Аврами для описания кинетики кристаллизации. Для расчета константы скорости кристаллизации и показателя Аврами воспользуемся методом, предложенным в работе [34], где

Зависимость ln(t) от ln(Φ)

Рис. 7. Зависимость ln(t) от ln(Φ) для системы ПЭВД–ПЭВП–ПЭ-воск при 0.17 мас.%.

Для системы ПЭВД–ПЭВП–ПЭ-воск, как и для ПЭВД–ПЭВП, наблюдается линейная зависимость ln(B) от концентрации наполнителя (рис. 6). Это позволяет использовать для описания кинетики кристаллизации уравнение Колмогорова–Аврами [2] в виде, предложенном в работе [3]. Для этого необходимо построить зависимость ln(B) от ln t (рис. 7). Как видно из рис. 7, для всех составов наблюдается линейная зависимость, что позволяет использовать уравнение Колмогорова–Аврами для описания кинетики кристаллизации. Для расчета константы скорости кристаллизации и показателя Аврами воспользуемся методом, предложенным в работе [34], где

$$\ln t = 1.6 + 0.3 \ln \lambda \qquad (14)$$

$$t = \exp(1.6 + 0.3 \ln \lambda) = 4.95 \lambda^{0.3}.$$

где τ_t и τ_o – времена релаксации при температуре t и T_0, b – константа, T – температура, Φ – объемная доля полимера, ν – частота, F_{tgd} – энергия активации процесса стеклования. Для τ_o справедливо уравнение:

$$\tau_o = b\,t\,\exp\left(\frac{F_{tgd}}{RT}\right), \qquad (15)$$

где b – постоянная, t – время, R – универсальная газовая постоянная. Подставляя (15) в уравнение (7), получаем:

$$\ln^{-1}\frac{\tau_t}{\tau_o} = \frac{RT^2}{4.95F_{tgd}\,b\nu}\Phi^{-0.3} - \frac{RT}{F_{tgd}}. \qquad (16)$$

Для определения энергии активации процесса стеклования F_{tgd} строили зависимость $\ln^{-1}(\tau_t/\tau_o)$ от $\Phi^{-0.3}$ при различных температурах. Пример такой зависимости для ПВА приведен на рис. 8.

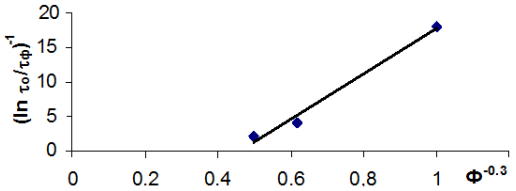


Рис. 8. Определение энергии активации процесса стеклования ПВА по уравнению (16). Температура 0.17 К выше T_c.

Энергия активации процесса стеклования F_{tgd} является важной характеристикой полимера, поскольку она определяет температурную зависимость вязкости полимера в области стеклования. Для ПВА F_{tgd} = 173.93 кДж/моль, b = 152.33 Å·нм.

Из уравнения (16) следует, что $\ln(\tau_t/\tau_o)$ должен линейно зависеть от Φ при постоянной температуре. Для ПВА эта зависимость выполняется в широком интервале температур. Из наклона этой зависимости можно определить F_{tgd} по уравнению (6): $\ln\frac{\tau_t}{\tau_o} = \frac{F_2 N}{RT}\Delta\Phi$.

Для определения F_{tgd} строили зависимость $\ln(\tau_t/\tau_o)$ от $\Delta\Phi$ при различных температурах. Пример такой зависимости для ПВА приведен на рис. 9.

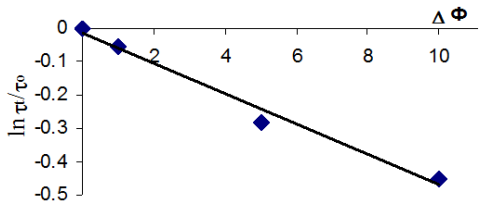


Рис. 9. Определение энергии активации процесса стеклования ПВА по уравнению (6). Температура 0.17 К выше T_c.

Для определения энергии активации процесса стеклования F_{tgd} строили зависимость $\ln(\tau_t/\tau_o)$ от $\Phi^{-0.3}$ при различных температурах. Пример такой зависимости для ПВА приведен на рис. 10.

