
вающий степенную зависимость масштабного фактора от времени и приводящий к сингулярности будущего.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bamba K., Nojiri S., Odintsov S. D.* The Universe future in modified gravity theories: Approaching the finite-time future singularity // *Journal of Cosmology and Astroparticle Physics*. 2008. Vol. 0810. S. 045-1–045-23.
2. *Brevik I., Elizalde E., Nojiri S., Odintsov S. D.* Viscous Little Rip Cosmology // *Physical Review D*. 2011. Vol. 84. S. 103508-1–103508-9.
3. *Elizalde E., Myrzakulov R., Obukhov V. V., Sáez-Gómez D.* LambdaCDM epoch reconstruction from F(R,G) and modified Gauss-Bonnet gravities // *Classical and Quantum Gravity*. 2010. Vol. 27. № 9. S. 095007-1–095007-9.
4. *Komatsu E. et al.* Five-year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe Observations: Cosmological Interpretation // *The Astrophysical Journal. Supplement Series*. 2009. Vol. 180. № 2. S. 330–376.
5. *Frampton P. H., Ludwick K. J., Scherrer R. J.* The Little Rip // *Physical Review D*. 2011. Vol. 84. S. 063003-1–063003-5.
6. *Nojiri S., Odintsov S. D.* Modified Gauss-Bonnet theory as gravitational alternative for dark energy // *Physics Letters B*. 2005. Vol. 631. S. 1–6.
7. *Nojiri S., Odintsov S. D.* Unified cosmic history in modified gravity: from F(R) theory to Lorentz non-invariant models // *Physics Reports*. 2011. Vol. 505. S. 59–144.
8. *Riess A. G., et al.* Observational evidence from supernovae for an accelerating universe and a cosmological constant // *The Astronomical Journal*. 1998. Vol. 116. № 3. S. 1009–1038.

E. H. Лушин, P. A. Кастро

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛА

Представлены результаты исследования частотной зависимости диэлектрической проницаемости в широком интервале температур в тетразолсодержащих полимерах. Обнаружено, что температура, при которой происходит смена характера зависимости обратной величины диэлектрической проницаемости от температуры для всех изученных нами систем, совпадает с их температурой стеклования.

Ключевые слова: тетразолсодержащие полимеры, температура стеклования, диэлектрическая релаксация.

E. Lushin, R. Castro

DETERMINATION OF GLASS TRANSITION TEMPERATURE IN COMPOSITE POLYMER MATERIALS BASED ON TETRAZOLE

The results of the study of the frequency dependence of the dielectric constant in a wide range of temperatures in the tetrazole polymers are presented. It has been found that the temperature at which the dielectric constant changes sharply in all systems is the glass transition temperature.

Keywords: tetrazole polymers, glass transition temperature, dielectric relaxation.

На сегодняшний день полимеры и сополимеры на основе поливинилтетразолов рассматриваются как перспективные компоненты энергоемких конденсированных систем (ЭКС) и газогенерирующих составов. Данные полимеры выгодно отличаются от других полимерных аналогов повышенной энергоемкостью, хорошей совместимостью с компонентами высокоэнергетических композиций.

Цель работы — создание нового метода определения температуры стеклования, используя в качестве критерия для оценки значения T_g температурную зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\epsilon'$.

Согласно релаксационной модели Друде диэлектрического отклика диэлектрическая проницаемость как функция температуры и частоты определяется выражением [4]:

$$\epsilon(\omega, T) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau(T)} + \frac{1}{-i\omega\tau_0}, \quad (1)$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота; $\tau(T)$ — время релаксации в зависимости от температуры; ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость при $f \rightarrow \infty$; ϵ_s — диэлектрическая проницаемость при $f \rightarrow 0$.

При разложении комплексной диэлектрической проницаемости на ее действительную и мнимую части получаем

$$\epsilon(\omega, T) = \text{Re}(\epsilon(\omega, T)) + i \text{Im}(\epsilon(\omega, T)) = \left(\epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2(T)} \right) + i \left[\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2(T)} (\omega\tau(T)) + \frac{1}{\omega\tau_0} \right] \quad (2)$$

Для описания особенностей релаксационных процессов в области перехода стеклования вводится эмпирическая модель температурной зависимости времени релаксации вида

$$\tau(T) = \alpha_1 + \{1 - \tanh[(T - T_0) * \alpha]\} \alpha_2. \quad (3)$$

Аппроксимация экспериментальных кривых температурной зависимости обратной величины диэлектрической проницаемости в рамках представлений (1)–(3) приводит к появлению, как минимум, двух прямолинейных участков, которые соответствуют пребыванию полимерной системы в стеклообразном и высокоэластическом состояниях. Поэтому температурная зависимость $1/\epsilon'$ может быть использована для определения интервала стеклования.

