

Диффузионная природа α -релаксации в аморфном полимере Т20-60

© Б.М. Даринский,¹ Ю.Е. Калинин,² М.А. Каширин,² А.В. Кепман,³ К.С. Сафонов,² В.А. Макагонов,²
И.И. Попов^{2†}

¹ Воронежский государственный университет,
394018 Воронеж, Россия

² Воронежский государственный технический университет,
394006 Воронеж, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

[†] e-mail: popovich_vano@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 марта 2024 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2024 г.

Принято к публикации 10 октября 2024 г.

Исследованы температурные зависимости внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ отвержденного при комнатной температуре эпоксидного связующего Т20-60, нанесенного на подложку из ситалла. На зависимости $Q^{-1}(T)$ полимерной структуры вблизи температуры стеклования наблюдался максимум, связываемый с процессом α -релаксации аморфной структуры. В отвержденном при комнатной температуре связующем Т20-60 в области α -релаксации на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для низкотемпературной ветви максимума Q^{-1} наблюдались три прямолинейных участка с разными углами наклона. По экспериментальным зависимостям $\ln Q^{-1}(1/T)$ сделаны оценки энергии миграции и энергии образования вакансиоподобных дефектов аморфной структуры, обусловленных наличием атомов кислорода в составе эпоксидных групп исследуемого полимера. В доотвержденном в результате нагрева до 140°C полимере Т20-60 в области α -релаксации на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для низкотемпературной ветви максимума Q^{-1} наблюдались два прямолинейных участка с разными углами наклона, связываемые с миграцией вакансиоподобных дефектов сформировавшейся полимерной сетки. Сделаны оценки энергии миграции и энергии образования вакансиоподобных дефектов основной полимерной сетки, которые оказались равны $E_{m2} = 0.88 \pm 0.09$ eV и $E_{v2} = 0.91 \pm 0.09$ eV. На зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для высокотемпературной ветви максимума Q^{-1} наблюдался один прямолинейный участок. Оценка энергии активации на этой ветви показала более высокие значения энергии активации релаксационного процесса, чем на низкотемпературной ветви максимума Q^{-1} , что указывает на диффузионную природу процесса α -релаксации эпоксидного связующего марки Т20-60.

Ключевые слова: внутреннее трение, эпоксидный полимер, α -релаксация, температура стеклования.

DOI: 10.61011/JTF.2025.01.59461.96-24

Введение

В настоящее время сохраняется повышенный интерес к аморфному состоянию вещества, благодаря которому физические, термодинамические и другие свойства различных стекол остаются предметом интенсивных исследований [1–3]. Тем не менее, несмотря на успехи в понимании ближнего порядка в некристаллических твердых телах, физическая природа их структурной организации и релаксационного поведения остается темой многочисленных дискуссий [4–6]. Поскольку аморфное состояние вещества является неравновесным, термическая обработка аморфных твердых тел приводит к релаксации их атомной структуры. Широкое распространение для изучения релаксационных переходов в аморфных твердых телах (металлических, неорганических, халькогенидных стеклах, полимерах) получила механическая спектроскопия вследствие универсальности действия механических полей на структурные элементы вещества [7–9]. На сегодняшний момент получен большой экспериментальный материал по исследованию релаксационных явлений в

различных стеклах и полимерах, по спектрам внутреннего трения в которых выявляют несколько локальных диссипативных максимумов потерь [10,11]. В стеклообразных материалах установлено несколько релаксационных максимумов потерь, из которых два характерны практически для всех типов стекол [12,13]: первичная α -релаксация вблизи температуры стеклования T_g , связанная с большой совместной подвижностью атомов, ведущей к необратимому вязкому течению, и вторичная β -релаксация ниже T_g , характеризующая локальные атомные перестройки аморфной структуры [14,15].

Наиболее интенсивным из обнаруженных на этих спектрах релаксационных переходов является α -переход, представляющий собой отклик сегментальной структурной подсистемы стеклообразного материала на внешнее силовое периодическое воздействие [16,17]. Следует отметить, что экспоненциальный рост внутреннего трения Q^{-1} в области α -релаксации наблюдается во всех классах некристаллических твердых тел: в неорганических стеклах с ковалентными связями [17], в металлических стеклах [18,19], объемных металличе-

ских стеклах [20,21], халькогенидных стеклах [22,23], тонкопленочных оксидах [24], в полимерах [25,26]. Для объяснения экспериментальных зависимостей авторы научных работ предлагают различные механизмы затухания, однако общепризнанной точки зрения на эту проблему пока не существует. Например, если в аморфных полимерах α -переход связывают с размораживанием сегментальной подвижности [27,28], то стеклование неорганических стекол — с процессом химической релаксации [29]. При этом, связывая в неорганических стеклах α -процесс с разрывом (переключением) связей Si—O, авторы полагают, что происходит перемещение „громоздкого“ атома кислорода [29].

При изучении внутреннего трения в аморфных полимерах и неорганических стеклах анализ Q^{-1} в области α -релаксации обычно ведут с использованием температурно-частотных зависимостей в координатах $\ln \omega = f(1/T)$, которые являются криволинейными, что указывают на зависимость этих процессов от температуры [30,31]. При таком рассмотрении основное условие максимума $\tau\omega = 1$ заменяется на соотношение Дебора [32]:

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

где безразмерный коэффициент c вносит определенную неоднозначность [31]. В некоторых положениях теории релаксационной спектроскопии величина данного коэффициента обусловлена масштабностью процесса релаксации: для крупномасштабных процессов этот коэффициент может принимать значение, равное 10, а для мелкомасштабных — единице [33]. При анализе экспериментальных работ по релаксационным процессам в стеклах и полимерах авторы [33] пришли к выводу, что энергия активации процесса стеклования складывается из двух составляющих:

$$U_\alpha = U_1 + U_2(T), \quad (2)$$

где U_1 и $U_2(T)$ — энергии активации первого и второго этапов процесса механической релаксации соответственно. Первая составляющая U_1 характеризует потенциальный барьер перехода в активированное состояние. Вторая составляющая $U_2(T)$ связывается с энергией, необходимой для образования свободного объема и перехода кинетической единицы в соседнее положение [34].

С другой стороны, авторы настоящей работы, не отрицая связь α -релаксации в неорганических стеклах с разрывом (переключением) связей Me—O (где Me — атомы металла), полагают, что диффундируют не сами атомы кислорода, а вакансиоподобные дефекты (оборванные связи) аморфной структуры. Для оценки энергии миграции и энергии образования вакансиоподобных дефектов в различных аморфных материалах авторами используется метод внутреннего трения [24,35], причем анализ Q^{-1} в области α -релаксации ведется по форме максимума. Так, с позиций феноменологической теории неупругости любой релаксационный процесс, проявляемый в виде пика диссипативных потерь на спектре

внутреннего трения, может быть описан уравнением стандартного линейного тела в виде [36]:

$$\operatorname{tg} \phi = Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (3)$$

где $\Delta = (M_n - M_r)/M_n$ — степень релаксации или дефект модуля, ω — круговая частота, M_n и M_r — нерелаксированный и релаксированный модули упругости соответственно, τ — время релаксации, изменяющееся по закону Аррениуса

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (4)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный фактор, E — энергия активации, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Тогда из формул (3) и (4) для низкотемпературной ветви пика ($\omega\tau \gg 1$) следует

$$Q^{-1} \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (5)$$

а для высокотемпературной ветви пика ($\omega\tau \ll 1$)

$$Q^{-1} \propto \exp\left(\frac{E}{kT}\right). \quad (6)$$

В случае релаксационного процесса, обусловленного переориентацией упругих диполей, максимум на зависимости $Q^{-1}(1/T)$ является симметричным, поэтому энергии активации процесса релаксации, определенные по левой (ниже температуры максимума Q^{-1}) и правой (выше температуры максимума Q^{-1}) ветвям максимума, должны иметь одинаковые значения. Однако во многих стеклах максимум на зависимости $Q^{-1}(1/T)$ в области α -релаксации является несимметричным. Предполагается, что это связано с диффузией вакансиоподобных дефектов аморфной структуры под действием знакопеременных механических напряжений [37].

