

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.(64+24):539.199

ЭФФЕКТ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА НЕУПРУГОСТЬ  
КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2021 г. Т. Р. Асламазова<sup>1</sup>\*, В. А. Котенев<sup>1</sup>, Н. Ю. Ломовская<sup>1</sup>,  
В. А. Ломовской<sup>1</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

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

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Анализ эффекта дисперсности порошков окиси цинка, металлического цинка и железа на неупругость полимерной композиции проводился сопоставлением температурно-частотных зависимостей и спектров внутреннего трения в области температуры стеклования, соответствующей протеканию процесса  $\alpha$ -релаксации. Была установлена корреляция спектров внутреннего трения с характером температурно-частотных зависимостей, полученных с применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии. На основании экспериментальных данных установлены и сопоставлены области неупругости полимера, свидетельствующие о ее снижении с увеличением дисперсности наполнителя. Последнее может сопровождаться нарушением межмолекулярных связей в полимере и образованием новых релаксационных структур в присутствии наполнителя.

*Ключевые слова:* релаксация, полимер, температура стеклования, диссипативные процессы, неупругость, порошок окиси цинка, железа, цинка

DOI: 10.31857/S0044185621040045

## ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач химии лакокрасочных материалов (ЛКМ) является получение пленок и покрытий с заданным спектром физико-химических свойств. По свойствам лакокрасочные пленки и покрытия отличаются от своих матричных полимерных связующих, так как в их состав добавляются разнообразные наполнители с характерными свойствами [1–11].

Известно о применении металлических наполнителей в составе полимерных композитах для эффективного противодействия воздействию окружающей среды на конструкционные материалы и обеспечения снижения экологической нагрузки на окружающую среду [4, 5]. Кроме того, металлические порошки (такие как тонкий порошок металлического алюминия — алюминиевая пудра, пудра золотистая — бронзовый порошок и т.д.) широко используются для наружной окраски металлических конструкций и для декоративной обработки поверхности [1–3].

Известно также о широком использовании в качестве неорганического наполнителя оксида цинка, нерастворимого в дисперсионной среде и

способного образовывать с полимерными пленкообразователями защитные, декоративные и декоративно-защитные покрытия. Оксид цинка не токсичен и входит в состав многих лакокрасочных материалов как белый пигмент [1].

Важным аспектом применения твердых наполнителей является возможность повышения прочности, температуры плавления, электропроводимости и снижения степени набухания, расхода полимеров и себестоимости наполненных материалов.

При добавлении активного наполнителя активные центры (в частности, поверхностные соединения металлических порошков и оксида цинка) могут взаимодействовать с функциональными группами макромолекул и образовывать различные типы связей: физические, водородные, химические. В результате этого взаимно ограничивается подвижность макромолекул, и образуются упорядоченные надмолекулярные структуры. Наибольший эффект упрочнения достигается в случае образования мономолекулярной пленки, так как ориентирующее действие поверхности наполнителя быстро убывает с расстоянием и прак-

тически не распространяется дальше первого слоя макромолекул [2, 3].

Для решения широкого спектра научно-технических задач и создания композиционных материалов с требуемыми эксплуатационными характеристиками требуется учитывать возможность придания полимерной матрице исключительно важных физико-химических свойств металлических и металлосодержащих наполнителей.

Анализ эффекта наполнителей на физико-химические и физико-механические свойства лакокрасочного материала является неоднозначной задачей, так как для ее решения необходимо привлечение различных экспериментальных методов исследования многокомпонентных полимерных композиций сложных по своему составу.

Среди используемых для исследования ЛКМ методов оказалось возможным привлечение метода релаксационной динамической спектроскопии сложных многокомпонентных систем [12–16], в основе которого лежит анализ диссипативных явлений в сложных композициях, возникающих в результате реакции структурных элементов материала на внешнее механическое воздействие. Методика базируется на обработке параметров переходных процессов от термодинамически и механически неравновесного к равновесному состоянию, а также определение диссипативной подвижности элементов агрегатной и модифицирующих подсистем.