В работе представлены результаты исследования температурной зависимости диэлектрических параметров (составляющих комплексной диэлектрической проницаемости ϵ' и ϵ''). Образцами для исследования служили ПКМ на основе поли-N-метилаллил-5-винилтетразола (МПВТ-А), с использованием пластификаторов диметилформамид (ДМФА) (система № 1) и диметилфталат (ДМФ) (система № 2). Модификатором для образцов системы № 2 являлся KNO_3 (55%). Отверждение исследуемых образцов осуществляли низкотемпературным отверждающим агентом ди-N-оксид-1,3-динитрил-2,4,6-триэтиленбензол (ТОН-2).

Измерения диэлектрических спектров проводились на установке «Concept 41» компании NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co, которая состоит из частотного анализатора импеданса, измерительной ячейки, системы термостатирования, системы автоматического сбора данных и сосуда Дьюара с системой испарения и подачи газообразного азота по методике, описанной в работе, в широком интервале частот f , $\text{Hz} = 10^1 - 10^6$ и температур T , $\text{K} = 273 - 423$.

В ходе исследования на температурной зависимости обратной величины диэлектрической проницаемости $1/\varepsilon'$ (при частоте 1 Hz) обнаружено существование двух областей — от 273 К до 325 К и от 325 К до 393 К для системы образцов № 1 (рис. 1), от 273 К до 310 К и от 310 К до 393 К для системы образцов № 2 (рис. 2).

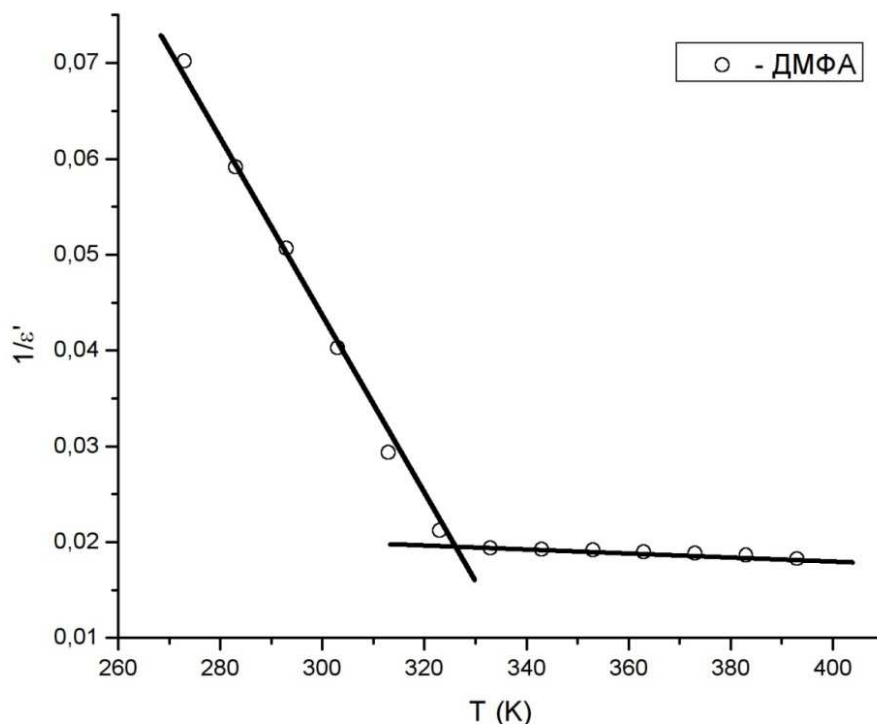


Рис. 1. Температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости для образца системы № 1

Первая область отмечена резким уменьшением $1/\varepsilon'$; столь существенные изменения температурной зависимости диэлектрических параметров связаны с главным температурным переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое (или наоборот).

Вторая область соответствует области высокоэластического состояния. Анализ температурной зависимости показывает, что эта область характеризуется плавным снижением величины $1/\varepsilon'$ и выходом её на устойчивое плато. Температура, при которой происходит смена характера температурной зависимости обратной величины диэлектрической проницаемости для всех изученных нами систем, совпадает с их температурой стеклования (см. табл.).

Таким образом, обнаруженная экспериментальная особенность может быть использована, как альтернативный метод определения T_g тетразолсодержащих полимерных систем.