Природа точечных дефектов аморфной структуры всех стекол широко обсуждается в литературе. В общем случае дефекты твердого тела принято разделять по причине их возникновения на примесные, наведенные и термические [38]. В нашем случае интересны термические дефекты, которые возникают за счет флуктуации энергии при термическом движении атомов. В плотноупакованных структурах, какими являются металлические стекла, дефекты связывают с наличием локальных областей уменьшенной плотности, называемых свободными объемами [39–42]. Для ковалентно связанных стекол простейшим дефектом является оборванная связь [43]. Идеи точечных дефектов аморфной структуры были развиты Спаепеном [44,45] и другими исследователями [46,47]. Другими словами, избыточный свободный объем, характерный для аморфного состояния, распределен в аморфной структуре в виде дефектов, которые и влияют на физические свойства различных

аморфных твердых тел [48,49]. По аналогии с кристаллическими вакансиями, где локализован свободный объем, мы называем такие дефекты аморфной структуры вакансиоподобными [49].

Используя методику определения энергии активации релаксационного процесса в области α -релаксации по форме зависимости $Q^{-1}(T)$, авторы статьи установили, что на зависимости левой ветви $Q^{-1}(T)$ для различных стекол: металлических [50,51], объемных металлических [52], халькогенидных [22], оксидных [24], в полимерах [35,53] по обе стороны от T_g наблюдаются экспоненциальные участки с разной энергией активации. По низкотемпературному участку экспоненциального роста внутреннего трения до T_g (для левой ветви максимума α -релаксации) была сделана оценка энергии миграции вакансиоподобных дефектов, а по высокотемпературному (после температуры стеклования) — энергии образования.

Чтобы выяснить природу α -релаксации аморфной структуры, в настоящей работе поставлена задача по экспериментальным зависимостям $Q^{-1}(T)$ в одном из аморфных образцов оценить значения энергии активации релаксационного максимума по левой и правой ветвям. Если полученные оценки энергии активации окажутся одинаковыми, то это будет говорить в пользу релаксационной точки зрения. Если же форма максимума α -релаксации окажется несимметричной (т.е. энергия активации, рассчитанная по правой ветви, окажется больше), то результат будет свидетельствовать в пользу диффузионной природы.

Металлические и халькогенидные стекла кристаллизуются раньше, чем достигается условие максимума $\omega\tau = 1$, а неорганическое стекло менее технологично при подготовке экспериментальных образцов. Поэтому в качестве объекта исследования был выбран эпоксидный состав марки T20-60 (производитель ООО „ИТЕКМА“), который по своему поведению ближе к неорганическим стеклам, чем к линейным полимерам, поскольку в полимеризованном состоянии он образует жесткую полимерную сетку [28]. Отметим, что в аморфных полимерах α -переход связывают с размораживанием сегментальной подвижности сегментов, звеньев цепи или просто мелкомасштабных дефектов, а также их структурное изменение при повышении температуры, предполагающих релаксационную природу [27,28].

Исследования внутреннего трения в выбранном связующем имеют также большое практическое значение по следующей причине. Так, в работе [35] нами было исследовано внутреннее трение в области α -релаксации в стеклопластиках с эпоксидной полимерной матрицей коммерческой марки T-107. На зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ наблюдались два прямолинейных участка с температурой излома, соответствующей температуре стеклования, что позволило связать рост Q^{-1} в области α -релаксации с диффузией вакансиоподобных дефектов аморфной структуры (оборванных связей кислорода, входящего в состав концевой группы эпоксидной смолы). Поскольку

энергия образования дефектов оказалась в два раза больше энергии миграции, авторы предположили, что в процессе релаксации принимают участие атомы кислорода, не взаимодействовавшие с радикалами отвердителя. Отметим, что количество отвердителя в составе связующего T-107 относительно компонента самой смолы находилось ниже 10 mass % (вследствие чего авторы и предположили наличие несвязанного кислорода в отвержденном полимере). Учитывая вышесказанное, было выбрано коммерчески доступное эпоксидное связующее марки T20-60 (производитель ООО „ИТЕКМА“), имеющее другое соотношение компонентов, смешиваемых в массовом соотношении 100:31.6 [54]. При этом предполагалось, что большое количество отвердителя, участвующего в процессе полимеризации, должно привести к полному завершению процесса полимеризации. Поскольку в предыдущих экспериментах максимум Q^{-1} не был достигнут вследствие высокого уровня затухания, в настоящей работе для исследований были выбраны тонкопленочные образцы.

1. Образцы и методики измерений

Для измерения внутреннего трения использовались образцы эпоксидного связующего марки T20-60 [54], нанесенного на ситалловую подложку. Эпоксидное связующее было изготовлено путем смешивания при комнатной температуре компонентов А и В в массовом соотношении 100:31.6 до получения однородной смеси. Далее полученную смесь наносили на наибольшие поверхности ситалловой подложки прямоугольной формы с геометрическими размерами $30 \times 2.5 \times 0.54$ mm и выдерживали при комнатной температуре 24 h. Толщина слоев эпоксидного связующего была ≈ 30 μ m.

Структуру полученных пленок исследовали методами дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54$ Å) с применением программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 с базой данных ICDD PDF Release 2012 [55].

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием прибора Netzsch STA 449 F3 в проточной атмосфере N_2 (99.999%).

Внутреннее трение измеряли методом свободно затухающих изгибных колебаний образца [56] в интервале температур от 20 до 160°C на инфранизких частотах. Нагрев образца осуществляли со скоростью 1°C/min терморadiационным нагревателем, изготовленным из нихромовой проволоки, и поддерживали регулятором температуры Термодат-14Е5. Температуру образца контролировали с помощью дифференциальной термопары хромель—алюмель с погрешностью менее $\pm 0.5^\circ$ C.

Величину внутреннего трения определяли по формуле

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi N} \ln \frac{A_1}{A_N}, \quad (7)$$

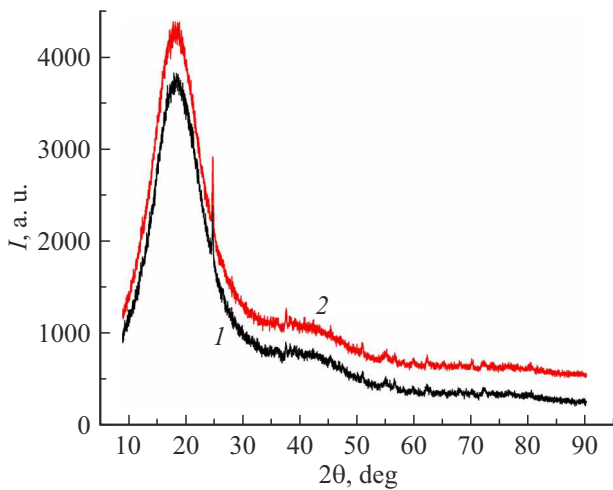


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов после полимеризации при комнатной температуре (кривая 1) и после термообработки при $T = 150^\circ\text{C}$ (кривая 2).

где N — число колебаний образца при изменении амплитуды колебаний от A_1 до A_N .

Внутреннее трение пленки эпоксидного связующего Q_f^{-1} рассчитывали в соответствии с уравнением [57]:

$$Q_f^{-1} = Q_C^{-1} - Q_S^{-1}, \quad (8)$$

где Q_C^{-1} — внутреннее трение экспериментального образца (пленки с подложкой), Q_S^{-1} — внутреннее трение подложки.

Установка отрегулирована на измерение Q^{-1} при амплитуде относительной деформации от 10^{-5} до 10^{-6} . Относительная погрешность измерения Q^{-1} не превышала 3%.