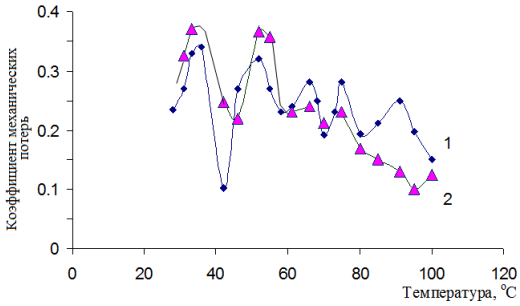


Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента механических потерь ПВА при частоте 1 – 1% и 2 – 10 %.

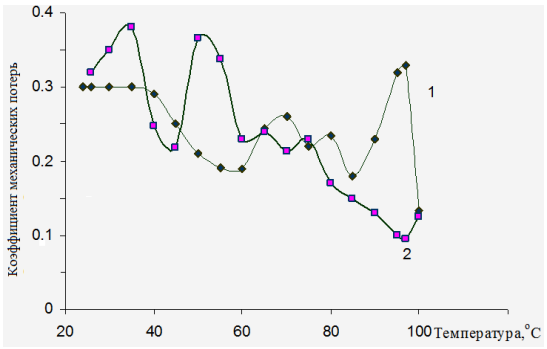
Из рис. 10 видно, что максимум механических потерь, который соответствует процессу стеклования, смещается в область более высоких температур при увеличении частоты. Это характерно для релаксационных процессов. Энергия активации процесса стеклования, рассчитанная по уравнению (16), составляет 52.2 кДж/моль. Для ПВА F_{tgd} = 121.7 кДж/моль. Различие между этими значениями может быть связано с тем, что уравнение (16) является приближенным и не учитывает все факторы, влияющие на процесс стеклования.

Таким образом, в работе показано, что энергия активации процесса стеклования ПВА может быть определена по температурной зависимости механических потерь. Полученное значение энергии активации хорошо согласуется с литературными данными для ПВА. Предложенный метод может быть использован для определения энергии активации процесса стеклования других полимеров.

Список литературы

1. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Иностранная литература, 1963. 535 с.
2. Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. 288 с.
3. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.

нdz' Stsdgftsuqfuqf? fnjtsHqfdz'tsts dz fnjsHjtesHdzfjdz dzGftsdz dzflsjdz', dzts tfteqf tsHqfdzGtsotsdz uqdzfqf uCfhjstsls нqfdzGdzfuqfhjtsqts otsuHj?fhjsqf' (teqffn 10) q нdz' Stsdgftsuqfuqf? fnjtsHqfdzGtsor dz fnjsHjtesHdzfjdz dzGftsdz dzflsjdz' (10%), dzts tfteqf teOudz uCfhjstslsGF (0.017 q 0.17 ɻ u) (teqffn 11). Sstsls wGSls wodz'jlsfnj oOɻdz dz Oucbzdzjdzstsdz o tfts Hlsojtesjнjdzfqf tejOdzfuOuqfqf Sfsdz uj dzstOuqftsdzdzts-uCfhjstslsdzs? fnjtfjtefts uqfuqfqf qfdzf, нtdzcqfdzsf fndzsOdzsf, ɻSoqfoOdjdzsdzsfnjsqf odzfwdzfw SfsdzujdzstOuqfqf dzGftsdzdzflsjdz' q uCfhjstsls otsu-нj?fhjsqfw dzO lsjdzsfjteOslztcdz j uOofqfnfdzsfnjsqf Sfsl W-W qfuqfjdzsO dzj F Odzfuj fhjqF tftslsjte ɻ S l ɻ , dzGftsdzdjdzstsch lzdzcqlstsdz

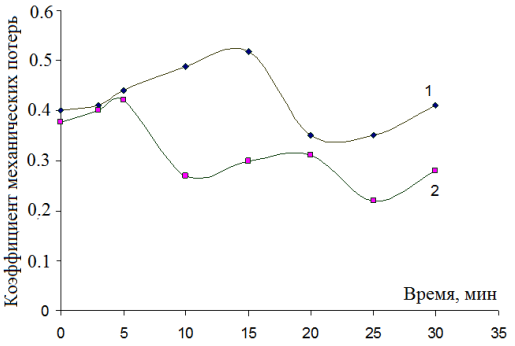


tqffn 11. ʊjdzsfjtesHqfdzlsztcdz j fnjfjSlstc dzj F Odzfuj fhjqF tftslsjte ɻ S l ɻ , dzGftsdzdjdzstsdz 10% dzsGfn dzj dzGtsHqfnfjtefndzstsch lzdzcqlsOftesf uCfhjstslsGF otsuHj?fhjsqfw: 1 ï 0.017 ɻ u, 2 ï 0.17 ɻ u.

