

УДК 541.64:539.3

ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ЭПОКСИДНОМ ПОЛИМЕРЕ И СТЕКЛОПЛАСТИКЕ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2022 г. Ю. Е. Калинин^{а,*}, А. М. Кудрин^б, О. В. Овдак^а, И. И. Попов^а

^а Воронежский государственный технический университет
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84, Россия

^б Акционерное общество “Русавиаинтер”
394004 Воронеж, ул. Ленинградская, 31-В, Россия

*e-mail: kalinin48@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.

После доработки 27.09.2021 г.

Принята к публикации 11.10.2021 г.

Исследованы спектры внутреннего трения отвержденного эпоксидного полимера Т-107 и стеклопластика на его основе. На температурной зависимости механических потерь ниже температуры стеклования обнаружены максимумы β - и γ -релаксации с энергией активации $E_\beta = 0.30 \pm 0.05$ эВ и $E_\gamma = 0.18 \pm 0.04$ эВ соответственно. Первый из них связывается с колебаниями дефектных атомов кислорода эпоксидных групп полимерной сетки, а второй — с колебаниями боковых групп ОН основной полимерной сетки. Изучено внутреннее трение эпоксидного полимера в области процесса α -релаксации. В этой области на температурной зависимости внутреннего трения в координатах $\ln Q^{-1}$ от $1/T$ видны два участка с точкой пересечения при температуре стеклования. По высокотемпературному участку фона внутреннего трения оценены значения энергии миграции и образования вакансий-подобных дефектов аморфной матрицы стеклопластиков, которые равны $E_m = 0.72 \pm 0.05$ эВ и $E_v = 1.41 \pm 0.06$ эВ, связываемые с делокализованным кислородом.

DOI: 10.31857/S2308112022010047

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все больше внимания уделяется исследованию стеклообразного состояния вещества и процессов релаксации в аморфных материалах [1–3]. Особое место среди стеклообразных веществ занимают полимерные материалы. Практический интерес к полимерным материалам в первую очередь связан с разработкой и применением полимерных композиционных материалов в различных отраслях народного хозяйства [4, 5]. Научный интерес направлен на разработку полимеров с новыми физическими свойствами и выяснение влияния структуры на их физические свойства [6–8]. Широкое распространение для изучения релаксационных переходов в полимерах получила динамическая механическая спектроскопия вследствие универсальности действия механических полей на структурные элементы полимера: такие поля действуют на все структурные элементы и, соответственно, на все подсистемы полимера [9, 10]. Сегодня хорошо известны неупругие свойства термопластичных полимеров, исследования релаксационных явлений в которых по спектрам внутреннего трения обнаруживают несколько локальных диссипативных

максимумов потерь [11, 12]. Наиболее интенсивным из всех на этих спектрах релаксационных переходов является α -переход, представляющий собой отклик сегментальной структурной подсистемы полимерного материала на внешнее силовое периодическое воздействие. Наряду с α -максимумом на температурном спектре внутреннего трения во многих полимерах в области стеклообразного состояния наблюдается еще один хорошо выраженный максимум механических потерь [13, 14]. Данные релаксационные пики (так называемые γ -процессы) связывают с вращательными движениями боковых групп полимерной цепи [12].

В предыдущей работе [15] была измерена температурная зависимость внутреннего трения в области α -релаксации в стеклоуглепластике с эпоксидной полимерной матрицей Т-107. Использование составного образца в виде стеклопластика, стеклоткань которого не имеет максимумов поглощения в области α -перехода полимера, позволило снизить общий фон внутреннего трения стеклопластика и измерить фон внутреннего трения в полимерной матрице до и после температуры стеклования полимера. Показано,

Таблица 1. Загрузочные нормы в реактор при изготовлении связующего Т-107

Порядок действий	Компонент (количество, мас.ч.)	Количество загружаемых компонентов в реактор, г
Приготовление раствора	“Epikote 827” (10.0)	60.0
ЭМИ в “Epikote 827”	ЭМИ (0.3)	1.8
Загрузка в реактор, нагревание, перемешивание	“Epikote 827” (30.0)	180.0
	“Epikote 154” (10.0)	60.0
	“Araldite MY721” (50.0)	300.0
	Раствор ЭМИ в “Epikote 827” (10.3)	61.8
	ДАДФС (35.0)	210.0
	ПСФ (15.0)	90.0
Перемешивание	–	–
Выгрузка связующего	150.3	901.8

что внутреннее трение в области температуры стеклования материала матрицы не зависит от концентрации наполнителя, а определяется фоном внутреннего трения полимера. В этом случае зависимость $\ln Q^{-1}$ от $1/T$ имеет два прямолинейных участка с температурой излома, соответствующей температуре стеклования. Поскольку в исследуемой матрице в области α -релаксации происходили релаксационные процессы, то, как и в других полимерах, в области температуры ниже температуры стеклования должны также наблюдаться релаксационные процессы, обусловленные движением боковых групп полимерной цепи под действием знакопеременных механических напряжений.

