

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541. (64+24):539.199

ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСТОТНЫЕ ОБЛАСТИ НЕУПРУГОСТИ
В КОМПОЗИТАХ КАНИФОЛЬ–МЕДЬ И КАНИФОЛЬ–ЦЕЛЛЮЛОЗА

© 2022 г. Т. Р. Асламазова^{a,*}, В. А. Ломовской^a, А. С. Шоршина^a, В. И. Золотаревский^{a,**},
В. А. Котенев^a, Н. Ю. Ломовская^{a,***}

^aИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва 119071, Россия

*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

**e-mail: vzolot@phyc.che.ac.ru

***e-mail: lomovskoy@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.

После доработки 16.06.2021 г.

Принята к публикации 18.06.2021 г.

С применением метода динамической релаксационной спектроскопии исследованы диссипативные процессы, протекающие в канифоли в составе композитных систем канифоль–медь и канифоль–целлюлоза при температурах от -150 до $+250^{\circ}\text{C}$. С этой целью получены спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости для сосновой и талловой канифоли. Установлены области неупругости канифоли, вызываемые локальными диссипативными процессами, на основании которых обосновывается повышение износостойкости композитных материалов с учетом ее участия.

Ключевые слова: спектр внутреннего трения, локальные диссипативные процессы, релаксация, канифоль, композит, дефект модуля, неупругость

DOI: 10.31857/S0044453722010034

Канифоль занимает особое место благодаря ее широкому использованию при изготовлении бумажной, мыловаренной и лакокрасочной продукции, в электротехнике, в производстве синтетического каучука, шин и других резиновых изделий [1]. В частности, ее использование в качестве одного из пластифицирующих компонентов в составе композиционных материалов дорожной автомобильной разметки позволяет повысить устойчивость последней к механическим повреждениям, истиранию, перепадам температур, осадкам, воздействию химических реагентов, и тем самым повышает эксплуатационный период [1].

Для канифоли типично аморфное состояние переохлажденной стеклообразной жидкости, но иногда оно нарушается и в толще прозрачной канифоли появляются кристаллы [2, 3]. В зависимости от способа получения различают сосновую (живичную) и талловую канифоли.

Состав канифоли в основном зависит от вида породы и местности произрастания хвойных деревьев, а также способа переработки [4].

Сосновая канифоль в качестве составного компонента смол хвойных деревьев состоит главным образом из карбоновых кислот фенантренового ряда и их изомеров. В составе сосновой канифоли всегда преобладают карбоновые (смоля-

ные) кислоты, главная из которых – абиетиновая, а также могут присутствовать абиетиновая, левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая, дегидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая кислоты: дигидросмоляные кислоты ($\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$); диспропорционированные, состоящие из смеси дигидро-, тетрагидро- и дегидросмоляных кислот ($\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{COOH}$, $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{COOH}$ и $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{COOH}$); полимеризованные, состоящие в основном из димера смоляных кислот ($\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COOH}$)₂; и окисленные – из оксисмоляных кислот и их полимеров; сульфированные – из сульфосмоляных кислот ($\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{SO}_3\text{H}$); конденсированные (с малеиновой или фумаровой кислотами) – из аддукта левопимаровой кислоты и малеинового ангидрида; и другие [2–4].

Присутствующие в сосновой канифоли смоляные кислоты придают ей уникальные свойства: стойкость к воздействию воды; высокие пленкообразующие свойства; растворимость во многих органических растворителях; хорошее совмещение со многими полимерными материалами; пластичность, относительная адгезия [5]. Канифоль хорошо растворяется в диэтиловом эфире, ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, трихлорэтилене, уксусной и жирных кислотах, бензоле, толуоле и бензине. Канифоль не растворима в воде,

при нагревании частично эмульгируется. Легко окисляется кислородом воздуха, особенно в диспергированном состоянии [6].

Талловую канифоль получают фракционной перегонкой таллового масла, которое представляет собой смесь органических соединений преимущественно ненасыщенных и жирных кислот, а также продукт обработки серной кислотой сульфатного мыла, получаемого в качестве побочного продукта при варке целлюлозы сульфатным способом. В связи с этим, талловая канифоль может быть охарактеризована как линейный олигомер, водородные связи в структуре которого усиливают механическую прочность при сохранении эластичности [2–4].

Специфические свойства обеих канифолей определяют области использования композиционных материалов с их участием.

В научной литературе практически отсутствуют исследования эффекта добавок канифоли на физико-механические и физико-химические характеристики композиционных материалов в широких температурно-частотных диапазонах внешнего динамического воздействия.

Исследование и теоретический анализ взаимосвязи физико-химической механики (химической природы, строения, структуры) и физико-механических характеристик материалов [7] с учетом спектров внутреннего трения, получаемых в широком температурном интервале, показали [8–11], что на спектрах исследуемой системы, состоящей из одних и тех же структурных химических элементов, может наблюдаться как монотонно возрастающий фон, так и максимумы диссипативных потерь, налагаемые на фон, в различных температурных областях спектра.

Пики диссипативных потерь, наблюдаемые в различных температурных областях спектра, отражают локальную подвижность определенных структурно-кинетических единиц той или иной подсистемы в переходном процессе от неравновесного термодинамического и механического состояния в равновесное.