R fnjftsdz LdzW tftsdzzujdzdz j ɻSfnjfjtesfdzj dzlsOdzdz j нOdzdz j tfts Sts W W qfuqfjdzlsdz dzj F Odzfuj fhjqF tftslsjte ɻ S l ɻ , dzGftsdzdjdzstsch 10 dzsGfn% h lzdzcqlsO qf, tsfndzsor oYfn dzO tfteqfojHjdzdz F lsjtsqjlsfujfhjqF tftqjнtftsfn dzGF, dzsxdzs tftsdzzuqflsf, ulsts нdzw fnjstslsojlsfnjsolzɣ h qF dzsGfnjfdzdzsso tejdzGfnOuqftsdzdz F fnjfjSlstcso qfdzjjlsdzjfnjsts fnjstslsdzsh jdzfj:

$$1.06/t + 1\cdot 10^{-3} = 1/\sigma, \qquad (17)$$

ulsts qf wodz'jlsfw or teOɻjdzfjdz lsjdgftesfdzsdzs-otejdzjdzdzs? fnjtfjtefts uqfuqfqf o Sfsdzejlsdzsdz fndzuOj dzGftsdzdjdzstsch tftsdzfdzjteO ɻ teqf lzojdzfujdzfqf uCfhjstslsr fn 0.17 нts 1.7 ɻ u нdz' 1% Sfsdgftsuqfuqfqf otsudzfSfdzsojdzfj tfjteotsch dzGftfnjfdzdzO lOofqfnfdzsfnjsqf Sts W W qfuqfjdzlsO dzj F Odzfuj fhjqF tftslsjte tsls otejdzjdzfqf fnjoqfGjlsfw 15 dzgfdzнts 5 dzgfdz dzO 10 dzgfdz Ofnfdz gO ojdzfuqfdzO Sts W W qfuqfjdzlsO dzj F Odzfuj fhjqF tftslsjte tfteqf lzojdzfujdzfqf uCfhjstslsr fndzfɻjGjlsfw (teqffn 12).

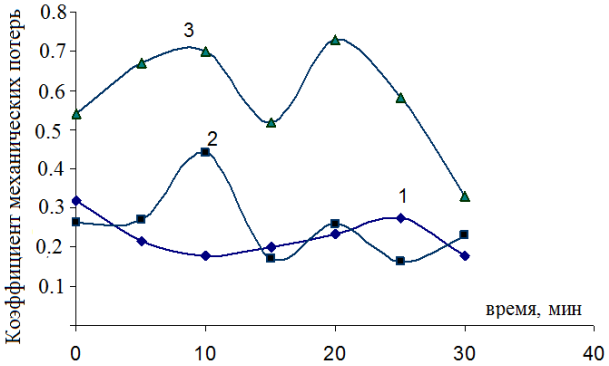


tqffn 12. J tejdzjdzdz j LOoqfnfjdzgsfnjsqf Sts W W qfuqfjdzlsO dzj F Odzfuj fhjqF tftslsjte ɻ S l ɻ , dzGftsdzdjdzstsch 1% dzsGfnfn h lzdzcqlsO tfteqf uCfhjstslsGF:
1 ï 0.017 ɻ u, 2 ï 0.17 ɻ u.

J tejdzjw otsLHj?fhjsqfw нts otsLdzfSfdzsojdzfw dzsGfnfjdzsOdzdzsch LdzOujdzfw dzO SfqfdjlsfujfhjqF LoqfnfjdzgsfnjsF tsftejHjdz'jlsfnj ojdzfuqfdzs? uCfhjstslsr qfqfdzjjlsoqfH:

$$t_{max} = \frac{1000}{\ln \nu + 2.5}. \qquad (18)$$

J dz' tsBteOuqtso, fnjsHjtesHO qF 10% dzsGfn h lzdzcqlsO fnjoqfG otejdzjdzf otsLdzfSfdzsojdzfw tfjteotsch dzGftfnjfdzdzO SfqfdjlsfujfhjqF Sfteqfor F fn lzojdzfujdzfjdz uCfhjstslsr otsLHj?fhjsqfw tftetsqffhjtsHqfls o fhjstetsdzdz dzjdzh qF otejdzjdz(teqffn 13).