Учитывая, что подвижность одних структурных элементов системы относительно других является диссипативным процессом, т.е. сопровождается рассеянием части энергии внешнего воздействия в данной системе, степень этой подвижности можно использовать как характеристику диссипативного процесса. Отсюда следует, что диссипативные процессы (или внутреннее трение) присущи всем агрегатным и фазовым состояниям исследуемых систем.

Для конденсированных систем наиболее интенсивными диссипативными процессами являются процессы неупругости, наблюдаемые в интервалах температур перехода исследуемой системы из одного агрегатного состояния в другое. В этих областях неупругости одной из основных характеристик является время релаксации, которое определяется соотношением:

$$\tau = \tau_0 \exp(U/RT), \quad (1)$$

где  $\tau_0$  – период колебания кинетической единицы на дне потенциальной ямы,  $U$  – энергия активации, необходимая для перехода кинетической единицы из одного положения равновесия в другое или из одного устойчивого состояния в другое.

Для исследования структурной подвижности элементов различных систем и материалов в зависимости от температуры и частоты внешнего

воздействия наиболее информативным является динамический режим, который позволяет анализировать спектры внутреннего трения  $\text{tg}\delta$  [18, 19], являющиеся основой анализа диссипативных явлений в различных по химической природе, строению и структуре материалов.

Исследование диссипативных явлений по анализу спектров внутреннего трения  $\text{tg}\delta$  в различных по химической природе материалах показывает, что на температурной зависимости напряжения или деформации  $\text{tg}\delta = f(T)$  может наблюдаться как монотонно возрастающий фон диссипативных потерь при повышении температуры, так и пики потерь, проявляющиеся на возрастающем фоне. Для полимерных материалов в области температуры перехода в высокоэластичное состояние наблюдается не возрастающий фон, а пик потерь.

Анализ температурных зависимостей диссипативных потерь в различных материалах (структурных системах и подсистемах) позволил авторам работ [18–20] прийти к следующим выводам.

Если исследуемый материал представляет собой одну структурную подсистему, то на спектре  $\text{tg}\delta = f(T)$  будет наблюдаться возрастающий фон внутреннего трения при повышении температуры. Этот фон аналитически описывается дифференциальным уравнением элементарной модели Максвелла [21, 22]. Данное описание применимо до определенного порога внутреннего трения  $\text{tg}\delta = 1/2\pi$ , которому соответствует равенство подведенной и диссипированной в материале энергии внешнего воздействия. После этого в системе наблюдаются остаточные деформации и происходит смена механизма внутреннего трения от неупругости к пластической диссипации при любом значении подведенной к системе энергии внешнего воздействия.

Физико-химические и физико-механические характеристики (упругость, энергия активации, время релаксации и т.д.) всей системы полностью определяются этими же характеристиками единственной структурной подсистемы.

Переход системы из одного агрегатного состояния в другое полностью определяется кинетической подвижностью структурных элементов данной подсистемы, которая называется агрегатной структурной подсистемой.

Для системы, состоящей из  $i$ -числа структурных подсистем, на спектре внутреннего трения  $\text{tg}\delta = f(T)$  экспериментально будет наблюдаться  $(i - 1)$  пик диссипативных потерь, для  $i$ -й подсистемы, проявляющейся в области глобальной смены агрегатного конденсированного состояния системы, будет наблюдаться возрастающий фон внутреннего трения.

Системы, не приводящие к глобальному изменению агрегатного состояния всей системы в целом и характеризующие локальными явлениями релаксационной неупругости, называются модифицирующими структурными подсистемами.

Для агрегатной структурной подсистемы могут быть экспериментально определены ее физико-механические характеристики (вязкость и составляющие комплексного модуля упругости), а для модифицирующих подсистем эти характеристики экспериментально не определяются. Это вызвано тем, что физико-механические характеристики агрегатной подсистемы поглощают и нивелируют проявление локальных характеристик модифицирующих подсистем.