Модуль упругости осажденной пленки полимерного образца рассчитывался по формуле [57]:

$$E_f = E_s \frac{\Phi - 1}{(1 + \delta)^3 - 1}, \quad (9)$$

где E_s — модуль упругости подложки, $\Phi = \frac{f_c^2 l_s^4}{f_s^2 l_c^4} \left(1 + \frac{\rho_f}{\rho_s} \delta \right)$ — коэффициент, f_s — резонансная частота подложки, l_s — длина подложки, ρ_s — плотность подложки, f_c — резонансная частота подложки с пленкой, l_c — длина подложки с пленкой, ρ_f — плотность пленки, $\delta = d_f/d_s$, d_s — толщина подложки, d_f — толщина пленки.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Экспериментальная часть

Анализ дифрактограмм синтезированных образцов показал, что структура связующего Т20-60, полимеризованного при комнатной температуре (кривая 1

на рис. 1) и термообработанного при $T = 150^\circ\text{C}$ (кривая 2 на рис. 1), является аморфной.

На рис. 2, а кривой 1 представлена зависимость $Q^{-1}(T)$ исследуемого полимера Т20-60 на подложке, на которой наблюдается широкий максимум $Q_{\max}^{-1}$ при $T \approx 90^\circ\text{C}$, а на рис. 2, б — зависимость $Q^{-1}(T)$ исследуемого полимера (после вычета вклада подложки), определенная по выражению (8). Максимум при $T \approx 90^\circ\text{C}$ идентифицирован как процесс α -релаксации, наблюдаемый вблизи T_g для многих аморфных полимеров и композитов на их основе [25,26]. После нагрева образца до $T = 140^\circ\text{C}$, охлаждения и последующего нагрева образца $Q_{\max}^{-1}$ смещается к более высокой температуре ($T \approx 130^\circ\text{C}$) (кривая 2 на рис. 2). Поведение $Q^{-1}(T)$ и положение $Q_{\max}^{-1}$ после последующих нагревов и охлаждений образца изменяется незначительно (кривая 3 на рис. 2).

Температурные зависимости модуля упругости $E_f(T)$ для исследуемых образцов представлены на рис. 3. При первом нагреве E_f ведет себя сложным образом: вначале снижается до температуры 50°C , затем растет, достигая максимума при $T = 60^\circ\text{C}$, а затем вновь снижается при изменении температуры до 120°C (кривая 1 на рис. 3). При втором нагреве E_f снижается примерно до $T \approx 93^\circ\text{C}$, затем наблюдается резкое его снижение, достигающее минимального значения при $T = 140^\circ\text{C}$ (кривая 2 на рис. 3). Значение E_f после последующих нагревов и охлаждений образца изменяется незначительно примерно до 100°C , после чего наблюдается сильное снижение (кривая 3 на рис. 3).

На рис. 4 показаны результаты измерения ДСК исследуемого полимера, отвержденного при комнатной температуре (кривая 1) и после нагрева до 140°C (кривая 2). На кривой ДСК исследуемого полимера, отвержденного при комнатной температуре, наблюдается экзотермический пик (кривая 1 на рис. 4), который коррелирует с максимумом модуля упругости (кривая 1 на рис. 3). На термообработанном образце пик отсутствует, что свидетельствует о завершении процесса полимеризации образца. Температуру стеклования T_g в исследованном образце методом ДСК определить не удалось вследствие малой массы образца.

2.2. Обсуждение полученных результатов

Наблюдаемый широкий максимум Q^{-1} при температуре $T \approx 90^\circ\text{C}$ отвержденного при комнатной температуре полимера (кривая 1 на рис. 2) можно связать с процессом α -релаксации в полимерном связующем Т20-60, поскольку его температура стеклования ($T_g \approx 87^\circ\text{C}$) [54] находится в области релаксационного процесса. Начальный участок роста Q^{-1} коррелирует с резким увеличением модуля упругости (кривая 1 на рис. 3) и экзотермическим пиком ДСК (кривая 1 на рис. 4). Это отражает высокую диффузионную подвижность атомов полимерной цепи, а также процесс „вторичной“ полимеризации связующего Т20-60, поскольку данный температурный

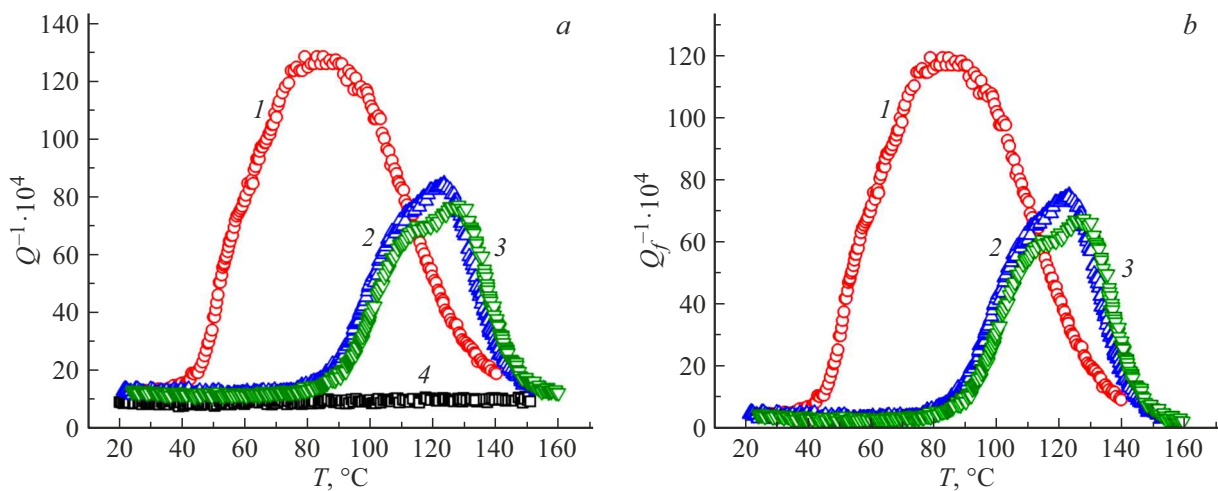


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения полимерного образца T20-60 с подложкой (а) и после вычета вклада подложки (b), отвержденного при комнатной температуре (кривая 1), после нагрева до 140°C (кривая 2) и после повторного нагрева до 140°C (кривая 3), а также зависимость $Q^{-1}(T)$ подложки из ситалла (кривая 4).

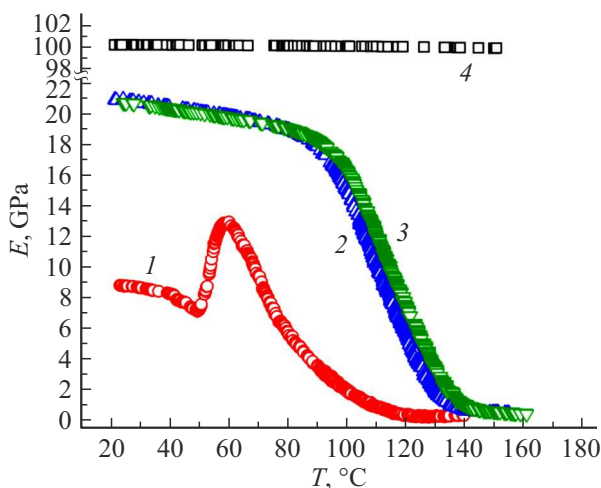


Рис. 3. Температурные зависимости модуля упругости $E_f(T)$ полимерного образца T20-60, отвержденного при комнатной температуре (кривая 1), после нагрева до 140°C (кривая 2) и после второго нагрева до 140°C (кривая 3), а также зависимость $E_s(T)$ подложки из ситалла (кривая 4).