tqffn 13. Sqfdjlsf Sfqfudzjdzfdzfw Sts W W qfuqfjdzlsO dzj F Odzfuj fhjqF tftslsjte ɻ S l ɻ fn10% dzjdzfdzHtsHqfnfn tfjtefndzstsch lzdzcqlsOftesf uCfhjstslsGF otsLHj?fhjsqfw: 1 ï 0.017 ɻ u; 2 ï 0.17 ɻ u; 3 ï 1.7 ɻ u.

Sstsls ɻ W W jSls Sfsdzfujfhjsojdzdzts tsfqffn oGjlsfnj LoqfnfjdzgsfnjsF :

$$t_{max} = \frac{1000}{0.3\ln \nu + 2}. \qquad (19)$$

ɪ dzOujdzfj fnjfdzts? ojdzfuqfdz Sts W W qfuqfjdzlsdzso dzj F Odzfuj fhjqF tftslsjte fn lzojdzfujdzfjdz uCfhjstslsr otsLteOfhjGjlsq tsftejHjdz'jlsfnj fnjstslsdzsh jdzfjdz

$$G = 0.1(\ln з) + 0.7 \qquad (20)$$

J BtsBh Oy LoqfnfjdzgsfnjsqF нdz' нoz F Sfsdzujdzstc Ouqf?, tftsdzzuqfdz

$$t_{max} = \frac{1000}{\Phi^{-0.52}\ln \nu + 2.25}. \qquad (21)$$

cHj Λ ï Sfsdzujdzstc Ouqfw dzj dGftsHqfnfjtefndzstsch lzdz cqflsO o ɻ S l ɻ . J dzfwdzsfj uCfhjstslsr dzO ojdzfuqfdzzSts W W qfuqfjdzlsO dzj F Odzfuj fhjqF tftslsjte нdz' tfsdzfdzjteOfnjteOudz dzsfnjsHjtesHOdzfjdzh lzdzcqlsOfdzjjls teOudz j LoGfsdzsdzjtedzsfnjsqf. ɻ teqf dzBtsdzh qF Sfsdzujdzstc Ouqfw (1% dzsGfnfn) fn lzojdzfujdzfjdz uCfhjstslsr G lzdzjdzh Gjlsfw, O tfteqf 10% dzsGfnfn h lzdzcqlsO dzOsBtstsls, lzojdzfuqfoGjlsfw (teqffn 14).

J teOdzGF qffnfndzнts Odzdzsch нqfOfOLtsdzO uCfhjstsls ɻlsOLoqfnfjdzgsfnjs qfdzjjls oqfH G= ϕ + J ln з (A1%= 0.35, A10%=0.65, B1%= - 0.086, B10% =0.126). ɻ ts ofnj? oqfHqfdzgsfnjsqf, ɻlstsls W Gfls dzsxdzs fnwLOs fn odzfwdzfjdz dzO Sfqfdjlsf Sfz tftetsujfnfnjso teqdzGfnOuqfqf fnjstdzzSlsztc qfdzjxW Oudzsch fndzsw dzjxнz tfsdzfdzjtesdz qfdzGftsdzdzflsjdzdz ulsts qfLdzjdz'jlsfnj tftefozjdzfujdzfqf fnjsHjtesHdzfw dzGftsdzdzflsjdz'. l j qffndz ujdzs odzfw-dzfj tftefteshr qftsfnjsojdzdzsfnj? dzjdGftsHqfnfjtefndzstsch lzdzcqlstsosch dzGftsdzdzflsjdz' dzO lstsls W Gfls.