На основании спектров внутреннего трения различных по химической природе полимерных систем установлено, что максимумы диссипации энергии внешнего силового воздействия могут находиться как в отрицательных температурных областях (характеризуются как локальные процессы  $\mu$ -релаксации [22, 23]), так и в области вязкотекучего метастабильного структурно-жидкого состояния [18, 19] и твердого упругого состояния при температуре ниже температуры стеклования, среди которых можно выделить процессы сегментальной подвижности макроцепей (так называемые процессы  $\beta$ -релаксации [24]). Максимумы потерь в системах, находящихся в твердом стеклообразном состоянии, проявляются при температурах, при которых значения вязкости системы как сплошной среды экспериментально не определяются, поэтому для описания низкотемпературных процессов диссипации использование параметра вязкости всей стеклообразующей системы как сплошной среды не представляется возможным.

В работах [22, 23, 25] были обнаружены, помимо основного пика диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации, характеризующего эластичные свойства полимерного материала, локальные диссипативные процессы как ниже [22, 23], так и выше [22] температуры стеклования, интенсивность которых гораздо ниже основного пика диссипации  $\alpha$ -релаксации при температуре стеклования. Поэтому было бы нецелесообразно исследовать влияние дисперсности наполнителей на релаксационное поведение полимеров, основываясь на рассмотрении менее интенсивных процессов  $\mu$ - и  $\beta$ -релаксации, и характеризовать его изменение в полимерных системах при наполнении с учетом фазового перехода при температуре стеклования.

Основываясь на теоретических представлениях о методе релаксационной динамической спектроскопии для исследования свойств сложных многокомпонентных систем, нами проведен анализ и сопоставление релаксационного поведения наполненных металлическими и металлсодержа-

щими наполнителями эластичных полимеров алкил(мет)акрилатов и их сополимеров, а также ненаполненных полимерных систем с учетом возможности оценки диссипативной подвижности в полимерах и ее изменении в присутствии наполнителей различной дисперсности с точки зрения формирования новых структурных подсистем.

Экспериментальное исследование основано на снятии спектров внутреннего трения  $\text{tg} \delta$  полимеров, а также установлении температурно-частотных зависимостей  $\nu = f(T)$  при температурах в области температуры стеклования. Теоретический анализ температурно-частотных зависимостей  $\nu = f(T)$  позволяет рассчитать значение дефекта модуля полимеров, коррелирующего с их неупругостью, до и после наполнения системы, а также дисперсности (поверхности) наполнителей в области температуры стеклования. Показан эффект наполнителей различной химической природы на спектры внутреннего трения и неупругость полимеров различной эластичности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были привлечены: (мет)акрилатные латексные и стирол-акрилатные латексные полимеры, содержащие карбоксилсодержащую компоненту, с температурами стеклования ( $T_{ст}$ ) 5, 8, 10 и 12°C соответственно, далее именуемые как АК1, АК2, АК3 и ЭКО1. Концентрация латексов, измеренная гравиметрически, составила ~30, 45, 45 и 50%, соответственно.

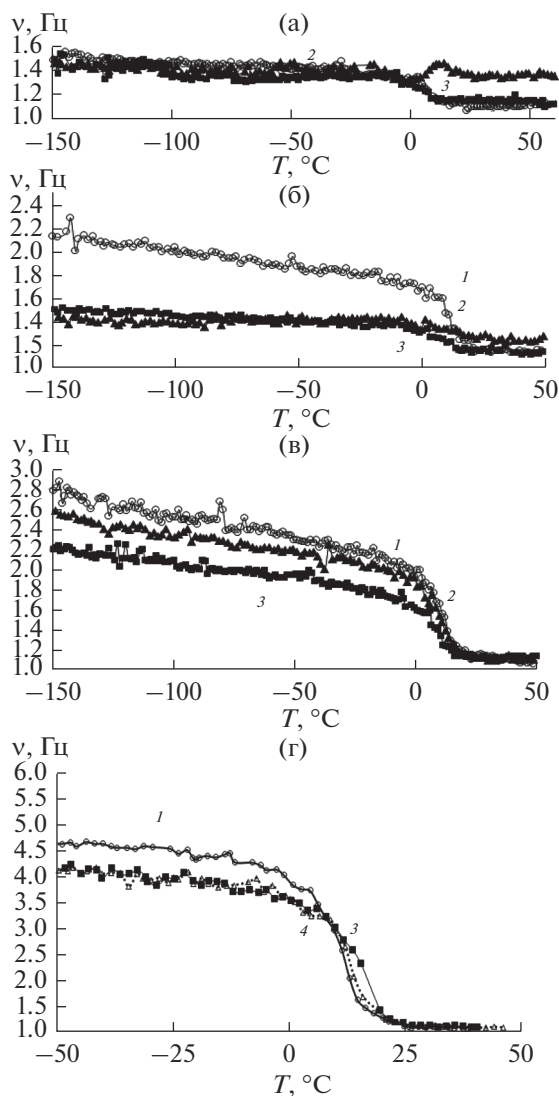
Значение pH латексов, измеренное с использованием pH-метра MP220 (Mettler Toledo), составило примерно 7.5.