интервал соответствует температуре постотверждения (50–80°C в течение 3–6 h) [54]. После завершения процесса полимеризации и образовании трехмерной сетки релаксационные процессы в области α -релаксации наблюдаются при температуре $T > 100^\circ\text{C}$ (кривая 2 на рис. 2) и смещаются к более высоким температурам после термообработки при температурах порядка 140°C (кривая 3 на рис. 2).

С учетом (5) и (6) энергию активации релаксационного процесса можно определить по форме левой (или правой) ветви максимума. Если перестроить зависимость $Q^{-1}(T)$ вблизи максимума в координатах $\ln Q^{-1}(1/T)$, то по наклону прямолинейного участка

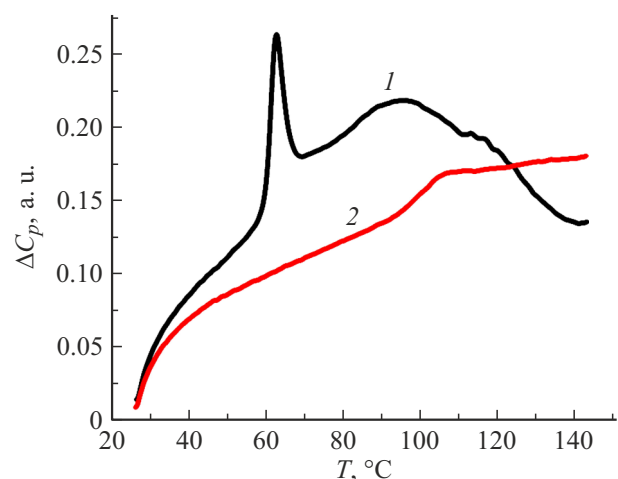


Рис. 4. Температурные зависимости ДСК полимерного образца T20-60, отвержденного при комнатной температуре (кривая 1) и после нагрева до 140°C (кривая 2).

можно оценить энергию активации релаксационного процесса. На левой ветви зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для полимера, отвержденного при комнатной температуре, обнаружено три прямолинейных участка с точками пересечения при $T_1 = 316\text{ K}$ и $T_2 = 326\text{ K}$ (рис. 5). Оценка энергии активации на разных участках дала следующие значения: $E_{B1} = 0.35 \pm 0.06\text{ eV}$, $E_{B2} = 1.75 \pm 0.06\text{ eV}$, $E_{B3} = 0.39 \pm 0.06\text{ eV}$. Анализ высокотемпературной ветви максимума Q^{-1} обсудим ниже.

Для полимера, постотвержденного при нагреве до 140°C, на левой ветви зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ наблюдаются только два линейных участка с точками пересечения при $T_1 = 354\text{ K}$ после первого нагрева (рис. 6, а) и при $T_1 = 358\text{ K}$ после второго нагрева (рис. 6, б). Оценка энергии активации на разных участках левой

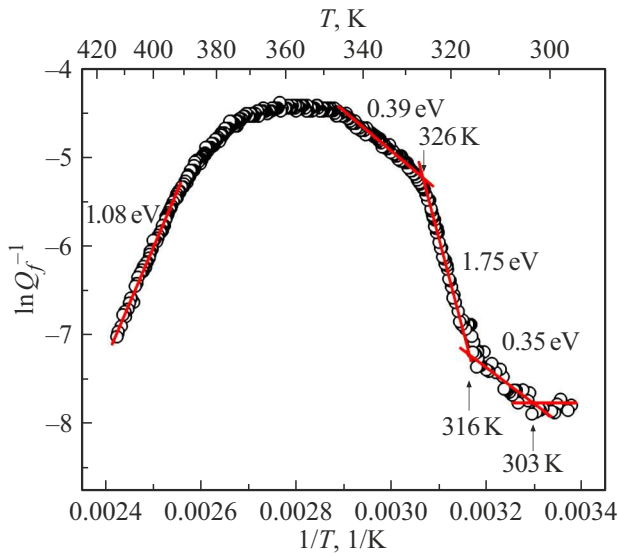


Рис. 5. Температурная зависимость внутреннего трения связующего Т20-60 в координатах $\ln Q^{-1}(1/T)$ после вычета вклада подложки для образца, отвержденного при комнатной температуре.

ветви максимума внутреннего трения дала значения $E_{B1} = 0.42 \pm 0.06$ eV, $E_{B2} = 1.27 \pm 0.06$ eV после первого нагрева и $E_{B1} = 0.44 \pm 0.06$ eV, $E_{B2} = 1.35 \pm 0.06$ eV после второго нагрева (рис. 6).

Начальный участок роста внутреннего трения исследуемого полимера Т20-60 (рис. 5), как и в работе [35], мы связываем с диффузией вакансиоподобных дефектов аморфной структуры, представляющих собой замороженный в процессе стеклования избыточный свободный объем [58,59]. В системах с ковалентными связями, к которым относится исследуемый полимер, к таким простейшим дефектам относят одну оборванную химическую связь [43,60]. В нашем случае дефектным является атом кислорода, входящий в состав эпоксидных групп, которые еще не прореагировали с отвердителем [35]. При повышении температуры, когда энергия тепловых колебаний полимерной сетки, отнесенная к дефектному атому кислорода, становится равной энергии делокализации атома ($T = 303$ K на рис. 5), последний перестает быть связанным с полимерной сеткой и дефект аморфной структуры (оборванная связь) начинает диффундировать под действием тепловых колебаний. Такой процесс можно представить в виде переключения оборванной химической связи с одного атома полимерной сетки на другой, а энергию миграции при таком переключении приравнять к энергии химической связи кислорода с атомами эпоксидной группы. Приложение знакопеременных напряжений приводит к направленной диффузии дефекта из области растяжения в область сжатия, что сопровождается появлением низкотемпературной ветви в области α -релаксации (рис. 5). По терминологии Д.С. Сандитова атом кислорода в этом случае из связанного состояния переходит в делокализованное

состояние [61]. С физической точки зрения величина Q^{-1} в этом случае пропорциональна концентрации замороженных в процессе закалки дефектов n и средней длине их диффузии L , т.е. [51]:

$$Q^{-1} \propto nL \propto n\sqrt{Dt} \propto \frac{n}{\omega^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_m}{2kT}\right), \quad (10)$$

где D — коэффициент диффузии дефекта, t — время, k — постоянная Больцмана, E_m — энергия активации миграции дефекта. При этом будем считать, что концентрация дефектов аморфной структуры n определяется, согласно [62], как

$$n = \begin{cases} n_0, & T < T_g \\ A \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), & T > T_g. \end{cases} \quad (11)$$

Здесь n_0 и A — постоянные, E_v — энергия образования вакансиоподобных дефектов аморфной матрицы, связанных с делокализованным атомом кислорода при температурах выше T_g .

Таким образом, низкотемпературный участок роста Q^{-1} (до $T_g \approx 316$ K на рис. 5) полимера Т20-60, отвержденного при комнатной температуре, можно связать с миграцией неравновесных дефектов (оборванных связей кислорода эпоксидных групп). Повышение температуры выше $T_g = 316$ K (рис. 5) приводит к образованию новых равновесных дефектов аморфной матрицы, возникающих путем разрыва химических связей эпоксидных групп полимерной сетки, что отражается ростом угла наклона на втором участке α -релаксации (выше $T_g = 316$ K на рис. 5). Величину внутреннего трения в этом случае на первом и втором участках зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ соответственно можно описать с помощью следующих формул [62]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m}{2kT}\right), \quad (12)$$

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m/2 + E_v}{kT}\right), \quad (13)$$

где E_m — энергия активации миграции подвижного дефекта, E_v — энергия образования дефектов аморфной структуры.

Следовательно, по тангенсу угла наклона зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ до температуры стеклования можно оценить энергию активации миграции дефекта для образца, отвержденного при комнатной температуре. На основе выражения (12) сделана оценка энергии активации миграции точечного дефекта $E_m = 0.70 \pm 0.09$ eV, что в пределах погрешности совпадает с оценками для эпоксидного полимера Т-107 [35].