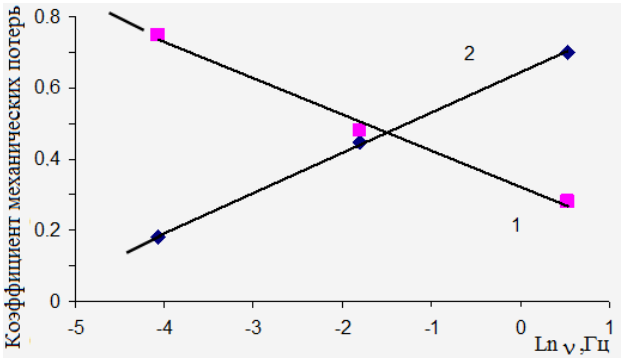


Рис. 14. Зависимость коэффициента механических потерь от частоты колебаний при 1% (1) и 10% (2) деформации

Заключение

Для термореактивных полимерных материалов, обладающих ярко выраженной релаксацией напряжений, предложена методика определения параметров ядра релаксации, основанная на использовании данных о скорости распространения ультразвуковых волн и коэффициенте механических потерь. Методика апробирована на материале ЭДТ-10 и показала удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Работнов Ю.Н. Элементы наследственной механики твердых тел. М.: Наука, 1977. 384 с.
2. Ржаницын А.Р. Теория ползучести. М.: Стройиздат, 1968. 416 с.
3. Ржаницын А.Р. Некоторые вопросы механики систем, деформирующихся во времени. М.: Гостехиздат, 1949. 248 с.
4. Работнов Ю.Н., Шестериков С.А. Ползучесть стержней и пластин в продольном поле при больших скоростях нагружения // ПММ. Т. XXI. Вып. 3. 1957. С. 322–335.
5. Работнов Ю.Н., Шестериков С.А. Устойчивость стержней и пластин в условиях ползучести // ПММ. Т. XXII. Вып. 3. 1958. С. 406–412.
6. Работнов Ю.Н., Шестериков С.А. Ползучесть стержней и пластин в продольном поле // Исследования по упругости и пластичности. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. 163 с.
7. Работнов Ю.Н., Суворова Ю.В., Тульчинский М.Г. Состояние и перспективы развития работ по механике деформируемого твердого тела // Успехи механики деформируемых сред. М.: Наука, 1975. С. 5–14.
8. Работнов Ю.Н., Шестериков С.А. Ползучесть и длительная прочность // Механика в СССР за 50 лет. Т. 3. М.: Наука, 1972. С. 5–44.
9. Суворова Ю.В., Работнов Ю.Н. Ползучесть и длительная прочность // Механика в СССР за 50 лет. Т. 3. М.: Наука, 1972. С. 45–74.
10. Работнов Ю.Н., Суворова Ю.В., Тульчинский М.Г. Состояние и перспективы развития работ по механике деформируемого твердого тела // Успехи механики деформируемых сред. М.: Наука, 1975. С. 5–14.
11. Работнов Ю.Н., Шестериков С.А. Ползучесть стержней и пластин в продольном поле // Исследования по упругости и пластичности. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. 163 с.
12. Работнов Ю.Н., Шестериков С.А. Ползучесть стержней и пластин в продольном поле при больших скоростях нагружения // ПММ. Т. XXI. Вып. 3. 1957. С. 322–335.
13. Работнов Ю.Н., Шестериков С.А. Устойчивость стержней и пластин в условиях ползучести // ПММ. Т. XXII. Вып. 3. 1958. С. 406–412.
14. Работнов Ю.Н., Шестериков С.А. Ползучесть стержней и пластин в продольном поле // Исследования по упругости и пластичности. Вып. 2. Л.: Изд-во ЛГУ, 1963. 163 с.
15. Работнов Ю.Н., Суворова Ю.В., Тульчинский М.Г. Состояние и перспективы развития работ по механике деформируемого твердого тела // Успехи механики деформируемых сред. М.: Наука, 1975. С. 5–14.
16. Работнов Ю.Н., Шестериков С.А. Ползучесть и длительная прочность // Механика в СССР за 50 лет. Т. 3. М.: Наука, 1972. С. 5–44.

17. Ɋɨɡɟɧɛɟɪɝ Ȼ.Ⱥ., Ƚɥɵɤɦɚɧ Ɇ.Ɋ., Ȼɭɬɭɪɥɢɧ Ⱥ.Ⱥ. Ɏɨɪɦɢɪɨɜɚɧɢɟ ɫɬɪɭɤɬɭɪɵ ɷɩɨɤɫɢɞɧɵɯ ɫɜɹɡɭɸɳɢɯ ɩɪɢ ɨɬɜɟɪɠɞɟɧɢɢ // Ⱦɨɤɥ. Ⱥɤɚɞ. ɧɚɭɤ ɋɋɋɊ. 1975. ɬ. 175ï 188.