Средний размер частиц латексов и распределение частиц по размеру оценивали с использованием анализатора размеров частиц методом динамического рассеяния света Zeta sizer Nano-Zs (Malvern). Их размер варьируется от 10 до 100 нм.

Порошок оксида цинка марки Ч ГОСТ10262-73 вводился при концентрации 1 мас. %. Размер частиц порошка оценивали на микроскопе Олимпус SZX16 с увеличением в 300 раз с фотографированием его индивидуальных частиц на фоне калибрационной решетки с шагом 10 мкм. Минимальный размер оценивается в 20 мкм с последующий их агрегацией.

Мелкозернистый порошок цинка (пудра) фирмы ООО "Индустрия" марки ПЦ1 с размером частиц от 0.1 до 8 мкм вводился при концентрации 1 мас. %.

Высокодисперсный порошок железа фирмы Sigma-Aldrich с молекулярной массой 55.85 и размером частиц от 0.1 до 3.8 мкм, использованный в качестве наполнителя, вводился в латекс в концентрации 1 мас. %.



**Рис. 1.** Температурно-частотные зависимости для полимеров АК1 (а), АК2 (б), АК3 (в), ЭКО1 (г) без (кривые 1), с порошком окиси цинка (кривые 2), железа (кривые 3) и цинка (кривые 4).

Пленки готовили отливом до и после наполнения полимерных дисперсий на тефлоновой подложке.

Спектры внутреннего трения и температурная зависимость частоты колебательного процесса получены с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии [12–16]. Оценка дефекта модуля проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от  $-150$  до  $+50$  °С в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте на горизонтальном крутильном маятнике [12, 13].

Оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимера, проведена на основе ана-

лиза температурной зависимости частоты колебательного процесса в температурном интервале от  $-25$  до  $+35$  °С в режиме свободных затухающих крутильных колебаний на горизонтальном крутильном маятнике с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии [12, 13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [14, 16–19], что модуль сдвига системы  $G = \rho v^2$  ( $v$  – частота свободных затухающих крутильных колебаний,  $\rho$  – плотность полимерной системы). Основываясь на этой зависимости, можно сопоставить величину модуля  $G$  для ненаполненных и наполненных систем.

На рис. 1а–1г представлены температурно-частотные зависимости диссипативных процессов в полимерах различной эластичности (АК1; АК2; АК3 и ЭКО1) в присутствии отличающихся дисперсностью порошков окиси цинка, металлических порошков железа и цинка.

Как следует из рисунка, диссипативный процесс внутреннего трения в ненаполненных и наполненных полимерах имеет релаксационный механизм, о чем свидетельствует резкое падение модуля сдвига  $G$  в области температуры стеклования исследуемых систем.

С повышением температуры вплоть до температуры стеклования, соответствующей процессу  $\alpha$ -релаксации, имеет место резкое снижение модуля сдвига, указывающее на разрушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля  $\Delta G$ , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Величина  $\Delta G$  пропорциональна соотношению  $(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1) = \Delta v/\Delta T$ , где  $v_1$ ,  $v_2$  – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах  $T_1$  и  $T_2$  [26].