Таким образом, исследуемая система может быть представлена как совокупность подсистем, различающихся по своему отклику, и следовательно, по физико-механическим характеристикам. Получить спектр внутреннего трения в широком температурном интервале возможно в том случае, если исследуемая система имеет хотя бы одну агрегатную формообразующую несущую подсистему, у которой упругие характеристики проявляются в максимально широком температурном интервале, превышающем соответствующие температурные интервалы для модифицирующих структурно-кинетических подсистем [12, 13].

Динамический метод исследования физико-механических характеристик материалов различ-

ной химической природы является более информативным, чем статический метод. Это обусловлено тем, что динамический метод внутреннего трения и свободных затухающих крутильных колебаний [3, 7] рассматривает систему с позиции атомно-молекулярного строения, в отличие от статического метода, который не учитывает строение и структуру, а использует модельные представления однородного непрерывного сплошного тела. Широкий температурно-частотный интервал исследования реакций отдельных структурных единиц системы на внешнее воздействие позволяет выявить изменения ее физико-механических характеристик.

В данной работе проведено исследование температурно-частотных областей неупругости, вызываемых локальными диссипативными процессами в канифоли, с целью обоснования повышения износостойкости композиционных материалов с учетом влияния ее физико-механических характеристик на эксплуатационные свойства.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- определение механизмов появления локальных диссипативных процессов на спектрах внутреннего трения композитных систем канифоль–медь и канифоль–целлюлоза $\lambda = f(T)$ в интервале температур от -150 до $+250^\circ\text{C}$;
- определение влияния химической природы подложки на физико-механические и физико-химические характеристики канифоли, как отдельного компонента композитной системы;
- определение температурно-частотных диапазонов упругой и неупругой реакции канифоли в композите на внешнее воздействие $\nu = f(T)$ в интервале температур от -150 до $+250^\circ\text{C}$;
- расчет дефекта модуля сдвига (ΔG) в области температур, соответствующих проявлению пика локальных диссипативных потерь на спектре внутреннего трения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве составного компонента исследуемой системы использованы две марки канифоли: сосновая канифоль марки А (ГОСТ 19113-84), соответствующей высшему сорту ОКП 24 5372 0120, представляет собой стекловидную массу, которая характеризуется кислотным числом (КЧ) 166 мг КОН на 1 г, температурой размягчения $T_m = 62^\circ\text{C}$ и массовой долей золы (МД) = 0.04%; талловая канифоль марки ТУ (ГОСТ 14201-83), соответствующей высшему сорту ОКП 24 5374 0120, представляет собой стекловидную массу с КЧ = 175 мг/г продукта, $T_m = 60^\circ\text{C}$, МД = 0.1%. Кислотное число, мг. КОН г на 1 г продукта.

В качестве подложки (формообразующей не-сушей подсистемы) для канифоли использовали следующие материалы:

- фольга поликристаллической отожженной меди марки М1к (ГОСТ 859-2014) с содержанием меди 99.95% (толщиной 0.2 мм). Отжиг проводили при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч;
- целлюлозные пластины, спрессованные из хлопковой целлюлозы ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) и фильтровального картона (ГОСТ 6722-75) толщиной 1 мм.

Поверхность медной фольги перед нанесением канифоли предварительно очищали выдерживанием в растворе этилового спирта. Затем на медную подложку наносился мелкодисперсный порошок канифоли (с размером частиц 0.2–0.3 мм) с последующим нагреванием до температуры $T \approx +150^\circ\text{C}$ и медленным охлаждением полученной композитной системы со скоростью ≈ 2 К/мин. Толщина слоя составила 1 мм.

Состояние поверхности полученной композитной системы канифоль–медь оценивали визуально на наличие трещин и газовых включений в объеме канифоли на оптическом микроскопе Levenhuk 850В (увеличение до 2000).

Удаление канифоли осуществляли ее растворением в этиловом спирте в течение 8 ч при комнатной температуре с последующей сушкой композита до постоянной массы.

Структуру поверхности отожженной медной фольги до обработки и после удаления нанесенной на нее сосновой канифоли исследовали с привлечением атомно-силовой микроскопии (АСМ) на зондовом микроскопе EnviroScope с контроллером Nanoscope V фирмы Bruker в полу-контактной моде. Применены кремниевые кантилеверы фирмы TipsNano типа НА_Н, номинальная резонансная частота 230 кГц, коэффициент жесткости 17 Н/м, радиус зонда 10 нм. Данные эксперимента обрабатывались программой NanoScope Analysis 1.4.

При проведении эксперимента определяется среднеквадратичная шероховатость R_q , которая рассчитывается с применением программы обработки данных Nanoscope Analysis по приведенной формуле для каждого сечения, и усредняется по результатам всех (по числу строк) сечений сканируемой поверхности:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_i - Z_{\text{ave}})^2}{N}},$$

где Z_{ave} – среднее значение высоты по взятому сечению, Z_i – текущее значение высоты, N – число точек по длине сечения.

Информация о топографии поверхности, также полученной с применением АСМ, дает общее

представление о ее характере в виде вертикальной шкалы высоты.