По второму участку роста Q^{-1} с учетом первого участка сделана оценка энергии образования вакансиоподобного дефекта $E_v = 1.75 - 0.35 = 1.40 \pm 0.09$ eV. Полученное значение в пределах погрешности совпадает

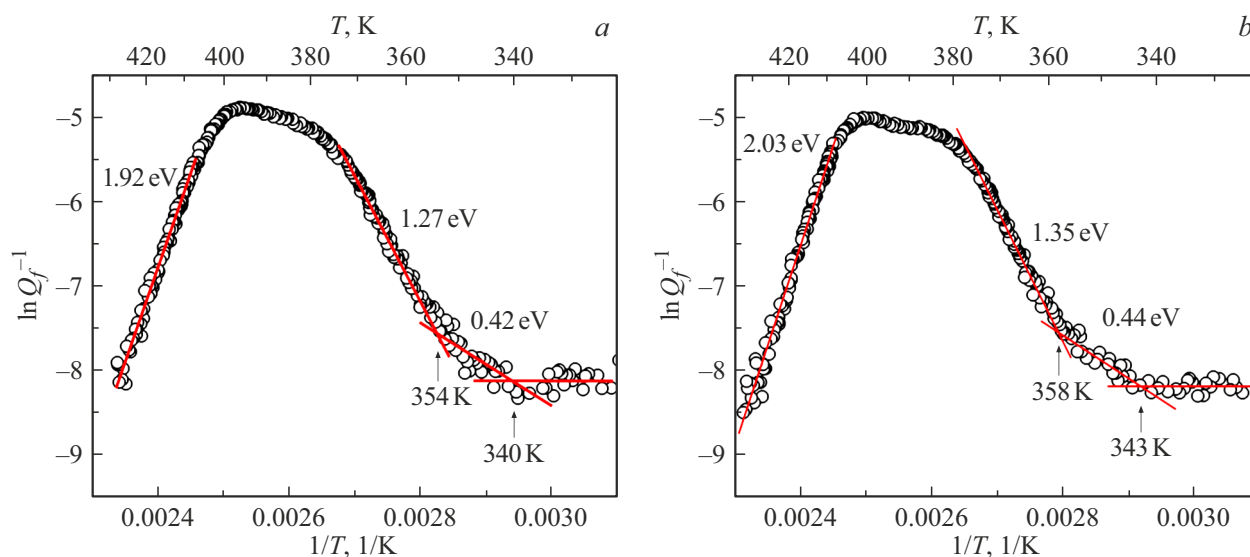


Рис. 6. Температурные зависимости внутреннего трения связующего T20-60 в координатах $\ln Q^{-1}(1/T)$ после вычета вклада подложки для полимера после первого (a) и второго (b) нагревов.

со значением, в два раза превышающим значение энергии активации миграции дефекта для аморфной структуры полимера, отвержденного при комнатной температуре. Отметим, что для металлических стекол энергия образования в пределах погрешности совпадает с энергией миграции вакансиоподобных дефектов аморфной структуры [62]. Наблюдаемое различие в энергии миграции и энергии образования новых оборванных связей (E_v в два раза выше E_m) авторы в работе [35] связали с разрывом двух химических связей атомов кислорода, входящего в состав эпоксидных групп полимерной сетки полимера T-107, в результате чего образуются свободные ионы кислорода. Результаты исследований эпоксидного связующего T20-60, у которого структура отвердителя отличается от отвердителя полимера T-107, показали одинаковые значения энергии миграции и образования, что свидетельствует о достоверности сделанных выводов.

Поскольку при полимеризации при комнатной температуре не все эпоксидные группы прореагировали с молекулами отвердителя, то высокая диффузионная подвижность ионов кислорода в этом температурном интервале сопровождается процессом „вторичной“ полимеризации, что отражается ростом модуля упругости в данном интервале температур (рис. 3) и пиком на кривой ДСК (рис. 4). После полного завершения процесса полимеризации ($T = 326$ K на рис. 5) все атомы кислорода эпоксидных групп, взаимодействуя с радикалами отвердителя, встраиваются в основную объемную полимерную сетку [28]. В результате на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ (рис. 5) наблюдается третий прямолинейный участок, который отражает уже процесс миграции оборванных химических связей (имеющих наиболее слабые химические связи) формируемой на стадии постотверждения полимерной сетки. Энергия оборванной

химической связи формируемой полимерной сетки при этом возрастает (о чем свидетельствует другой угол наклона 3-го прямолинейного участка по сравнению с первым) до значения $E_m = 0.39 \cdot 2 = 0.78 \pm 0.09$ eV. Отметим, что для данного образца все атомы кислорода на этом температурном интервале разорвали химические связи и процесс диффузии идет без образования новых вакансиоподобных дефектов полимерной сетки. Следовательно процесс диффузии на третьем участке роста Q^{-1} (рис. 5) идет с постоянной концентрацией оборванных связей, встроенных в основную полимерную сетку.

Следует подчеркнуть, что закономерность, при которой после постотверждения связующего T20-60 все концевые эпоксидные группы провзаимодействовали с отвердителем и второй участок зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$, где энергия образования дефектов, в два раза превышающая энергию их миграции, перестает существовать, имеет большое практическое значение при контроле процесса полимеризации методом внутреннего трения.

Для того чтобы установить физическую природу процесса α -релаксации, необходимо провести анализ кривых $Q^{-1}(T)$ после нагрева выше T_g , когда процессы полимеризации завершены и не влияют на механическую релаксацию аморфной структуры. Поэтому дальнейшее рассмотрение посвятим только образцам, прошедшим полимеризацию и охлажденным до комнатной температуры (рис. 2, кривые 2 и 3). Так, на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ левой ветви максимума Q^{-1} наблюдаются только два прямолинейных участка (рис. 6). Причем оценка энергии миграции дефектов на низкотемпературном участке дает значение $E_{m1} = 0.84 \pm 0.09$ eV после первого нагрева и $E_{m2} = 0.88 \pm 0.09$ eV после второго нагрева. Эти значения немного подросли относительно

оценок энергии миграции оборванных связей кислорода на третьем участке зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для полимера, отвержденного при комнатной температуре. Значения энергии образования дефектов соответственно составляют $E_{v1} = 1.27 - 0.42 = 0.85 \pm 0.09$ eV и $E_{v2} = 1.35 - 0.44 = 0.91 \pm 0.09$ eV, что в пределах ошибки совпадает с оценками энергии миграции после термообработок. После нагрева до 140°C и последующего охлаждения до комнатной температуры большая часть дефектов, входящих в основную полимерную сетку, восстановила свои химические связи, а часть оборванных — оказались замороженными в области стеклования. Поэтому при измерении Q^{-1} после нагрева до температуры 140°C на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для полимера Т20-60 и наблюдаются только два прямых участка (рис. 6), а не три, как на рис. 5. Проведение термических обработок, способствующих завершению процесса полимеризации, привело к росту и температуры стеклования от $T_g = 316$ K для образца, отвержденного при комнатной температуре (рис. 5), до $T_g = 354$ K после первого нагрева и $T_g = 358$ K после второго нагрева (рис. 6). Завершение процесса полимеризации после термической обработки привело к большей термической устойчивости полимера, что подтверждается более высокой температурой начала роста внутреннего трения: $T = 340$ K после первого нагрева и $T = 343$ K после второго нагрева (рис. 6) против $T = 303$ K (рис. 5).

При достижении температуры релаксационного максимума все дефекты аморфной структуры (оборванные химические связи) достигнут границы образца (продиффундируют на толщину образца) и условие максимума (по аналогии с термоупругим затуханием) можно записать как [37]:

$$\tau^{-1} = \pi^2 D / h^2, \quad (14)$$

где D — коэффициент диффузии дефекта аморфной структуры, h — толщина образца.