Наличие дефекта модуля  $\Delta G$  проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля сдвига при повышении температуры исследуемой латексной системы. Температурно-частотные зависимости указывают на возникновение молекулярных связей полимера с поверхностью наполнителей. Величина дефекта модуля  $\Delta G$  позволяет характеризовать упругие свойства системы: при меньших значениях  $\Delta G$  полимерная система характеризуется более высокими упругими свойствами.

Чем ниже дефект модуля, тем жестче полимер и тем выше его упругость. Так как модуль сдвига полимера  $G$ , характеризующий способность материала упруго деформироваться под силовой нагрузкой, прямо пропорционален величине дефекта модуля, то характеризуя упругость системы

с учетом  $\Delta G$ , можно сделать определенный вывод об изменении модуля сдвига [26].

Значение дефекта модуля  $\Delta G$  оценивали в зависимости от эластичности и наполнения металлическими и металлсодержащими порошками полимеров по величине спада кривой при температуре стеклования полимера [26].

В табл. 1 представлены рассчитанные из экспериментальных температурно-частотных кривых соотношения  $(v_2 - v_1)/(T_2 - T_1) = \Delta v/\Delta T$ , коррелирующего с дефектом модуля полимера  $\Delta G$ , для исследуемых полимеров различной эластичности при наполнении порошками оксида цинка, металлического цинка и железа.

Значение соотношения  $\Delta v/\Delta T$ , коррелирующего с дефектом модуля полимера  $\Delta G$ , указывает на влияние эластичности на упругие свойства и неупругость полимерного материала в зависимости от природы наполнителя и его дисперсности.

Наименьший эффект наполнения наблюдается в случае высокоэластичного полимера АК1. Этот эффект возрастает с ростом его температуры стеклования. Для менее эластичных полимеров наполнение полимера приводит к более ощутимому повышению рассчитываемого соотношения  $\Delta v/\Delta T$ . Это может указывать на повышение неупругости (снижению дефекта модуля) полимера. Повышение температуры выше температуры стеклования приводит к одинаковому значению модуля сдвига.

При сопоставлении с полимерами АК2, АК3 и ЭКО1 казалось бы, что для высокоэластичного полимера АК1 природа наполнителя практически не влияет характер температурно-частотной зависимости. Однако, как видно на рис. 2, при изменении масштабирования рис. 1а (аналогично для рис. 1г, 1ж) можно также обнаружить снижение значения дефекта модуля даже при наполнении полимера АК1 ( $\Delta G_0 > \Delta G_H$ ).

С учетом экспериментальных данных о соотношении  $\Delta v/\Delta T$ , представленных в таблице, можно обнаружить, что снижение дефекта модуля полимера  $\Delta G$  пропорционально в ряду от ненаполненного полимера к наполненному полимеру, а также от порошка окиси цинка к металлическим

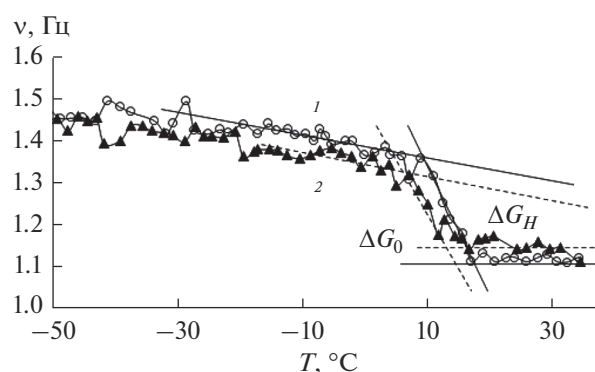


Рис. 2. Температурно-частотная зависимость в ненаполненной (кривая 1) и наполненной порошком цинка (кривая 2) при масштабировании оси  $\nu$ .

порошкам цинка и железа, соответствуя росту их дисперсности, коррелирующей с величиной активной поверхности последнего, и показывая существенную роль, с одной стороны, эластичности полимера, и с другой, дисперсности наполнителя при переходе от окиси цинка к порошку железа в проявлении эффекта его поверхности на величину дефекта модуля.