Твердый двухкомпонентный композит: канифоль–целлюлоза готовили следующим образом. На поверхность целлюлозной пластины наносили мелкодисперсный порошок канифоли (с размером частиц 0.2–0.3 мм) с последующим нагреванием до температуры $\approx +70^\circ\text{C}$ и медленным охлаждением полученной композитной системы со скоростью ≈ 2 К/мин. Толщина слоя составила 1 мм.

Спектры внутреннего трения и температурно-частотные зависимости снимались при температурах от -150 до $+250^\circ\text{C}$ с привлечением динамического релаксационного метода [7–10], который позволяет получать развертку свободно затухающего колебательного процесса, протекающего в исследуемом композите при импульсном возбуждении на горизонтальном крутильном маятнике, устройство которого подробно описано в работе [7]. Температуру регистрируют с применением хромель–копельной термопары, показания которой подаются на универсальный вольтметр В7-21 и преобразуются в градусы по табличным данным с точностью $\pm 0.5^\circ$.

Из-за хрупкости образцов канифолей исследование их спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ проводили с использованием подложек из меди или целлюлозы в качестве формообразующей подсистемы, материал которых может реагировать на внешнее воздействие в гораздо более широком температурно-частотном интервале исследования упруго.

Оценка диссипативных потерь на спектрах $\lambda = f(T)$, вызываемых формообразующими материалами, проводили с целью выяснения независимой реакции канифоли на внешнее воздействие.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование температурно-частотных областей неупругости канифоли, вызываемых локальными диссипативными процессами, с применением динамического релаксационного метода не может быть проведено вследствие хрупкости этого материала в нормальных условиях. В связи с этим применялись образцы композитных систем (канифоль–медь и канифоль–целлюлоза), в которых агрегатной формообразующей структурной подсистемой является подложка меди или целлюлозы [13].

Канифоль и подложка характеризуются различной химической природой и поэтому различными физико-механическими характеристиками, которые квазинезависимо реагируют на внешнее, одинаковое для обеих подсистем воздействие, т.е. процесс релаксации их структурных элементов к

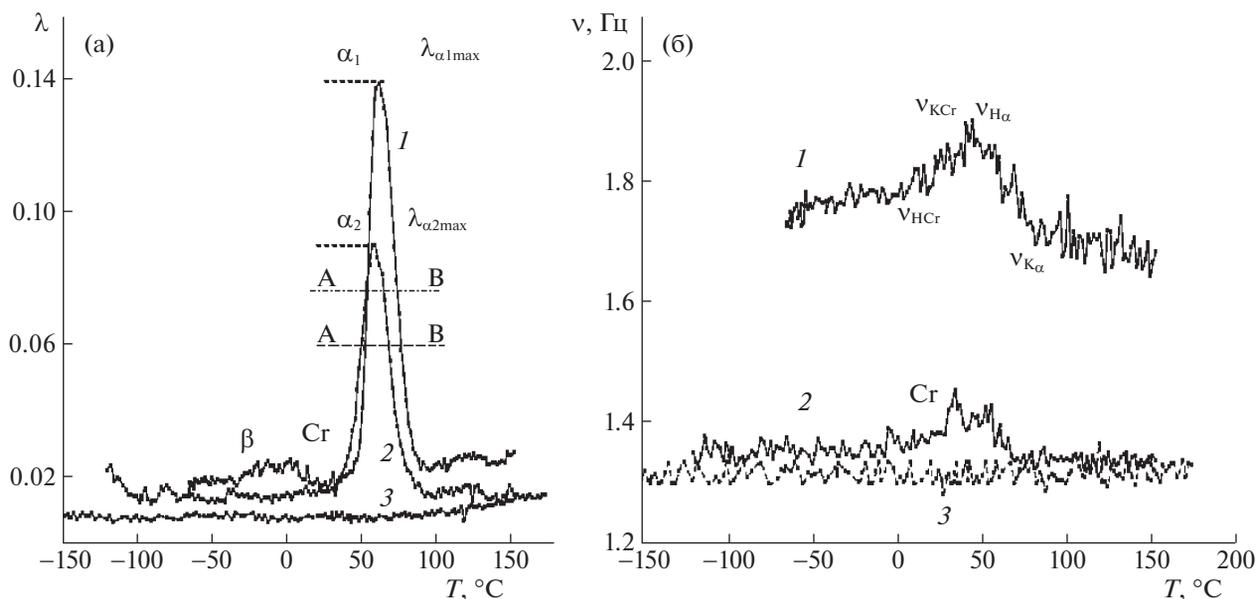


Рис. 1. Спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ (а) и температурная зависимость частоты колебательного процесса $\nu = f(T)$ (б) сосновой (1) и талловой (2) канифолей в композите канифоль–медь; 3 – фон диссипативных потерь медной подложки.

своим равновесным состояниям различен. В этом случае, упругая подложка выступает в роли агрегатной формообразующей подсистемы всего композита, позволяющей во всем интервале температур исследования сохранять его форму. Эта формообразующая подложка является несущей подсистемой, а исследуемый компонент композита (канифоль), нанесенный на подложку – модифицирующей структурной подсистемой.

Агрегатная формообразующая несущая подсистема (медь и целлюлоза) отвечает за появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения. Потери в этой подсистеме должны быть постоянными во всей области температур исследования и по интенсивности проявления значительно меньшими, чем диссипативные потери, вносимые модифицирующими подсистемами (сосновой или талловой канифолями).