Из условия максимума $\omega\tau = 1$ следует, что Q^{-1} при температурах выше температуры максимума α -релаксации можно описать с помощью следующей формулы [63]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(\frac{E_m + E_v}{kT}\right). \quad (15)$$

Следовательно, если оценить энергию активации максимума α -релаксации по его правой ветви, то для Q^{-1} диффузионной природы должны получиться более высокие значения энергии по сравнению со значениями, определенными на левой ветви (см. выражение (13)). Оценки энергии активации составили $E_{H1} = 1.08 \pm 0.09$ eV для образца, отвержденного при комнатной температуре (рис. 5), $E_{H2} = 1.92 \pm 0.09$ eV после первого нагрева (рис. 6, а) и $E_{H3} = 2.03 \pm 0.09$ eV после второго нагрева (рис. 6, б). Энергию активации диффузии вакансиоподобных дефектов E_D можно получить суммированием энергии образования E_v и энергии

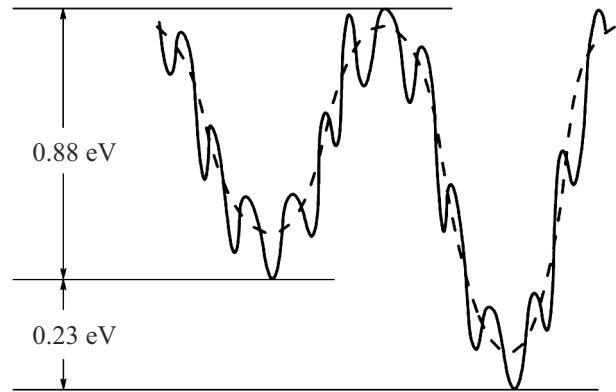


Рис. 7. Энергетический барьер в аморфной структуре полимера Т20-60.

миграции E_m . Оценки энергии активации диффузии составили

$$E_{D1} = E_{m1} + E_{v1} = 0.84 + 0.85 = 1.69 \pm 0.09 \text{ eV}$$

после первого нагрева и

$$E_{D2} = E_{m2} + E_{v2} = 0.88 + 0.91 = 1.79 \pm 0.09 \text{ eV}$$

после второго нагрева. А оценки энергии активации, сделанные по высокотемпературной ветви максимума, превышают энергию активации диффузии на величину

$$\Delta E_1 = E_{H2} - E_{D1} = 1.92 - 1.69 = 0.23 \pm 0.09 \text{ eV}$$

после первого нагрева и

$$\Delta E_2 = E_{H3} - E_{D2} = 2.03 - 1.79 = 0.24 \pm 0.09 \text{ eV}$$

после второго нагрева. Оценки ΔE_1 и ΔE_2 хорошо коррелируют между собой и отражают вклад двух-уровневых систем аморфной структуры в механическую релаксацию (рис. 7). Результаты, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что энергетический ландшафт аморфного полимера сохраняется даже выше T_g (по крайней мере, в области α -релаксации), что несколько отличается от результатов работы [64]. А высокая совместная подвижность атомов аморфной структуры вызывает необратимое вязкое течение и связана с термической активацией свободного объема при увеличении температуры.

Таким образом, полученные выше результаты подтверждают диффузионную природу максимума α -релаксации. Для релаксационного максимума не диффузионной природы значения энергии активации, определенные по правой и левой ветвям, должны быть равны. Дополнительным подтверждением диффузионной природы максимума α -релаксации полимера Т20-60 является наличие перегиба на зависимости $Q^{-1}(T)$ в области максимума (кривая 3 на рис. 2), который можно связать с разной толщиной

Релаксационные переходы в эпоксидном полимере T20-60 в области α -релаксации

Образец	T_m, K	τ_0, s	E_i, eV
Исходный	363	$6.24 \cdot 10^8$	$E_{B3} = 0.39$
После 1-го нагрева	403	$9.06 \cdot 10^{-8}$ $3.8 \cdot 10^{-13}$	$E_{B1} = 0.42$ $E_v = 0.85$
После 2-го нагрева	408	$5.95 \cdot 10^{-8}$ $9.3 \cdot 10^{-14}$	$E_{B1} = 0.44$ $E_v = 0.91$

слоев полимерного материала, осажденного в процессе приготовления образца. В этом случае в более тонком слое условие максимума реализуется раньше, чем в более толстом, что и приводит к появлению перегиба на экспериментальной кривой (кривые 2 и 3 на рис. 3). Отметим, что контрольные измерения полимера, нанесенного на одну сторону ситалла, не показали „раздвоения“ максимума в области α -релаксации.

Зная энергию активации E максимума внутреннего трения и частоту механических колебаний f , определим предэкспоненциальный фактор τ_0 в формуле (4) релаксационного процесса по формуле [36]:

$$\tau_0 = \frac{1}{2\pi f} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (16)$$

где f — частота механических колебаний образца в условиях резонанса (при $\omega\tau = 1$).

Для оценки предэкспоненциального фактора τ_0 релаксационного процесса для полимера, отвержденного при комнатной температуре, возьмем значения энергии активации, определенные по левой ветви максимума Q^{-1} ($E_{B3} = 0.39$ eV), что соответствует процессу миграции дефектов с постоянной концентрацией. Полученные значения предэкспоненциального фактора (см. таблицу) ниже обратной частоты колебаний атома ($\sim 10^{-13}$ s), что также подтверждает диффузионную природу максимума α -релаксации для образца, отвержденного при комнатной температуре (рис. 2).

Для образцов, прошедших процесс доотверждения в процессе нагрева до $140^\circ C$ (рис. 6), получим аналогичные значения частотного фактора (см. таблицу). При этом первое значение соответствует энергии активации, определенной на низкотемпературном участке Q^{-1} , когда происходит миграция замороженных дефектов. Учитывая тот факт, что на высокотемпературном участке происходит диффузия равновесных дефектов аморфной структуры (оборванных связей кислорода), которые образуются выше T_g в результате термической активации, то для оценки частотного фактора, ответственного за образование точечных дефектов аморфной структуры, принимаем энергию образования. Полученные значения частотного фактора ($\sim 10^{-13}$ s) свидетельствуют о термоактивированной природе их образования.

Если же взять полную энергию релаксационного максимума α -релаксации исследуемого эпоксидного полимера $E_m + E_v \approx 1.8$ eV, то получим значения частотного фактора $\tau_0 \sim 10^{-26}$ s, лишённые физического смысла, что свидетельствует о протекании двух термоактивированных процессов (диффузии и образования точечных дефектов).

Наконец, возникает вопрос: а что же диффундирует — атомы кислорода (как предполагается для неорганических стекол в работе [29]) или точечные дефекты аморфной структуры? Более высокое значение максимума Q^{-1} (примерно в два раза) связующего T20-60 после полимеризации при комнатной температуре (кривая 1 на рис. 2) по сравнению с высотой максимумов после термообработки, приводящей к доотверждению полимера, свидетельствует о диффузии точечных дефектов (оборванных химических связей). Сам же процесс диффузии аналогичен консервативному движению ядра краевой дислокации в кристалле [65].

Таким образом, в эпоксидном полимере T20-60 в области α -релаксации на левой ветви зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ наблюдаются два прямолинейных участка с разными углами наклона, которые можно связать с диффузией вакансиоподобных дефектов трехмерной сетки полимера, что согласуется с утверждением о размораживании сегментальной подвижности макромолекул сетки полимера, поскольку вакансиоподобный дефект является неотъемлемой составной частью сетки [27,28], а сам метод внутреннего трения можно рекомендовать в качестве метода контроля процесса полимеризации эпоксидных полимеров и определения температуры стеклования аморфных твердых тел.