Цель настоящей работы – изучение релаксационных процессов в эпоксидной полимерной матрице Т-107 с трехмерной структурой, более устойчивой к воздействию внешних факторов в процессе эксплуатации изделий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы

Использовали образцы эпоксидного связующего марки Т-107, состав которого разработан учеными химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова [16], и композитные образцы стеклопластиков с этой же матрицей. В качестве материала наполнителя применяли стеклоткань Т-10-14 (ГОСТ 19170-2001. Стекловолокно. Ткань конструкционного назначения. Техн. условия. – Взамен ГОСТ 19170-70; введ. 2002-01-10. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М.: Изд-во стандартов, 2002). При получении полимера задействовали эпоксидные смолы “Epikote 827”, “Epikote 154” и

“Araldite MY721” (100.0 мас.ч.); отвердитель 4,4-диаминодифенилсульфон (ДАДФС), 35.0 мас.ч.; эластификатор полиэфирсульфон (ПСФ), 15.0 мас.ч.; ускоритель реакции 2-этил-4-метилимидазол (ЭМИ), 0.3 мас.ч. Образцы сложных связующих изготавливали в лабораторном реакторе “IKA LR-2000 P” по технологии, подробно описанной в табл. 1.

Смолу “Epikote 827” нагревали в термостате до текучего состояния при 80°C в течение 20–30 мин. Растворяли ЭМИ в термостате при 70°C в течение 15 мин, периодически помешивая. Затем в реактор загружали другие эпоксидные смолы и нагревали их до 80°C при перемешивании под вакуумом в течение 15–20 мин. После загрузки ДАДФС и ПСФ, увеличив температуру до 120°C, продолжали перемешивание в течение 30–40 мин под вакуумом. Добавляли в реактор раствор ЭМИ в “Epikote 827” и перемешивали под вакуумом еще 5 мин. В результате получали однородное прозрачное связующее с полностью растворенными компонентами. Выгрузку связующего из реактора проводили при 120°C с последующей отливкой в специальных формах с охлаждением на воздухе до комнатной температуры. Такое связующее в виде расплава было полностью готово к последующей пропитке.

Препреги из стеклонаполнителя получали методом hot-melt на основе эпоксидного связующего Т-107 с помощью лабораторного технологического комплекса пропитки “COS.T.A”. Нанесение связующего (из расчета 36–40% от массы готового препрега) регулировали зазорами между валками технологического оборудования для изготовления препрегов, что снижало разброс по содержанию связующего в пределах $\pm 2\%$. Таким образом, был представлен препрег: стеклоткань

T-10-14 + полимерное эпоксидное связующее T-107 с поверхностной плотностью готового препрега 454–483 г/м².

После получения препрега осуществляли раскрой и выкладку слоев полуфабрикатов, а затем сборку технологических пакетов для формования пластин полимерного композиционного материала методом прямого прессования с использованием прессов “Langzaunerperfect LZT-UK-25-L”. Раскрой и выкладку слоев проводили в направлении 0°. После прессования выполняли формовку в соответствии с режимами формования [16].

Морфологию поверхности и элементный состав исследовали методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа “Teskan MIRA 3”, оснащенного приставкой энергодисперсионного анализа “Oxford Instruments”.

В данной работе рассматривали структуру стеклопластика и его элементный состав (рис. 1; табл. 2). Основным элементом исследованной композиции является кислород, входящий в состав матрицы и армирующих волокон (см. табл. 2). В структуре стеклопластика наблюдали перпендикулярные и продольные волокна стеклоткани (рис. 1).