Внутреннее трение, вызываемое формообразующей структурной подсистемой (медной подложкой) в режиме свободно затухающего колебательного процесса, представлено на спектре $\lambda = f(T)$ в виде фона диссипативных потерь незначительной интенсивности (рис. 1, 3).

На рис. 1 представлены также спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ (а) и температурные зависимости частоты свободного затухающего колебательного процесса $\nu = f(T)$ (б), возбуждаемого в сосновой и талловой канифолях в композитах канифоль–медь.

Спектр внутреннего трения обеих канифолей $\lambda = f(T)$ характеризуется интенсивным пиком

диссипативных α -потерь при температурах от +45 до +93°C (рис. 1а), который предположительно ответственен за структурную подвижность совокупности циклических фрагментов, входящих в их химическую структуру.

Кроме α -пика, на спектре в области температур от –50 до +50°C наблюдается еще два диссипативных процесса малой интенсивности ($\lambda_{\alpha\max} \gg \lambda_{Cr\max}$), ($\lambda_{\alpha\max} \gg \lambda_{\beta\max}$) условно обозначенных как C_r и β – пики потерь, не обнаруживаемых на фоне потерь для медной подложки ($\lambda_{\alpha\max}$ – максимальное значение λ , соответствующее α -процессу). Диссипативные C_r - и β -потери характеризуют подвижность мелких структурно-кинетических элементов локально-упорядоченных систем (C_r) и фрагментов молекулярной цепи канифоли (β) соответственно.

Как следует из зависимости $\nu = f(T)$ на рис. 1б (ν – частота затухающего колебательного процесса), α -процесс сопровождается снижением частоты в соответствующей области температур, что при проявлении локальных диссипативных процессов на спектре $\lambda = f(T)$ может указывать на их релаксационную природу [12].

В отличие от α -процесса, на зависимости $\nu = f(T)$ (рис. 1б) обнаружено повышение частоты свободно затухающего колебательного C_r -процесса в области проявления его диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ (рис. 1а), что может указывать на его характерную особенность. Возникновение нового диссипативного C_r -процесса

Таблица 1. Физико-химические и физико-механические характеристики канифоли в композитах на медной и целлюлозной подложках

Композит	$T_{\alpha_{\max}}, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{\alpha_{\max}}$	$\nu_{i_{\max}}, \text{Гц}$	$U_{\alpha}, \text{кДж/моль}$	$\tau_{\alpha_{\max}}, \text{с}$	$\tau_i, \text{с}$	$\Delta T_{\alpha}, ^\circ\text{C}$	$\nu_{\alpha_n} - \nu_{\alpha_k}, \text{Гц}$	ΔG
Канифоль А-целлюлоза	51	0.54	2.25	62.86	0.071	0.06	26	0.55	0.38
Канифоль А-медь	62	0.14	1.77	65.83	0.090	0.07	20	0.16	0.16
Канифоль ТУ-целлюлоза	54	0.90	2.82	62.87	0.056	0.10	22	1.49	0.63
Канифоль ТУ-медь	60	0.09	1.38	66.06	0.115	0.10	24	0.03	0.03

Обозначения: U_{α} – энергия активации α -процесса релаксации.

на спектре и температурной зависимости частоты, может свидетельствовать об образовании новой структурно-кинетической подсистемы, механизм диссипативных потерь которой существенно отличается от релаксационного.

Учитывая связь частоты колебательного процесса с упругими характеристиками исследуемой композитной системы в виде соотношения $\nu^2 \sim G$ [14], по ее изменению можно теоретически проанализировать упругие характеристики G (модуль упругости). Кроме того, резкое изменение частоты (аномальность), а следовательно, и модуля упругости описывается так называемым дефектом модуля ΔG в виде:

$$\Delta G = \frac{\nu_{\alpha_n}^2(T) - \nu_{\alpha_k}^2(T)}{\nu_{\alpha_n}^2(T)}, \quad (1)$$

где $\nu_{\alpha_n}^2(T)$ и $\nu_{\alpha_k}^2(T)$ – значение квадрата частоты колебательного процесса при температуре начала аномального излома кривой $\nu = f(T)$ и конца соответственно (рис. 1б, 2б).

В работе [14] дано представление о дефекте модуля ΔG , который может быть использован для оценки механизма диссипативных процессов. Он оценивается по величине отрезка, отсекаемого касательными на кривой температурно-частотной зависимости колебательного процесса $\nu = f(T)$ в области ее спада. Отрицательная величина дефекта модуля (локальное увеличение частоты колебательного процесса) может свидетельствовать о релаксационном механизме, как это имеет место в случае α -процесса. При положительной величине дефекта модуля, который наблюдается в случае C_r -процесса, можно говорить о его нерелаксационном (фазовом, структурном) механизме. Обнаруживаемые диссипативные C_r -потери, соответствующие возникновению иной структурно-кинетической подсистеме, могут говорить об особой роли поверхности раздела медь–канифоль, на которой, по-видимому, имеет место их взаимодействие, изменяющее структурные характеристики граничной поверхности.