Заключение

Исследованы температурные зависимости внутреннего трения $Q^{-1}(T)$ в эпоксидном связующем T20-60, нанесенном на ситалловую подложку. На зависимости $Q^{-1}(T)$ вблизи температуры стеклования обнаружен максимум, связанный с процессом α -релаксации. На зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для левой ветви максимума Q^{-1} для образца, отвержденного при комнатной температуре, наблюдаются три линейных участка с разными углами наклона. Сделаны оценки энергии миграции $E_m = 0.70 \pm 0.09$ eV и энергии образования $E_v = 1.40 \pm 0.09$ eV, что связывается с вакансиоподобными дефектами кислорода эпоксидных групп исследуемого полимера.

После термообработки максимум Q^{-1} смещается в сторону более высоких температур, а на зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для левой ветви максимума Q^{-1} уже наблюдаются два прямолинейных участка с разными углами наклона. Такое поведение связывается с миграцией вакансиоподобных дефектов сформированной в процессе постотверждения трехмерной сетки полимера. Сделаны

оценки энергии миграции $E_{m2} = 0.88 \pm 0.09$ eV и энергии образования $E_{v2} = 0.91 \pm 0.09$ eV вакансиоподобных дефектов основной полимерной сетки. На зависимости $\ln Q^{-1}(1/T)$ для правой ветви максимума Q^{-1} наблюдается один прямолинейный участок. Оценка энергии активации на этой ветви показала более высокие значения по сравнению с низкотемпературной ветвью, что указывает на диффузионную природу процесса α -релаксации эпоксидного связующего Т20-60.

Благодарности

Выражаем благодарность компании ООО „ИТЕКМА“ за предоставление образцов эпоксидного связующего Т20-60.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FZGM-2023-0006).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.П. Кобелев, В.А. Хоник. УФН, **193** (7), 717 (2023). DOI: 10.3367/UFNr.2022.04.039173 [N.P. Kobelev, V.A. Khonik. Phys.-Usp., **66** (7), 690 (2023). DOI: 10.3367/UFNe.2022.04.039173]
- [2] A.S. Arkhipin, A. Pisch, G.M. Zhomin, S.V. Kuzovchikov, A.V. Khvan, N.N. Smirnova, A.V. Markin, N.A. Kovalenko, I.A. Uspenskaya. J. Non-Cryst. Solids, **603**, 122098 (2023). DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2022.122098
- [3] X. Liu, M.R. Abernathy, T.H. Metcalf, B. Jugdersuren, J.C. Culbertson, M. Molina-Ruiz, F. Hellman. J. Alloy. Compd., **855**, 157431 (2021). DOI: org/10.1016/j.jallcom.2020.157431
- [4] W.H. Wang. Prog. Mater. Sci., **57**, 487 (2012).
- [5] Г.Е. Абросимова, Д.В. Матвеев, А.С. Аронин. УФН, **192** (3), 247 (2022). DOI: 10.3367/UFNr.2021.04.038974 [G.E. Abrosimova, D.V. Matveev, A.S. Aronin. Phys.-Usp., **65** (3), 227 (2022). DOI: 10.3367/UFNe.2021.04.038974]
- [6] E.V. Safonova, Yu.P. Mitrofanov, R.A. Konchakov, A.Yu. Vinogradov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik. J. Phys.: Condens. Matter., **28**, 215401 (2016). DOI: 10.1088/0953-8984/28/21/215401
- [7] A.D. Bereznera, V.A. Fedorov, M.Yu. Zadorozhnyy. J. Alloy. Compd., **923**, 166313 (2022). DOI: org/10.1016/j.jallcom.2022.166313
- [8] Y.J. Duan, L.T. Zhang, J.C. Qiao, Y.J. Wang, Y. Yang, T. Wada, H. Kato, J.M. Pelletier, E. Pineda, D. Crespo. Phys. Rev. Lett., **129**, 175501 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevLett.129.175501
- [9] А.А. Валишин, А.А. Горшков, В.А. Ломовской. Известия РАН. Механика твердого тела, **2**, 169 (2011). [A.A. Valishin, A.A. Gorshkov, V.A. Lomovskoy. Mech. Solids, **46** (2), 299 (2011).]
- [10] Y.J. Duan, J.C. Qiao, T. Wada, H. Kato, Y.J. Wang, E. Pineda, D. Crespo. Scr. Mater., **194**, 113675 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113675>
- [11] В.С. Постников. Успехи химии, **36** (10), 1842 (1967). [V.S. Postnikov. Russ. Chem. Rev., **36** (10), 787 (1967).]
- [12] J.S. Harmon, M.D. Demetriou, W.L. Johnson, K. Samwer. Phys. Rev. Lett., **99**, 135502 (2007).
- [13] J. Hachenberg, K. Samwer. J. Non-Cryst. Solids, **352**, 5110 (2006).
- [14] H.B. Yu, W.H. Wang, K. Samwer. Mater. Today, **16**, 183 (2013).
- [15] M. Atzmon, J.D. Ju. Phys. Rev. E, **90**, 042313 (2014).
- [16] В.А. Ломовской, Н.А. Абатурова, Н.Ю. Ломовская, Т.Б. Галушко. Теоретические основы химической технологии, **55** (3), 539 (2021). DOI: 10.31857/S004035712102007X [V.A. Lomovskoy, N.A. Abaturova, N.Yu. Lomovskaya, T.B. Galushko. Theor. Found. Chem. Eng., **55** (3), 457 (2021).]
- [17] С.В. Немилов, Ю.С. Балашов. ФХС, **42** (2), 169 (2016). [S.V. Nemilov, Yu.S. Balashov. Glass Phys. Chem., **42** (2), 119 (2016). DOI: 10.1134/S1087659616020139]
- [18] Н.П. Кобелев, Я.М. Соифер, И.Г. Бродова, А.Н. Манухин. ФТТ, **41** (4), 561 (1999). [N.P. Kobelev, I.G. Brodova, Ya.M. Soifer, A.N. Manukhin. Physics Solid State, **41** (4), 501 (1999). DOI: 10.1134/1.1130813]
- [19] V.A. Khonic. J. Phys. IV, **6** (8), 591 (1996).
- [20] B. Cai, L.Y. Shang, P. Cui. Phys. Rev. B, **70**, 184208 (2004).
- [21] L.T. Zhang, J.M. Pelletier, J.C. Qiao. J. Alloy. Compd., **869**, 159271 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159271>
- [22] В.С. Биланич, В.Б. Онишак, И.И. Макауз, В.М. Ризак. ФТТ, **52** (9), 1698 (2010). [V.S. Bilanich, V.B. Onishchak, I.I. Makauz, V.M. Rizak. Physics Solid State, **52** (9), 1820 (2010). DOI: 10.1134/S1063783410090064]
- [23] А.Н. Кабанская, В.А. Ломовской, А.А. Горшков, З.И. Фомкина, Е.В. Копылова. Вестник МИТХТ, **8** (5), 89 (2013).
- [24] S.A. Gridnev, Yu.E. Kalinin, V.A. Dybov, I.I. Popov, M.A. Kashirin, N.A. Tolstykh. J. Alloy. Compd., **918**, 165610 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165610>
- [25] Т.Р. Асламатова, В.А. Котенев, Н.Ю. Ломовская, В.А. Ломовской, А.Ю. Цивадзе. Физикохимия поверхности и защита материалов, **52** (6), 621 (2016). DOI: 10.7868/S0044185616060073 [T.R. Aslamazova, V.A. Kotenev, N.Y. Lomovskaya, V.A. Lomovskoi, A.Y. Tsivadze. Protection Metals and Physical Chemistry of Surfaces, **52** (6), 1012 (2016). DOI: 10.1134/S2070205116060071]
- [26] Е.С. Жаворонок, И.Н. Сенчихин, О.А. Хлебникова, Н.Ю. Ломовская, В.А. Ломовской, В.И. Ролдугин. Журн. физ. хим., **89** (4), 713 (2015). DOI: 10.7868/S0044453715040329 [E.S. Zhavoronok, I.N. Senchikhin, O.A. Khlebnikova, N.Yu. Lomovskaya, V.A. Lomovskoi, V.I. Roldugin. Russ. J. Phys. Chem., **89** (4), 715 (2015). DOI: 10.1134/S0036024415040305]
- [27] Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель. Физика полимеров. (Химия, Л., 1990)
- [28] В.И. Иржак. Эпоксидные полимеры и нанокмпозиты (Ред.-издат. отд. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2021)
- [29] Г.М. Бартенев, Д.С. Сандитов. Релаксационные процессы в стеклообразных системах (Наука, Новосибирск, 1986)
- [30] Г.М. Бартенев, В.А. Ломовской. Высокомолек. соед. Сер. А, **44** (8), 1331 (2002). [G.M. Bartenev, V.A. Lomovskoi. Polym. Sci. Ser. A, **44** (8), 841 (2002).]