Методика измерения внутреннего трения

Для измерения внутреннего трения из пластин с помощью станка “DeWalt” вырезали элементарные образцы прямоугольной формы размером 1 × 1 × 100 мм³. Внутреннее трение измеряли методом свободных затухающих изгибных колебаний образца в интервале температуры от –130 до +210°С на инфранизких частотах по методике,

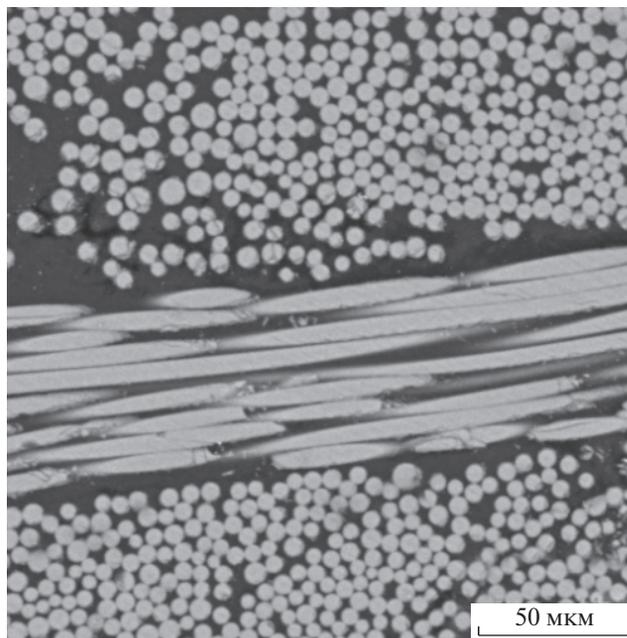


Рис. 1. Микрофотография поверхности стеклопластика в матрице T-107, полученная растровым микроскопом при ускоряющем напряжении 15 кВ.

описанной в работе [17]. Образец одним концом закрепляли в неподвижный зажим, находящийся на основании, а к другому концу прикрепляли зажим с маятником. Для возбуждения колебаний маятника с образцом к верхней части маятника прикрепляли ферромагнитную пластину, которая взаимодействовала с электромагнитами, расположенными симметрично относительно ферромагнитной пластины. Чтобы преобразовать колебания маятника в электрическое напряжение, в

Таблица 2. Элементный состав стеклопластика в матрице T-107

Химический элемент	Содержание, мас. %	Дисперсия содержания элемента, мас. %	Содержание, ат. %
O	53.05	0.04	68.45
Al	7.20	0.01	5.51
Si	23.31	0.02	17.13
S	1.86	0.01	1.20
Ca	12.57	0.02	6.47
Cl	0.83	0.01	0.48
Mg	0.51	0.01	0.43
K	0.42	0.01	0.22
Fe	0.25	0.01	0.09
Всего	100.0	—	100.0

Примечание. Характеристическое излучение K-серии.