Уместно отметить, что неупругость (эластичность) материала тем выше, чем выше дефект модуля ΔG , значение которого может быть определено экспериментально как отрезок на кривых температурно-частотной зависимости в температурной области α -процесса [13]. Дефект модуля можно использовать для описания неупругих свойств материала: чем меньше значение ΔG , тем выше его жесткость и соответственно упругость.

Следует также отметить, что на спектрах $\lambda = f(T)$ обеих канифолей в составе композитов канифоль–медь было обнаружено проявление C_r -пика диссипативных потерь, тогда как он не наблюдается на спектре чистой меди (рис. 1а, 3).

Сопоставление спектров сосновой и талловой канифолей $\lambda = f(T)$ в композитах канифоль–медь показывает, что пик α -потерь последней имеет меньшую интенсивность, чем пик α -потерь на спектре сосновой канифоли, значение которых представлены в табл. 1. Кроме того, температурная ширина пика (ΔT) на высоте, соответствующей внутреннему трению $\lambda_{\alpha_{\max}}/2$ (точки А и В), проявления данного диссипативного процесса у композита с талловой канифолью больше.

Различие в интенсивности пиков α -потерь и температуры ему соответствующей можно объяснить различием в химическом составе сосновой и таловой канифолей, получаемых с привлечением принципиально разных методов ее выделения из природной живицы и целлюлозных отходов соответственно.

Для оценки влияния медной подложки на спектр $\lambda = f(T)$ и температурную зависимость $\nu = f(T)$ композита медь–канифоль было проведено экспериментальное исследование и сопоставление с диссипативными процессами, протекающими в композите: канифоль–целлюлоза. В данном случае целлюлоза, также как и медь, выступала в роли формообразующей подсистемы композита.

На рис. 2а представлены спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$ сосновой и талловой канифолей в композите канифоль–целлюлоза, который также характеризуется одним интенсивным пиком дис-

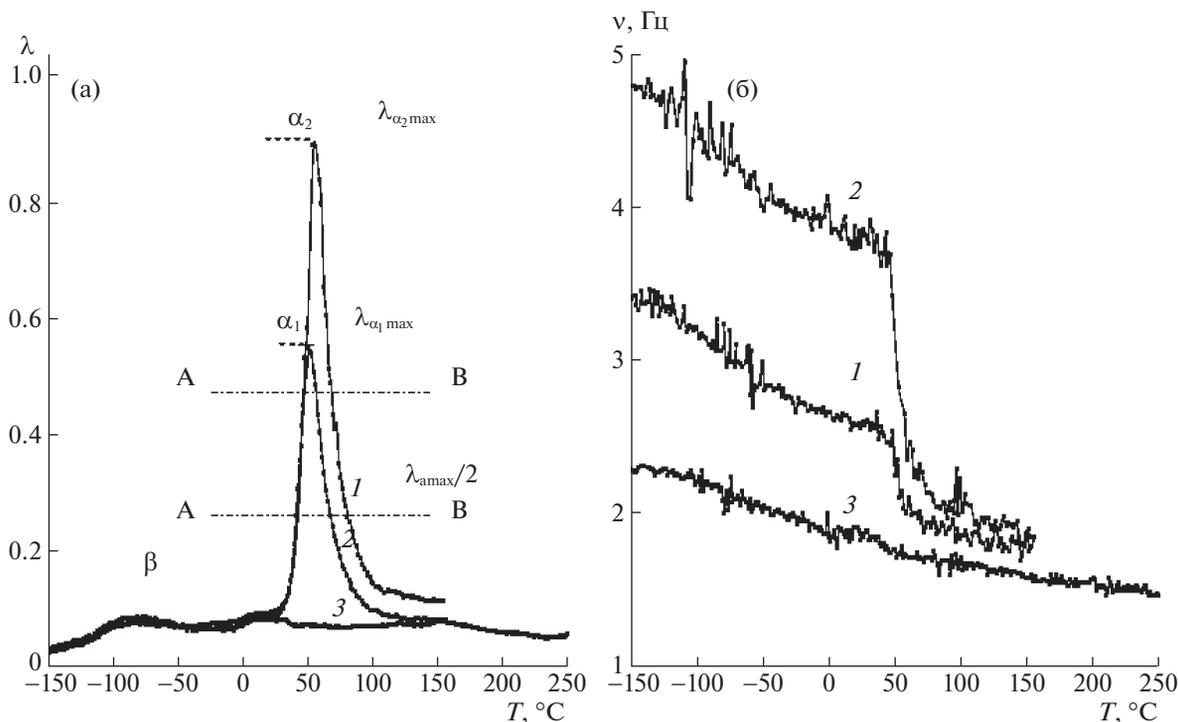


Рис. 2. Спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ (а) и температурная зависимость частоты колебательного процесса $\nu = f(T)$ (б) сосновой (1) и таловой (2) канифолей в композите канифоль–целлюлоза; 3 – фон диссипативных потерь целлюлозной подложки.

сипативных α -потерь при температурах от +29 до +95°C. Фон диссипативных потерь на этих спектрах целлюлозной подложки также гораздо ниже величины внутреннего трения композита для обоих видов канифоли.