- [31] В.А. Ломовской. Тонкие химические технологии, **10** (3), 5 (2015).
- [32] M. Reiner. Phys. Today, **17** (1), 62 (1964). DOI: 10.1063/1.3051374
- [33] Г.М. Бартенева, А.Г. Бартенева. Релаксационные свойства полимеров (Химия, М., 1992)
- [34] Г.М. Бартенева, В.А. Ломовской. Журн. физ. хим., **77** (12), 2266 (2003). [G.M. Bartenev, V.A. Lomovskoi. Russ. J. Phys. Chem., **77** (12), 2045 (2003).]
- [35] Ю.Е. Калинин, А.М. Кудрин, О.В. Овдак, И.И. Попов. Высокомолек. соед. Сер. А, **64** (1), 3 (2022). DOI: 10.31857/S2308112022010047 [Y.E. Kalinin, A.M. Kudrin, O.V. Ovdak, I.I. Popov. Polym. Sci. Ser. A, **64** (1), 1 (2022). DOI: 10.1134/S0965545X22010047]
- [36] А. Новик, Б. Берри. Релаксационные явления в кристаллах пер. с англ. под ред. Э.М. Надгорного, Я.М. Сойфера (Атомиздат, М., 1975) [A.S. Nowick, B.S. Berry. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. (Academic Press, NY, London, 1972)]
- [37] В. Escaig. Acta Metal., **10**, 829 (1962).
- [38] Ю.Р. Закис. Дефекты в стеклообразном состоянии вещества (Зинатне, Рига, 1984)
- [39] A.K. Doolittle. J. Appl. Phys., **22**, 1471 (1951).
- [40] D. Turnbull, M.H. Cohen. J. Chem. Phys., **34**, 120 (1961).
- [41] D. Turnbull, M.H. Cohen. J. Chem. Phys., **52**, 3038 (1970).
- [42] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов (Наука, Л., 1972)
- [43] Ю.Р. Закис. Физика и химия стеклообразных систем (ЛГУ, Рига, 1980)
- [44] F. Spaepen. J. Non-Crystal. Solids, **31** (1-2), 207 (1978).
- [45] F. Spaepen. Scr. Mater., **54**, 363 (2006).
- [46] C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty. Acta Mater., **55**, 4067 (2007).
- [47] A. Van den Beukel, J. Sietsma. Acta Metall. Mater., **38**, 383 (1990).
- [48] Г.В. Козлов, В.У. Новиков. УФН, **171** (7), 717 (2001). DOI: 10.3367/UFNr.0171.200107b.0717 [G.V. Kozlov, V.U. Novikov. Phys.-Usp., **44** (7), 681 (2001). DOI: 10.1070/PU2001v044n07ABEH000832]
- [49] K.S. Gabriels, T.V. Dubovitskaya, Yu.E. Kalinin, M.A. Kashirin и др. Thin Solid Films, **804**, 140504 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2024.140504>
- [50] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин. УФН, **160** (9), 75 (1990). DOI: 10.3367/UFNr.0160.199009b.0075 [I.V. Zolotukhin, Y.E. Kalinin. Sov. Phys. Usp., **33** (9), 720 (1990). DOI: 10.1070/PU1990v033n09ABEH002628]
- [51] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин. ЖТФ, **92** (2), 242 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.09.52930.94-22 [S.A. Gridnev, Y.E. Kalinin. Tech. Phys., **68** (3), 532 (2023). DOI: 10.1134/S1063784223900826]
- [52] Н.П. Кобелев, Е.Л. Колыванов, В.А. Хоник. ФТТ, **45** (12), 2124 (2003). [N.P. Kobelev, E.L. Kolyvanov, V.A. Khonik. Physics Solid State, **45** (12), 2225 (2003). DOI: 10.1134/1.1635489]
- [53] Ю.Е. Калинин, А.Т. Косилов, О.В. Овдак, А.М. Кудрин, О.А. Караева, М.А. Каширин, Д.Я. Дегтярев. ЖТФ, **89** (4), 578 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.04.47316.217-18 [Yu.E. Kalinin, A.T. Kosilov, O.V. Ovdak, A.M. Kudrin, O.A. Karaeva, M.A. Kashirin, D.Ya. Degtyarev. Tech. Phys., **64** (4), 535 (2019). DOI: 10.1134/S1063784219040121]
- [54] Электронный ресурс. Эпоксидное связующее T20-60 Режим доступа: www.itecma.ru
- [55] А.В. Ситников, В.А. Макагонов, Ю.Е. Калинин, С.Б. Кушчев, В.А. Фошин. ЖТФ, **93** (11), 1663 (2023). DOI: 10.61011/JTF.2023.11.56499.137-23 [A.V. Sitnikov, V.A. Makagonov, Y.E. Kalinin, S.B. Kushchev, V.A. Foshin. Tech. Phys., **68** (11), 1542 (2023). DOI: 10.21883/00000000000]
- [56] S.A. Gridnev, I.I. Popov, M.A. Kashirin, A.I. Bocharov. J. Alloy. Compd., **889**, 161764 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161764>
- [57] Z.S. Li, Q.F. Fang, S. Veprek, S.Z. Li. Mater. Sci. Eng. A, **370**, 186 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.09.048>
- [58] Д.С. Сандитов, М.И. Ожован. УФН, **189** (2), 113 (2019). DOI: 10.3367/UFNr.2018.04.038319 [D.S. Sanditov, M.I. Ojovan. Phys.-Usp., **62** (2), 111 (2019). DOI: 10.3367/UFNe.2018.04.038319]
- [59] Д.С. Сандитов. ДАН, **464** (6), 705 (2015). DOI: 10.7868/S0869565215300167. [D.S. Sanditov. Dokl. Phys. Chem., **464** (2), 255 (2015). DOI: 10.1134/S0012501615100097]
- [60] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. Новые направления физического материаловедения (Изд-во ВГУ, Воронеж, 2000)
- [61] Д.С. Сандитов, А.А. Машанов. Высокомолек. соед. Сер. А, **61** (2), 99 (2019). DOI: 10.1134/S230811201902010X [D.S. Sanditov, A.A. Mashanov. Polym. Sci. Ser. A, **61** (2), 119 (2019). DOI: 10.1134/S0965545X1902010X]
- [62] Ю.Е. Калинин, Б.М. Даринский. Метал. терм. обраб. мет., **35**, 15 (2012). [Y.E. Kalinin, B.M. Darinskii. Metal Sci. Heat Treatment, **54** (5-6), 221 (2012).]
- [63] В.С. Постников. Внутреннее трение в металлах (Металлургия, М., 1974)
- [64] Z. Wang, B.A. Sun, H.Y. Bai, W.H. Wang. Nat. Commun., **5**, 5823 (2014).
- [65] Современная кристаллография (в четырех томах). Физические свойства кристаллов Л.А. Шувалов, А.А. Урусовская, И.С. Желудев и др. (Наука, М., 1981), т. 4.