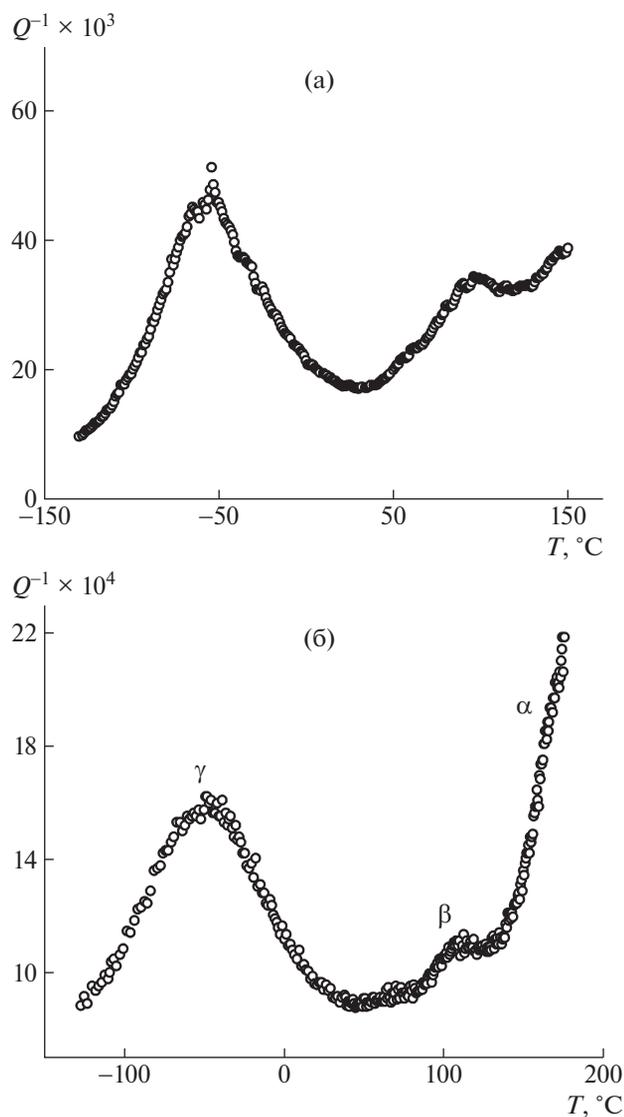


Рис. 2. Температурные зависимости внутреннего трения полимерного образца Т-107 при частоте механических колебаний $f \sim 5.3$ Гц (а) и стеклопластика в исследуемой полимерной матрице при $f \sim 8.0$ Гц (б).

качестве источника света использовали лампу, питаемую от блока стабилизированного напряжения, и фоторезистор. Верхняя часть маятника расположена между лампой и фоторезистором, за счет чего часть секторов фоторезистора находилась в тени, а другая — освещалась лампой, поэтому ток через фоторезистор пропорционален колебаниям маятника. Установка работала следующим образом. На электромагниты подавали переменное напряжение с частотой, близкой к резонансной частоте колебательной системы, состоявшей из образца, зажима, маятника и ферромагнитной пластины. Механические колебания маятника и, как следствие, изгибные колебания в

образце возбуждались за счет взаимодействия магнитного поля электромагнитов с ферромагнитной пластиной. Переменное освещение фоторезистора приводило к возникновению напряжения, пропорционального амплитуде деформации. Это напряжение подавали на вход амплитудного дискриминатора, подключенного к электронному счетчику. При достижении верхнего порога амплитудного дискриминатора электромагниты выключали, в результате чего устанавливался режим свободно затухающих колебаний. Электронный счетчик включали и подсчитывали количество колебаний между верхним и нижним порогами амплитудного дискриминатора.

Для уменьшения влияния атмосферного воздуха на затухание колебаний маятника с образцом и устранения конденсации влаги образец вместе с маятником, нагревателем и термопарой помещали в кварцевый цилиндр, в котором образовывался вакуум до 10 Па. Охлаждение происходило за счет поглощения теплового излучения образца жидким азотом. Нагревание образца осуществляли терморadiационным нагревателем, изготовленным из молибденовой проволоки и закрепленным на изолированных тоководах. Нагревание образца со скоростью 1 град/мин поддерживали регулятором температуры “Термодат-14Е5”. Температуру образца контролировали с помощью дифференциальной термопары хромель–алюмель с погрешностью менее $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Величину внутреннего трения вычисляли по формуле

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

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

Установку внутреннего трения отрегулировали на измерение Q^{-1} при амплитуде деформации от 10^{-5} до 10^{-6} . Погрешность измерения внутреннего трения не превышала 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а представлена температурная зависимость внутреннего трения исследуемого полимера Т-107, на которой наблюдаются два максимума, а на рис. 2б — зависимость $Q^{-1}(T)$ стеклопластика, где видны также два максимума внутреннего трения и экспоненциальный фон, связанный с α -релаксацией в области температур стеклования. Введение в полимерную матрицу стеклоткани влечет общее снижение внутреннего трения примерно в 2–3 раза.

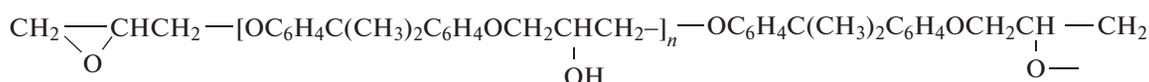
Исследуемый полимерный образец, имеющий в исходном состоянии эпоксидные группы, после добавления к нему отвердителя приобретает пространственное строение. В качестве примера

Таблица 3. Релаксационные переходы в эпоксидном полимере Т-107

Переход	T , К	τ_0 , Гц	E_i , эВ	Кинетическая единица, ответственная за переход
γ	223	2.76×10^{-12}	0.18 ± 0.04	ОН в боковой группе
β	388	8.80×10^{-12}	0.30 ± 0.05	Связанный кислород в боковой группе
α	>460	—	1.77 ± 0.06	Свободный (делокализованный) кислород

приведена структура одного из известных эпоксидных полимеров, характерной особенностью