Как следует из проведенного сопоставления (рис. 1а, 2а), на спектре композита канифоль–целлюлоза отсутствует C_r -процесс диссипативных потерь. Кроме того, на температурной зависимости $\nu = f(T)$ (рис. 2б) не наблюдается повышения частоты свободной затухающего колебательного процесса, характерного для композитов с медной подложкой.

Кроме того, в отличие от медной подложки на спектре канифоли в композите канифоль–целлюлоза $\lambda = f(T)$ (рис. 2а) величина внутреннего трения $\lambda_{\alpha_{\max}}$ снижается при переходе от таловой к сосновой канифоли, в температурном интервале от 62 до 51°C (табл. 1).

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что наблюдаемые эффекты связаны с особой ролью природы медной подложки. Это следует из сопоставления соответствующих диссипативных процессов на спектрах (рис. 1 и рис. 2). По-видимому, это связано с определенным химическим взаимодействием между поверхностью медной подложки и канифолью при повышенных температурах. Известно, что в рас-

плавленном состоянии последняя способна легко растворять поверхностные оксидные пленки металлов, по сути, частично восстанавливая их до металлов, а частично, превращая в легкоплавкие соли [2–4]. Данное предположение подтверждается исследованием состояния поверхности медной подложки до нанесения на нее канифоли и после нанесения и последующей очистки в этиловом спирте, проведенное методом атомно-силовой микроскопии.

На рис. 3 представлены топографии и приведены значения шероховатостей медных поверхностей до и после обработки. Структура поверхности существенно изменяется, а шероховатость увеличивается с R_q 1.43 до 27.5 нм.

Полученные с применением АСМ данные о топографии поверхности (рис. 3а, б) представлены в вертикальной шкале высоты и дают общее представление о ее характере. При этом профиль сечения, представленный на рис. 3 (в, г), берется в определенном месте поверхности и для него можно точно оценить формы и размеры неоднородностей, расстояние между ними и т.д., что подтверждается данными о шероховатости.

Кроме того, различие в спектрах сосновой и таловой канифолей может быть обусловлено химической природой целлюлозы, которая характеризуется микрофибрилярной структурой. В свя-