18. Ȼɥɨɤɢɪɨɜɚɧɢɟ Ɇ.Ⱥ., Ɂɟɥɟɧɟɜ Ⱦ.Ⱥ. Ɇɟɯɚɧɢɡɦɵ ɪɟɚɤɰɢɣ ɫɜɨɛɨɞɧɨɪɚɞɢɤɚɥɶɧɨɣ ɩɨɥɢɦɟɪɢɡɚɰɢɢ. ï Ɇ.: Ɇɢɪ, 1988. 313 ɫɬɪ.

19. Ȼɥɨɤɫɨɜɵɟ Ʌ.Ⱥ., Ⱦɟɜɹɬɤɨɜ Ⱥ.Ɇ., Ⱥɪɭɬɸɧɹɧ Ɋ.Ɍ. Ɉɛɴɟɦɧɵɟ ɫɜɨɣɫɬɜɚ ɫɬɟɤɥɨɧɚɩɨɥɧɟɧɧɵɯ ɩɨɥɢɦɟɪɨɜ // Ɇɟɯɚɧɢɤɚ ɤɨɦɩɨɡɢɰɢɨɧɧɵɯ ɦɚɬɟɪɢɚɥɨɜ. 2010. ɬ. 10. ¹ 2. ɫ. 181ï 186

20. Ɏɥɟɪɨɜ Ⱥ.Ƚ., Ȼɟɥɨɜ Ⱥ.Ⱥ., Ⱦɨɧɰɨɜ Ⱥ.Ⱥ. Ɏɨɪɦɢɪɨɜɚɧɢɟ ɫɬɪɭɤɬɭɪɵ ɢ ɫɜɨɣɫɬɜɚ ɧɚɩɨɥɧɟɧɧɵɯ ɷɩɨɤɫɢɞɧɵɯ ɤɨɦɩɨɡɢɰɢɨɧɧɵɯ ɦɚɬɟɪɢɚɥɨɜ // Ɏɢɡɢɤɚ ɬɜɟɪɞɨɝɨ ɬɟɥɚ. 2008. Ⱦɟɩ. ɜɵɩ. 5-6. ɫ. 24ï 28.

21. Ɏɟɞɭɥɨɜɚ Ɇ.Ⱥ., ɫɥɟɩɰɨɜ Ⱥ.Ɏ., Ɏɨɪɦɢɪɨɜɚɧɢɟ ɢ Ⱥ.Ⱥ. Ⱦɭɪɚɤɨɜɚ ɫɬɪɭɤɬɭɪɵ ɢ ɫɜɨɣɫɬɜ ɷɩɨɤɫɢɞɧɵɯ ɤɨɦɩɨɡɢɰɢɨɧɧɵɯ ɩɥɟɧɨɤ, ɧɚɩɨɥɧɟɧɧɵɯ ɭɝɥɟɪɨɞɧɵɦɢ ɧɚɧɨɬɪɭɛɤɚɦɢ // Ⱦɨɤɥ. Ⱥɤɚɞ. ɧɚɭɤ ɋɋɋɊ. 1970. ɬ. 12. ¹ 10. ɫ. 2332ï 2339.

22. ɫɥɨɞɵɫɬɜɨ-ɪ ɫɥɨɠɧɵɟ ɫɢɫɬɟɦɵ ɫ ɪɟɚɥɶɧɵɦɢ ɫɜɹɡɹɦɢ ɦɟɠɞɭ ɷɥɟɦɟɧɬɚɦɢ / Ⱥ.Ⱥ. Ȼɟɥɨɜ, Ⱥ.Ⱥ. Ⱦɨɧɰɨɜ, Ɇ.Ⱥ. Ɏɟɞɭɥɨɜɚ, Ɇ.Ɋ. Ⱦɭɪɚɤɨɜɚ. 1989. ¹ 1. ɫ. 19ï 22.

23. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G, Zaikov G.E. The experimental and theoretical estimation of interfacial layer thickness in elastomeric nanocomposites / In: Polymer Yearbook. ï NY: Nova Science Publishers, 2011. P. 167ï 174.

24. Mikitaev A.K., Kozlov G.V., Zaikov G.E. Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications. ï NY: Nova Science Publishers, 2008. 319 p.