которого является наличие в его составе эпоксидных групп [18]:



В соответствии с классификацией диссипативных процессов [19] все вращательно-колебательные движения (степени свободы) атомных групп относительно полимерной сетки обозначаются как β -процессы. Слабый пик при температуре ~ 388 К с энергией активации $E_\beta = 0.30 \pm 0.05$ эВ, определенный из условия $\omega\tau = 1$ по смещению максимума при изменении частоты механических колебаний, можно связать с β -процессом в исследуемом полимере ($\omega = 2\pi f$ – круговая частота механических колебаний; τ – время релаксации, изменяющееся с температурой по закону Аррениуса):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (2)$$

Здесь τ_0 – предэкспоненциальный фактор, E – энергия активации перехода кинетической единицы из одного положения равновесия в другое, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Зная энергию активации E и частоту механических колебаний f , можно определить предэкспоненциальный фактор τ_0 релаксационного процесса по формуле

$$\tau_0 = \frac{1}{2\pi f} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

Полученные результаты представлены в табл. 2. В представленной выше структуре матрицы Т-107 такой процесс можно связать с колебаниями атомов кислорода боковой цепи, у которого одна из химических связей оказалась оборванной в процессе полимеризации (правая часть структуры). В этом случае дефектный атом кислорода может под действием механического напряжения и термической активации совершать колебания в трехмерной полимерной сетке из одного положения равновесия в другое, не разрывая имеющуюся химическую связь. В пользу такого предполо-

жения свидетельствует небольшая высота максимума данного релаксационного процесса (рис. 2). Если бы в процессе релаксации участвовали все атомы кислорода эпоксидных групп полимерной сетки, высота максимума должна была быть более заметной и не зависела бы от термообработки при значениях температуры вблизи температуры стеклования.

Все вращательно-колебательные степени свободы относительно осей, перпендикулярных направлениям полимерной сетки, относящиеся к боковым группам, обозначаются как γ -процессы релаксации. Вероятно, с γ -релаксацией связан релаксационный процесс при низких значениях температуры, наблюдаемый при приблизительно -50°C с энергией активации $E_\gamma = 0.18 \pm 0.04$ эВ, определенной по полуширине релаксационного максимума. К нему относятся колебательные переходы из одного положения равновесия в другое группы ОН, связанные непосредственно с полимерной сеткой (см. структуру). Поскольку в процессе этого релаксационного максимума принимают участие все имеющиеся в полимере боковые группы, высота максимума процесса γ -релаксации существенно превосходит высоту максимума β -релаксации. Все параметры для низкотемпературного максимума внутреннего трения также приведены в табл. 3. Релаксационные максимумы γ -релаксации, связанные с группами ОН, можно видеть для линейных полимеров (например, в работе [20]).

Релаксационные процессы в области α -релаксации в исследуемом полимере наблюдаются при температуре $T > 150^\circ\text{C}$ и смещаются к более высоким показателям после термообработки при значениях температуры ниже температуры стеклования. Анализ релаксационных процессов в этой области температуры обычно ведут с использованием температурно-частотных зависимостей в координатах $\ln f$ от $1/T$ [21, 22]. При этом рассмот-

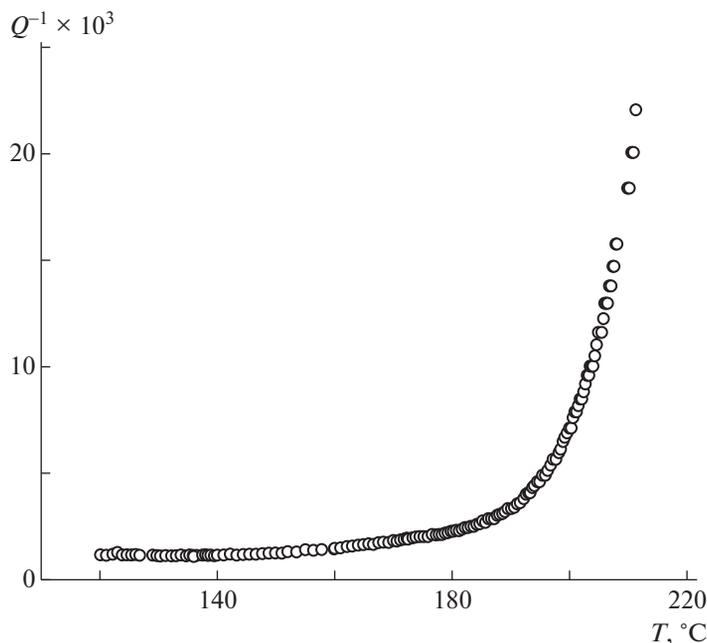


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего трения стеклопластика в полимерной матрице Т-107 в области α -релаксации (частота колебаний образца ~ 8 Гц).