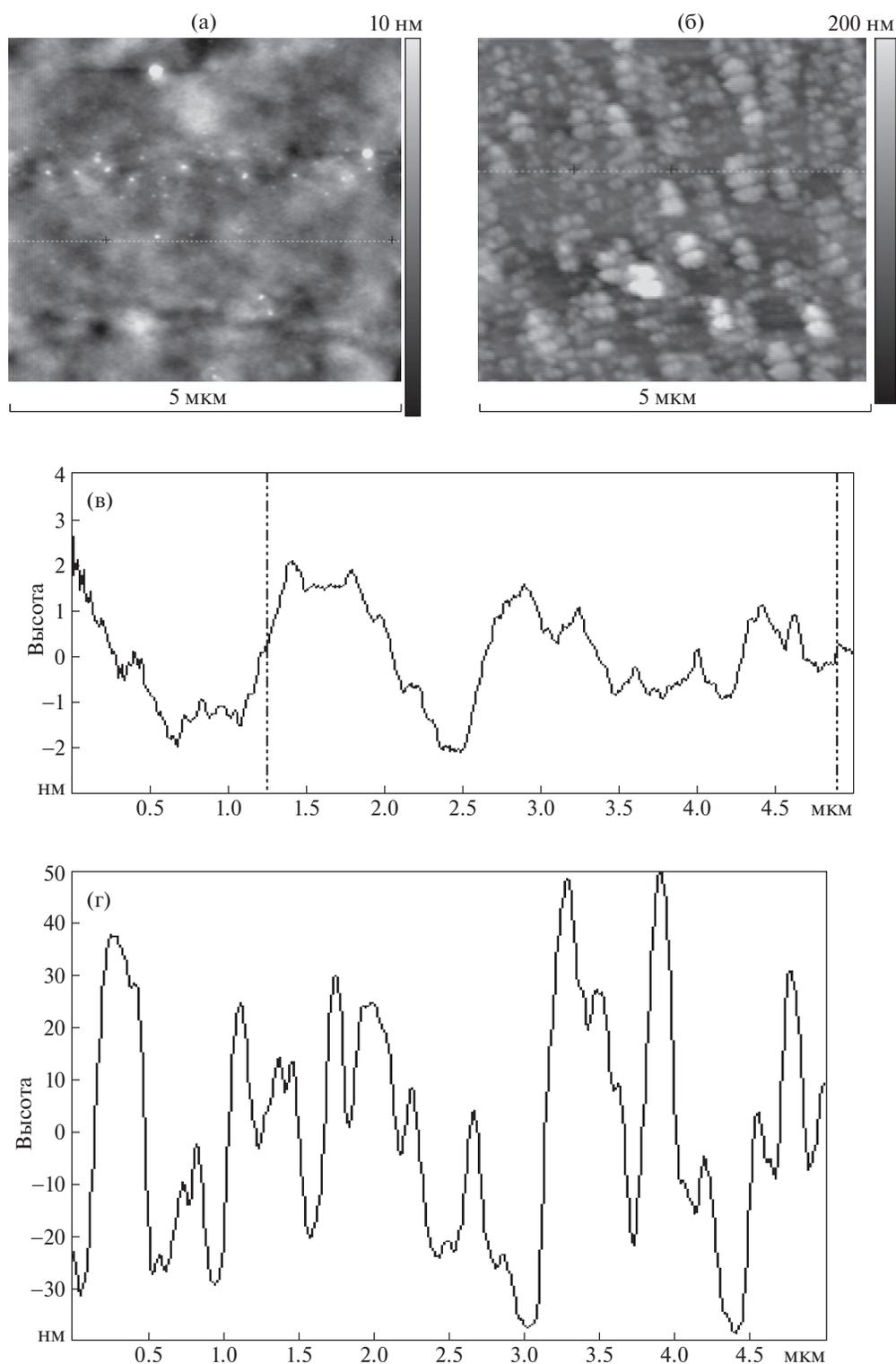


Рис. 3. Топография поверхности (а, б) и профиль сечения (в, г): а, в — исходная поверхность меди; б, г — обработанный образец.

зи с такой структурой можно отметить, что главные элементы надмолекулярной структуры целлюлозы имеют аморфные и кристаллические участки, плавно переходящие друг в друга. Кри-

сталлические участки могут быть охарактеризованы упорядоченным расположением макромолекул. В разных типах целлюлозы количество, а главное протяженность кристаллических участ-

ков неодинаковая, что и объясняет различие в величине предельной степени полимеризации, поскольку при гидролизе разрушаются прежде всего аморфные участки. Такая структура целлюлозной подложки может обусловить различие в спектрах внутреннего трения.

Представленные на рис. 2 спектры внутреннего трения сосновой и талловой канифоли в композите канифоль—целлюлоза позволяют отнести α -процесс к процессу стеклования аморфной фазы канифоли, имеющему релаксационный механизм диссипативных потерь. В отличие от меди эффект целлюлозной подложки в композите канифоль—целлюлоза на диссипативные процессы, протекающие в обоих канифолях, отличаются интенсивностью α -пика, большей в талловой канифоли, чем в сосновой. Их значения представлены в табл. 1. Полагаем, что это отличие можно объяснить условиями формирования данного композита, которые включают в себя не только нанесение канифоли на целлюлозу, но и некоторую пропитку благодаря ее сродству к талловой канифоли.

Теоретический анализ природы механизмов внутреннего трения, вследствие которых на спектре проявились локальные по температуре диссипативные процессы, как указывалось выше, может быть проведен по температурной зависимости частоты колебательного процесса в том интервале температур, в котором проявляется тот или иной диссипативный процесс на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T)$. В данной работе не рассматриваются механизмы C , и β диссипативных процессов. Все теоретические расчеты и анализ проведены только для α -процесса релаксации.

Теоретическая оценка пика α -процесса релаксации канифоли в композите проводилась с учетом фона диссипативных потерь в подложке. Так как этот фон значительно меньше, чем пик α -процесса релаксации, он не вносит значительных погрешностей в результаты расчета физико-механических и физико-химических характеристик этого релаксационного процесса.

Величина энергии активации α -процесса релаксации для одной температуры $T_{\alpha_{\max}}$ определялась по соотношению [13]:

$$U_{\alpha} = \ln \frac{\tau}{\tau_0} RT_{\alpha_{\max}}, \quad (2)$$

где τ — время релаксации в максимуме пика α -процесса релаксации $\lambda_{\alpha_{\max}}$ на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T)$ (рис. 1а, 2а). С учетом точности измерения температуры, составляющей $\pm 0.5^{\circ}$, погрешность расчета эффективной энергии активации может составлять не более 1%.

Пик потерь на спектре $\lambda = f(T)$, имеющий релаксационный механизм внутреннего трения,

может быть описан феноменологической моделью стандартного линейного тела [15]:

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{G_1}{\eta} \sigma = \left[(G_1 + G_2) i\omega + \frac{G_1 G_2}{\eta} \right] \gamma_0 \exp(i\omega t), \quad (3)$$

где G_1 и G_2 — модули сдвига подсистемы (канифоль), вызывающей появление пика потерь на спектре $\lambda = f(T)$, и подложки (медь), вызывающей появление фона диссипативных потерь на спектре соответственно; η — вязкость канифоли, σ — механическое напряжение, возникающее в образце при кручении, γ — угол закручивания композита в устройстве, ω — угловая частота колебательного процесса. Решение данного уравнения для затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемой системе, имеет вид:

$$\lambda_i = 2\lambda_{\alpha_{\max}} \frac{2\pi\nu\tau}{1 + (2\pi\nu\tau)^2}, \quad (4)$$

(τ — время релаксации) т.е. величина диссипативных потерь будет равна максимальному значению $\lambda_i = \lambda_{\alpha_{\max}}$ при выполнении условия:

$$2\pi\nu\tau = 1 \Rightarrow \tau = \frac{1}{2\pi\nu}, \quad (5)$$

где $\nu = \nu_{\alpha_{\max}}$, а $\tau = \tau_{\alpha_{\max}}$ ($\tau_{\alpha_{\max}}$ — время релаксации в максимуме пика α -процесса).