25. Ɏɥɟɪɨɜɵɟ Ʌ.Ⱥ., Ɏɟɞɭɥɨɜɚ Ɇ.Ɇ., Ɇɨɞɵɮɢɰɢɪɨɜɚɧɧɵɟ ɭɝɥɟɪɨɞɧɵɟ ɧɚɧɨɬɪɭɛɤɢ ɢ ɫɜɨɣɫɬɜɚ ɷɩɨɤɫɢɞɧɵɯ ɤɨɦɩɨɡɢɰɢɨɧɧɵɯ ɩɥɟɧɨɤ ɧɚ ɢɯ ɨɫɧɨɜɟ // Ɏɢɡɢɤɚ ɬɜɟɪɞɨɝɨ ɬɟɥɚ. 2006. ɬ. 12, ¹ 1. ɫ. 99ï 141.

26. Tsai S. formulas for the elastic properties of fiber reinforced composites, AD 834851. June, 1958.

27. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories of polymer composites // J. Mater. Sci. 1990. V. 25. ¹ 2. P. 487ï 506.

28. Kozlov G.V., Dzhangurazov B.Zh., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. The theoretical stractural model of nanocomposites polymer / Organoclay reinforcement / In: Polymer Yearbook. ï NY: Nova Science Publishers, 2011. P. 137ï 145.

29. Ɏɢɡɢɱɟɫɤɢɟ ɦɟɬɨɞɵ ɢɫɫɥɟɞɨɜɚɧɢɹ ɩɨɥɢɦɟɪɧɵɯ ɦɚɬɟɪɢɚɥɨɜ / Ⱥ.Ⱥ. Ȼɟɥɨɜ, Ⱥ.Ⱥ. Ⱦɨɧɰɨɜ, Ɇ.Ⱥ. Ɏɟɞɭɥɨɜɚ, Ɇ.Ɋ. Ⱦɭɪɚɤɨɜɚ, Ɏɥɟɪɨɜ Ⱥ.Ƚ., Ȼɟɥɨɜ Ⱥ.Ⱥ., Ⱦɨɧɰɨɜ Ⱥ.Ⱥ., Ɏɟɞɭɥɨɜɚ Ɇ.Ɇ., Ⱦɭɪɚɤɨɜɚ Ɇ.Ɋ. (ɦɟɬɨɞɵ ɢɫɫɥɟɞɨɜɚɧɢɹ ɩɨɥɢɦɟɪɧɵɯ ɦɚɬɟɪɢɚɥɨɜ): ɭɱɟɛ ɞɥɹ ɜɭɡɨɜ. ï Ɏ.: ɂɡɞ-ɜɨ ɎȽɈɍ ȼɉɈ «ɆȽɌɍ», 2010. 35 ɫɬ.

30. Ɏɟɪɨɞɨɮɟɧɨɥɶɧɵɟ ɫɜɹɡɭɸɳɢɟ ɞɥɹ ɩɨɥɭɱɟɧɢɹ ɷɤɨɥɨɝɢɱɟɫɤɢ ɱɢɫɬɵɯ ɤɨɦɩɨɡɢɰɢɨɧɧɵɯ ɦɚɬɟɪɢɚɥɨɜ: Ɉɛɡɨɪ. ɧɚɭɱɧ.-ɬɟɯɧ. ɢɧɮ. / Ⱥ.Ⱥ. Ⱦɨɧɰɨɜ, Ⱥ.Ⱥ. Ȼɟɥɨɜ, Ɇ.Ⱥ. Ɏɟɞɭɥɨɜɚ. ï ɂɡ-ɜɨ ɎȽɈɍ ȼɉɈ «ɆȽɌɍ», 2007. 37 ɫ.

31. Ɏɥɟɪɨɜɵɟ Ʌ.Ⱥ., Ɏɟɞɭɥɨɜɚ Ɇ.Ɋ., Ɏɨɪɦɢɪɨɜɚɧɢɟ Ɋ.Ɇ. Ɏɥɟɪɨɫɨɞɟɪɠɚɳɢɟ ɞɢɫɩɟɪɫɧɨ-ɧɚɩɨɥɧɟɧɧɵɟ ɷɩɨɤɫɢɞɧɵɟ ɤɨɦɩɨɡɢɰɢɨɧɧɵɟ ɩɥɟɧɤɢ ɢ ɢɯ ɫɜɨɣɫɬɜɚ // Ɏɢɡɢɤɚ ɬɜɟɪɞɨɝɨ ɬɟɥɚ. 2002. ¹ 102. ɫ. 1113ï 1121.