рении основное условие максимума $\omega\tau = 1$. Такой подход в данном случае не применим, поскольку условие максимума в настоящем эксперименте не достигнуто. Для анализа внутреннего трения в области α -релаксации был использован другой подход.

С позиций феноменологической теории неупругости любой релаксационный процесс, проявляемый на спектре внутреннего трения в виде пика диссипативных потерь, может быть описан уравнением стандартного линейного тела [23]:

$$\operatorname{tg}\varphi = Q^{-1} = \Delta \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (4)$$

где $\Delta = (M_N - M_R)/M_R$ – степень релаксации или дефект модуля.

Из данного соотношения следует, что изменение с температурой времени релаксации τ приводит к тому, что величина внутреннего трения достигает своего максимального значения при выполнении условия $\omega\tau = 1$. Поскольку не достигнуто условие максимума, то энергию активации релаксационного процесса можно вычислить по низкотемпературному склону внутреннего трения в области α -релаксации. Так, из формулы (4) и выражения $Q_{max}^{-1} = (1/2)\Delta$ можно записать

$$Q^{-1} = \frac{2Q_{max}^{-1}\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (5)$$

Тогда из формул (4) и (5) следует для низкотемпературной ветви пика ($\omega\tau \gg 1$)

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

Таким образом, если перестроить высокотемпературную область внутреннего трения в координатах $\ln Q^{-1}$ от $1/T$, то по наклону прямолинейного участка можно оценить энергию активации высокотемпературного фона.

Для того чтобы снизить общий фон внутреннего трения в области α -релаксации, была измерена температурная зависимость внутреннего трения стеклопластика в исследуемой полимерной матрице после нескольких медленных нагреваний до значений температуры ниже температуры стеклования и последующего охлаждения, способствующих протеканию структурной релаксации (рис. 3).

Характерной особенностью полученной кривой является смещение начала роста внутреннего трения до более высоких значений температуры и отсутствие β -максимума на температурной зависимости внутреннего трения.

Если перестроить представленную на рис. 3 температурную зависимость внутреннего трения исследуемого стеклопластика в координатах $\ln Q^{-1}$ от $1/T$ (рис. 4), то можно обнаружить два линейных участка с точкой пересечения вблизи температуры стеклования. Используемая в настоящей работе методика измерений позволила снизить общий фон внутреннего трения и повысить точность измерений выше температуры стеклования, а также оценить диапазон температуры обла-

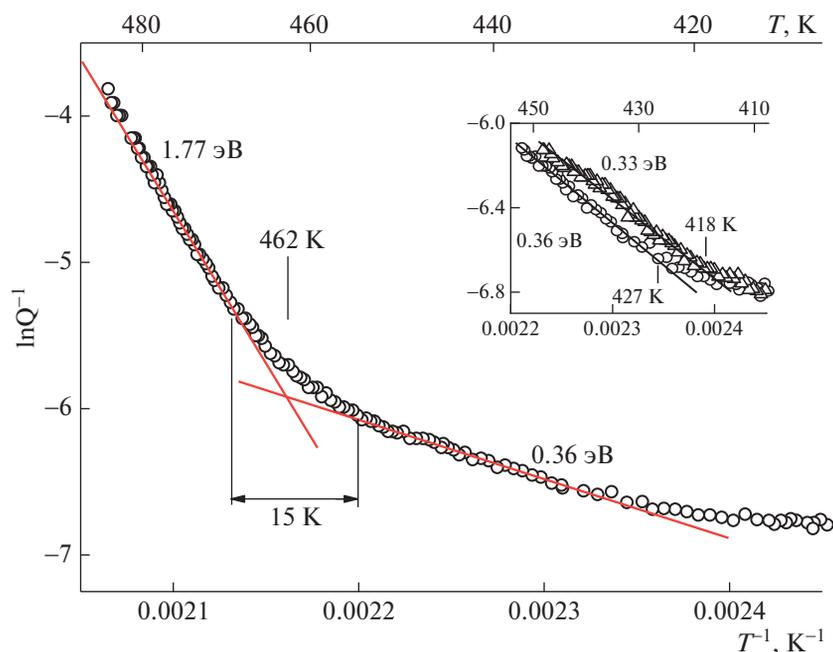


Рис. 4. Температурная зависимость внутреннего трения стеклопластика в полимерной матрице Т-107 в области α -релаксации в координатах $\ln Q^{-1}$ от $1/T$. На вставке показан низкотемпературный участок внутреннего трения для исходного (верхняя кривая) и термообработанного (нижняя кривая) состояний.