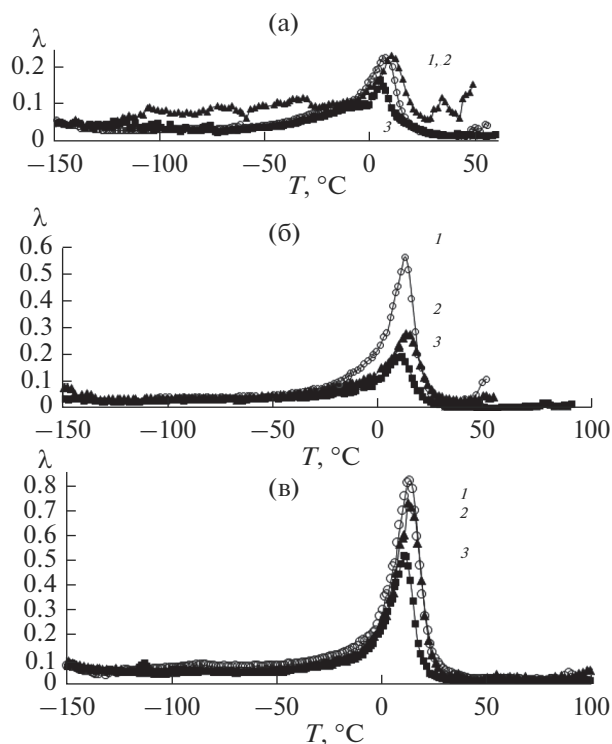
При сопоставлении упругих сил АК1, АК2 и АК3 наблюдается увеличение дефекта модуля полимера, что коррелирует с ростом  $T_{ст}$  и соответствует снижению его упругости и снижению жесткости полимера. Рост упругости системы в наполненной системе по сравнению с ненаполненным полимером может быть обусловлен нарушением межмолекулярных связей в присутствии активного наполнителя.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможностях применения метода динамической релаксационной спектроскопии для описания протекания диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации, дают понимание причин снижения дефекта модуля материала (расширения области эластичности) и изменения области неупругости полимерной системы.

Для более полного представления об эффекте дисперсных наполнителей на рис. 3 представлены в качестве примеров спектры внутреннего

Таблица 1. Эффект дисперсности наполнителей на соотношение  $\Delta v/\Delta T$ , коррелирующее с дефектом модуля полимеров  $\Delta G$

Наполнитель	Поверхность частиц на 1 г наполнителя, $\times 10^{-3}$ , см <sup>2</sup>	Соотношение $\Delta v/\Delta T \sim \Delta G$			
		АК1	АК2	АК3	ЭКО1
0	—	1.5	3.8	8.2	10
ZnO	1.036	0.6	2.5	5.1	—
Zn	2.010	0.3	—	4.0	2.1
Fe	4.005	0.2	1.1	4.3	1.9



**Рис. 3.** Спектры внутреннего трения для АК1 (а), АК2 (б), АК3 (в), не наполненных (кривые 1) и наполненных порошками оксида цинка (кривые 2) и железа (кривые 3).

трения полимеров, не наполненных и наполненных порошками окиси цинка и железа. Из рис. видно, что уменьшение диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения коррелирует с данными температурно-частотных зависимостей рис. 1. Чем выше температура стеклования полимера, тем выше интенсивность диссипативных процессов в материалах, что соответствует реак-

ции его структурных элементов на внешнее механическое воздействие. Интенсивность диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации снижается по мере роста дисперсности наполнителя, подтверждая нарушение межмолекулярных связей в присутствии его поверхности.

В табл. 2 представлены физико-химические и физико-механические характеристики всех диссипативных процессов, на основании которых произведен расчет энергии активации соответствующих релаксационных процессов.