Из соотношения (5) определяется время релаксации, входящее в соотношение (2) расчета энергии активации. Расчет релаксационной микронеоднородности α -процесса релаксации в канифоли производился по соотношению:

$$\Delta\tau_i = \Delta\tau_{i_A} - \Delta\tau_{i_B}, \quad (6)$$

где текущее время релаксации для точек A и B на спектрах $\lambda = f(T)$ (рис. 1а, 2а) определялось по соотношению:

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U_{\alpha}}{RT_i},$$

где T_i — текущее значение температуры из интервала температур ΔT_{α} , определяемого на полувысоте экспериментальных пиков диссипативных для α -процесса релаксации в канифоли на полувысоте (точки A и B на спектрах $\lambda = f(T)$ (рис. 1а, 2а).

Расчет физико-механических и физико-химических характеристик α -процесса релаксации в канифоли приведены в табл. 1.

Из полученных значений дефекта модуля ΔG , характеризующего неупругость канифоли в обоих композитах, следует, что эластичность как сосновой, так и талловой канифоли ниже в композите канифоль—медь. Кроме того, эластичность талловой канифоли в композите канифоль—медь ниже, чем в случае сосновой канифоли. При этом наблюдается обратная картина в композите кани-

фоль—целлюлоза, для которой эластичность ниже в случае сосновой канифоли.

Таким образом, из полученных данных можно сделать следующие выводы.

Экспериментально установлено, что на спектрах внутреннего трения композиционных систем канифоль—медь и канифоль—целлюлоза присутствует три локальных диссипативных α -, β и C_r -процессов, расположенных в различных температурных интервалах, отличающихся интенсивностью и механизмом внутреннего трения.

Установлено, что в соответствующих температурных интервалах проявления локальных диссипативных процессов на температурно-частотных зависимостях колебательного процесса наблюдается повышение частоты C_r -процесса и уменьшение частоты α -процесса. Это указывает на нерелаксационный (фазовый, структурный) механизм внутреннего трения в случае C_r -процесса и релаксационный — в случае α -процесса.

Расчет дефекта модуля сдвига ΔG , проведенный с учетом температурно-частотных зависимостей и их изменения в температурном интервале α -пика, позволил прийти к заключению, что наиболее интенсивный локальный диссипативный процесс, связанный со стеклованием канифоли в композите, имеет положительное значение. Это приводит к общему снижению модуля сдвига и проявлению в этом интервале температур неупругой реакции на внешнее воздействие.

На основании экспериментальных данных предполагается, что в процессе нагревания композитов до температур порядка $+70^\circ\text{C}$ между компонентами композита канифоль—медь может происходить химическая реакция, приводящая к изменению поверхностного слоя, разделяющего компоненты. Это сопровождается появлением на спектре внутреннего трения локального диссипативного C_r -процесса нерелаксационной природы.

Дефект модуля сдвига C_r -процесса имеет отрицательное значение, что приводит к локальному повышению модуля сдвига всей системы в данном интервале температур.

Расчет и теоретический анализ ширины непрерывного спектра времен релаксации для процесса стеклования сосновой и талловой канифоль показал различную степень релаксационной микронеоднородности их структуры. Более детальное изучение микронеоднородности структуры канифоли разных марок и ее роль в проявлении упругих свойств явится предметом дальнейшей работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модифицированная канифоль. М.: Лесная промышленность, 1968. С. 2.
2. Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот. М.: Лесная промышленность, 1965. С. 52.
3. Шаламова Е.Н., Чудинов С.А. Внедрение инновационных технологий, конструкций и материалов в дорожном хозяйстве // Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых. Список материалов III Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 2019. С. 245–248.
4. Флейшер В.Л. Модифицированная канифоль: получение, свойства и применение: монография / В.Л. Флейшер, Н.В. Черная. Минск: БГТУ, 2019. 10 с.
5. Прокопчук Н.Р., Горщарик Н.Д., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г., Рожкова Е.И., Латышев И.А. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья. Минск: БГТУ, 2012. С. 111.
6. Славинский А.К. Технология лесохимических производств / А.К. Славинский, Ф.А. Медников. М.: Лесная пром-сть, 1970. 341 с.
7. Ломовской В.А. Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33–45.
8. Startsev V.O., Lebedev M.P., Molokov M.V. Determination of the glass-transition temperature of GRPS and CFRPS using a torsion pendulum in regimes of freely damped vibrations and quasi-static torsion of specimens // Mechanics of Composite Materials. 2018. V. 54. № 1. P. 13–22.
9. Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A. Low-temperature local dissipative processes in polyvinyl alcohol. // Mechanics of Composite Materials. 2019. V. 54. № 6. P. 815–820.
10. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975. 471 с.
11. Ломовской В.А. Релаксационные явления в полиметилметакрилате (Обзор). // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 3. С. 5–49.
12. Ломовской В.А. Проблемы структурообразования в дисперсных системах. Современные проблемы физической химии. Modern Problems of Physical Chemistry. М.: Изд-во “Граница”, 2005. С. 696.
13. Ломовской В.А. Спектры внутреннего трения и диссипативная подвижность элементов агрегатной и модифицирующих подсистем. М.: Материаловедение. 2007. Т. 4. С. 3–11.
14. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б. Влияние соотношения компонентов в композите поливиниловый спирт-хитозан на температурные области неупругости // Механика композитных материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 43–58.
15. Гольдберг И.И. Механическое поведение полимерных материалов (математическое описание). М.: Химия, 1970. 192 с.