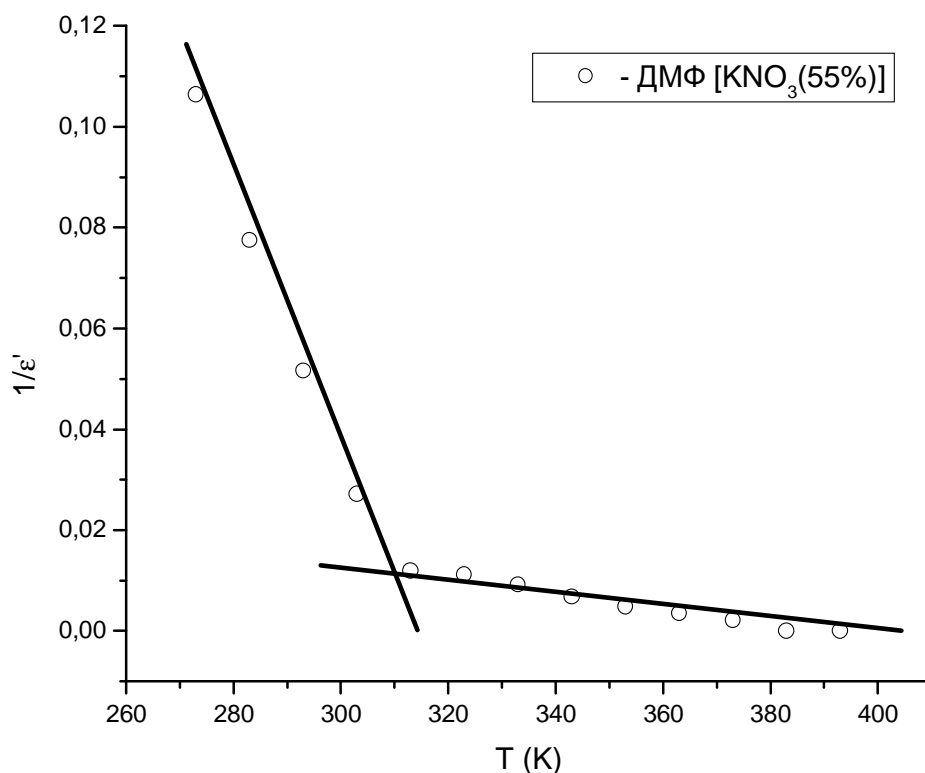


Рис. 2. Температурная зависимость обратной величины диэлектрической проницаемости для образца системы № 2

Полимер-пластификатор-[модификтор]-отвердитель

Полимер	T_g по $1/\epsilon' = f(T)$	T_g из литературы
(МПВТ-А) (ДМФА) (ТОН-2)	324 К	325 К ^[3]
(МПВТ-А) (ДМФА) (МеО-ТОН)	329 К	330 К ^[3]
(МПВТ-А) (ДМФ) [KNO ₃ (55%)] (ТОН-2)	310 К	310 К ^[1]
(МПВТ-А) (ДМФ) [КСl(70%)] (ТОН-2)	326 К	326 К ^[2]
(МПВТ-А) (ДМФА) (Дур-ТОН)	327 К	—

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинин М. А., Петреков П. В., Лушин Е. Н., Терещенко И. А., Сапожникова Т. В. Тезисы и доклады IV Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Бийск: Изд-во Алтайского гос. техн. ун-та, 2010. С. 59.
2. Насонов А. Д. Влияние химического строения модификаторов на вязкоупругие свойства тетразолсодержащего полимера / А. Д. Насонов, Е. А. Пазников, П. В. Петреков, М. А. Калинин, П. Д. Голубь // Электронный журнал: Ученые записки. С. 11–14. <http://www.scientific-notes.ru/index.php?page=6&new=15>.

3. *Петреков П. В.* Исследование релаксационных свойств тетразолсодержащего полимера и модельных составов на его основе: Дис. ... канд. тех. наук. Бийск, 2012.

4. *Vendik I. B., Vendik O. G., Afanasjev V. P., Sokolova I. M., Chigirev D. A., Castro R. A., Jansen K. M. B.* Correlation between Electrical and Mechanical Properties of Polymer Composite // Proceedings of the Electronic Components and Technology Conference (ECTC). 2011, IEEE 61 st. Lake Buena Vista, Florida USA. May 31 — June 3, 2011. P. 1697–1702. DOI: 10.1109/ECTC.2011.5898740.

REFERENCES

1. *Kalinin M. A., Petrekov P. V., Lushin E. N., Tereshchenko I. A., Sapozhnikova T. V.* Tezisy i doklady IV Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferentsii studentov, aspirantov i molodyh uchenyh. BTI. Bijsk: Izd-vo Alt. gos. tehn. un-ta, 2010. С. 59.

2. *Nasonov A. D.* Vlijanie himicheskogo stroenija modifikatorov na vjazkouprugie svojstva tetrazolsoderzhashchego polimera / A. D. Nasonov, E. A. Paznikov, P. V. Petrekov, M. A. Kalinin, P. D. Golub' // Elektronnyj zhurnal. Uchenye zapiski. S. 11–14. <http://www.scientific-notes.ru/index.php?page=6&new=15>.

3. *Petrekov P. V.* Issledovanie relaksatsionnyh svojstv tetrazolsoderzhashchego polimera i model'nyh sostavov na ego osnove: Diss. ... kand. teh. nauk. Bijsk. 2012.

4. *Vendik I. B., Vendik O. G., Afanasjev V. P., Sokolova I. M., Chigirev D. A., Castro R. A., Jansen K. M. B.* Correlation between Electrical and Mechanical Properties of Polymer Composite // Proceedings of the Electronic Components and Technology Conference (ECTC). 2011, IEEE 61 st. Lake Buena Vista, Florida USA. May 31 — June 3, 2011. P. 1697–1702. DOI: 10.1109/ECTC.2011.5898740.