Расчет энергии активации релаксационных процессов основан на их теоретическом анализе, проведенном с привлечением феноменологических представлений модели стандартного линейного тела и температурно-частотного соотношения Деборы для каждого максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения [27]. Для этого случая должно выполняться соотношение:

$$\omega\tau = 1, \quad (2)$$

где  $\tau$  – время релаксации в максимуме диссипативных потерь (то есть – при значениях  $\lambda_{\max}$  для всех процессов), с;  $\omega$  – циклическая частота,  $\text{с}^{-1}$ .

Время релаксации рассчитывается по уравнению Аррениуса (1), представленному в начале статьи.

Из соотношений (1) и (2) следует соотношение (3):

$$\omega\tau_0 \exp(U/RT) = 1, \quad (3)$$

преобразование которого приводит к уравнению (4) расчета энергии активации:

$$U = RT \ln(1/\omega\tau_0). \quad (4)$$

Как следует из табл. 2, значения энергии активации процессов  $\alpha$ -релаксации, обнаруженные на спектрах внутреннего трения эластомеров различной эластичности, коррелируют с температурным

**Таблица 2.** Физико-химические и механические характеристики диссипативных процессов, протекающих в не-наполненном (1) и наполненных (окисью цинка, металлическим цинком и железом) полимерах

Полимер	Релаксационный процесс	$\lambda_{\max}$	$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K5}$	$\tau_{\max}, \text{c}$	$U, \text{кДж/моль}$
АК1	$\alpha_{\max 0}$	0.32	13.84	284.8	5	65.7
	$\alpha_{\max \text{ZnO}}$	0.13	11.69	283.7	5	65.3
	$\alpha_{\max \text{Fe}}$	0.09	9.06	282.0	5	64.7
АК2	$\alpha_{\max 1}$	0.56	12.87	285.9	5	65.6
	$\alpha_{\max \text{ZnO}}$	0.24	8.39	281.4	5	64.5
	$\alpha_{\max \text{Fe}}$	0.19	8.36	281.1	5	64.5
АК3	$\alpha_{\max 1}$	0.99	13.50	286.5	5	65.7
	$\alpha_{\max \text{ZnO}}$	0.72	12.24	285.2	5	65.4
	$\alpha_{\max \text{Fe}}$	0.48	9.11	282.1	5	64.70

положением максимумов этих процессов. Дефект модуля коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения, указывая на нарушение межмолекулярных связей в присутствии наполнителя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что с учетом спектров внутреннего трения при температуре стеклования удается установить и сопоставить области релаксационной активности в акриловых полимерах, не наполненных и наполненных высокодисперсными порошками окиси цинка, металлическим порошком цинка и железа.

Для латексных акриловых систем феноменологический механизм диссипативных потерь процесса  $\alpha$ -релаксации достаточно хорошо описывается характером температурно-частотной зависимости колебательного процесса. Наблюдаемые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что  $\alpha$ -процессы характеризуются релаксационным механизмом внутреннего трения.

Теоретический анализ спектров внутреннего трения исследуемых систем свидетельствует о том, что энергия активации процессов  $\alpha$ -релаксации коррелируют с температурным положением максимумов интенсивности диссипативной подвижности этих процессов.

Релаксационный процесс сопровождается ростом энергии активации при введении наполнителя, что можно связать с подвижностью структурных элементов, вызывающих появление  $\alpha$ -процесса на спектре внутреннего трения. Это обусловлено возможным нарушением межмолекулярных связей и взаимодействием полимер-наполнитель, что подтверждается значениями энергии активации.

На спектрах внутреннего трения обнаруживается рост температуры стеклования при переходе не только от ненаполненного эластичного полимера к наполненному полимеру, но и в ряду окись цинка-цинк-железо, что связывается с дисперсностью (поверхностью) наполнителей, участвующих в образовании новых релаксационных структур. Это проявляется в большей степени с ростом дисперсности наполнителя.

Дефект модуля, характеризующий неупругие свойства полимерной системы, коррелирует с интенсивностью диссипативных потерь на спектре внутреннего трения.