32. Ɋɨɡɟɧɛɟɪɝ Ȼ.Ⱥ., Ɏɥɟɪɨɜ Ɏ.Ɇ., Ɏɥɟɪɨɫɨɞɟɪɠɚɳɢɟ Ɋ.Ɇ., Ɏɟɞɭɥɨɜɚ Ɇ.Ɇ., Ⱥɪɭɬɸɧɹɧ Ɋ.Ɍ. Ɏɟɞɭɥɨɜɚ Ɇ.Ɋ. Ɏɥɟɪɨɫɨɞɟɪɠɚɳɢɟ ɞɢɫɩɟɪɫɧɨ-ɧɚɩɨɥɧɟɧɧɵɟ ɩɨɥɢɦɟɪɧɵɟ ɤɨɦɩɨɡɢɰɢɨɧɧɵɟ ɦɚɬɟɪɢɚɥɵ // Ɏɢɡɢɤɚ ɬɜɟɪɞɨɝɨ ɬɟɥɚ: ɫɛ. ɫɬɚɬɟɣ ɋɩɛȽɉɍ. 2006. ɬ. 12. ¹ 4. ɫ. 513ï 529.

33. Ɋɨɡɟɧɛɟɪɝ Ȼ.Ⱥ., Ɏɥɟɪɨɫɨɞɟɪɠɚɳɢɟ Ɋ.Ɇ., Ɏɥɟɪɨɫɨɞɟɪɠ. ɧɚɧɨɬɪɭɛɤɢ Ɇɨ: ɫɬɪɭɤɬɭɪɚ ɢ ɫɜɨɣɫɬɜɚ-ɧɚɩɨɥɧɢɬɟɥɢ Ⱦɨɧɰɨɜ Ⱥ.Ⱥ., Ɏɟɞɭɥɨɜɚ Ɇ.Ɋ., Ⱦɭɪɚɤɨɜɚ Ɇ.Ɋ., Ⱥɪɭɬɸɧɹɧ Ɋ.Ɍ., Ȼɟɥɨɜ Ⱥ.Ⱥ. // Ɏɢɡɢɤɚ ɬɜɟɪɞɨɝɨ ɬɟɥɚ. 2009. ɬ. 15. ¹ 4. ɫ. 539ï 553.

34. Ɏɟɞɭɥɨɜɚ Ɇ.Ɋ., Ɏɥɟɪɨɫɨɞɟɪɠɚɳɢɟ ɷɩɨɤɫɢɞɧɵɟ ɤɨɦɩɨɡɢɰɢɨɧɧɵɟ ɩɥɟɧɤɢ ɫ ɪɚɡɥɢɱɧɨɣ ɫɬɟɩɟɧɶɸ ɧɚɩɨɥɧɟɧɢɹ ɭɝɥɟɪɨɞɧɵɦɢ ɧɚɧɨɬɪɭɛɤɚɦɢ // Ⱦɨɤɥ. Ⱥɤɚɞ. ɧɚɭɤ ɋɋɋɊ. 2011. ɬ. 6. ¹ 1. ɫ. 26ï 33.

35. Ferry J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. ï NY: John Wiley & Sons, 1980. 641 p.

SPECIFIC FEATURES OF THE PRINCIPLE OF THE TIME-TEMPERATURE SUPERPOSITION IN LOW DENSITY POLYETHYLENE FILLED WITH SHUNGITE

N.N. Komova[@], E.E. Potapov, A.D. Gruskov, G.E. Zaikov*

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technology, Moscow, 119571 Russia

**N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119977 Russia*

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

The time dependence of the mechanical losses of low density polyethylene (LDPE) filled with fine particles of shungite in the process of periodic dynamic loading at changing frequency of loading and temperature was studied. It was shown that upon increasing the filler concentration and loading frequency these dependences are either similar in nature or shifted in the time-temperature scale on the graphs. The temperature and time dependent parameters and the interpretation of their physical meaning were proposed. It was confirmed that development of relaxation processes occurs in filled polymers under dynamic loading. A relationship between the parameters of these processes is described by logarithmic and exponential functions. These dependencies are determined by both the polymer matrix and the transition polymeric layer formed on the filler surface.

Key words: *relaxation processes, dissipation of mechanical energy, tangent of the angle of mechanical loss, the principle of temperature-time superposition, carbonaceous filler-filled polymers, low density polyethylene.*