Большие значения энергии активации  $\alpha$ -релаксации в полимерах по сравнению с АК1 обусловлены более высокими эластичными свойствами последнего, что обуславливает соответствующую подвижность звеньев цепей и/или самих цепей. При этом следует отметить, что эффект природы наполнителя на неупругость по-

лимерной системы ощутим уже при низкой концентрации наполнителя.

Обнаружено расширение области эластичности в наполненных полимерах, проявляющееся в сдвиге максимумов всех диссипативных процессов  $\alpha$ -релаксации в положительную температурную область, что подтверждает образование новых релаксационных структур с участием поверхности порошка наполнителей. Сдвиг максимума сопровождается снижением интенсивности процесса  $\alpha$ -релаксации, что может указывать на нарушение межмолекулярных связей в присутствии наполнителей.

Повышение дефекта модуля эластичных полимеров при введении наполнителя коррелирует со снижением его упругости (ростом эластичности).

Работа выполнена в рамках госзадания ИФХЭ РАН по теме "Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов". Регистрационный номер НИОКТР АААА-А19-119031490082-6.

### ОБОЗНАЧЕНИЕ

$\alpha$	Релаксационный процесс в области температуры стеклования
$d$	Диаметр частиц
$T$	Температура
$\lambda$	Внутреннее трение
$\nu$	Частота колебательного процесса
$G$	Модуль сдвига
$\Delta G$	Дефект модуля
$\rho$	Плотность полимерной системы
$\tau$	Время релаксации в максимуме диссипативных потерь
$\omega$	Циклическая частота
$\tau_0$	Предэкспоненциальный коэффициент
$U$	Энергия активации
$h$	Постоянная Планка
$k$	Постоянная Больцмана

### ИНДЕКСЫ

$\alpha_{\max}$	Максимальные значения внутреннего трения и температуры, соответствующие $\alpha$ -, $\beta$ - и $\mu$ -релаксационным процессам
$\beta_{\max}$	
$\mu_{\max}$	

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пиатти Дж.* Достижения в области композиционных материалов, Пер. Матвеева М.Ю., М.: Металлургия, 1982, 304 с.

2. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Полимерная матрица в усиленных композитах // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32 (7). С. 1154–1157.
3. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технологии. Под ред. Берлина А.А. СПб.: Профессия, 2008, 560 с.
4. Козлов Д.Ю. Коррозионная защита. Екатеринбург, изд. ИД Оригами. 2013, с. 343.
5. Толмачёв И.А., Петренко Н.А. Пигменты и их применение в красках. М.: Пэйнт-Медиа. 2012, с. 105.
6. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толмачев И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия. 1986, 160 с.
7. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия. 1987, 198 с.
8. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 398–402.
9. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Альянс. 2015, 424 с.
10. Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы. М.: Высшая школа. 1986, 352 с.
11. Цинковый порошок: свойства, назначение и сфера применения. <https://fb.ru/article/459681/tsinkovyy-poroshok-svoystva-naznachenie-i-sfera-primeneniya>
12. Klaus Ellmer. Прозрачный проводящий оксид цинка и его производные. 2011, С. 193–263. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9_7)
13. Ломовской В.А. // Научное приборостроение. 2019. Т. 29(1). С. 33–46.
14. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // Высокомол. соед. 1994. Т. 36(9). С. 1529–1535.
15. Тагер А.А. Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир. 2007, 545 с.
16. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.В. // Материаловедение. 2010(1). С. 29–34.
17. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. 2011. Т. 46. № 2. С. 299–310.
18. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия. 1969, 330 с.
19. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Ю.Е., Карандашова Н.Ю., Туликова В.В. // Высокомолек.соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659–1667.
20. Ломовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 2. С. 119–130.
21. Работнов Ю.Н. Ползучесть элементов. М.: Наука. 1966.
22. Слонимский Г.Л., Аскадский А.А., Павлов В.И. Исследование эффекта типа супрамолекулярной и химической структуры на прочность и эластичность полимерных стекол // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 367.
23. Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 2. С. 173–182.
24. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Мазурина С.А., Цивадзе А.Ю. // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 599–605.
25. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 621–627.
26. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 599–605.
27. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.