сти стеклования. Согласно теоретическим оценкам, температурный интервал, в пределах которого происходит замораживание (размораживание) структуры жидкости, устанавливается долей флуктуационного объема, замороженного при температуре стеклования, самой температурой стеклования и, в зависимости от материала, может меняться в широких пределах [24, 25]. Экспериментальный диапазон температуры области стеклования исследуемого полимера по данным измерений внутреннего трения дает оценку $\Delta T \sim 15$ К (рис. 4). При этом возникает вопрос корректного определения самой температуры стеклования. Согласно паспортным данным, температура стеклования при стандартной скорости нагревания составляет 185°C [16]. По результатам измерения внутреннего трения методом крутильного маятника при скорости нагревания ~ 2 град/мин температура стеклования составила $T_g \sim 182^\circ\text{C}$ [15]. Результаты оценки температуры стеклования при скорости нагревания ~ 1 град/мин, полученные в данной работе, дают значения $T_g \sim 182^\circ\text{C}$ — по началу процесса стеклования и $T_g \sim 189^\circ\text{C}$ — по точке пересечения прямолинейных участков (рис. 4).

Отсутствие инерциальной системы крутильного маятника, вес которого оказывал влияние на величину фона внутреннего трения при значениях температуры выше температуры стеклования в работе [15], позволил в настоящей работе более корректно определить энергию активации фона

внутреннего трения на низкотемпературном ($E_{B1} = 0.36 \pm 0.05$ эВ) и высокотемпературном ($E_{B2} = 1.77 \pm 0.05$ эВ) участках (рис. 4). Оценки энергии активации фона внутреннего трения на низкотемпературном участке фона совпадают с результатами, полученными на крутильном маятнике в работе [15], а на высокотемпературном — в настоящей работе оказались выше. Такое расхождение связано с тем, что в предыдущей работе вследствие высокого фона внутреннего трения в исходном состоянии (образец не подвергался термической обработке) не удалось исследовать величину внутреннего трения до более высоких значений температуры и корректно оценить величину энергии активации фона в этой области температуры. Если оценить значение энергии высокотемпературного фона в исходном состоянии (не подвергнутого термообработке), то ее величина $E_{B1} = 0.33 \pm 0.05$ эВ оказалась ниже (верхняя кривая внутреннего трения на вставке рис. 4).

Для аморфной полимерной матрицы высокотемпературный фон внутреннего трения можно связать с миграцией вакансий-подобных дефектов аморфной структуры, представляющих замороженный в процессе стеклования избыточный свободный объем [25, 26]. В системах с ковалентными связями, в частности исследуемые полимеры, к таким простейшим дефектам относят одну оборванную химическую связь [27], ее имеет дефектный атом кислорода аморфной структуры полимерной матрицы (см. выше), с колебаниями

которого около положения равновесия связываем появление релаксационного β -максимума при $T \sim 390$ К (рис. 2). При повышении температуры, когда энергия тепловых колебаний полимерной сетки, причастная к дефектному атому кислорода, становится равной энергии делокализации атома, последний перестает быть связанным с полимерной сеткой и начинает мигрировать под действием знакопеременных напряжений из области сжатия в область растяжения, что сопровождается появлением низкотемпературной ветви в области α -релаксации (рис. 4).

По терминологии Д.С. Сандитова [28] атом кислорода из связанного состояния переходит в делокализованное состояние. При этом делокализация атома дефектного кислорода начинается задолго до температуры стеклования (в исходном состоянии при температуре 418 К и термообработанном при 427 К; вставка на рис. 4). Следовательно, низкотемпературный участок фона внутреннего трения (до температуры стеклования) можно связать с миграцией неравновесных дефектов, замороженных в процессе стеклования и вызывающих появление максимума β -релаксации (рис. 2). Термообработка при значениях температуры ниже температуры стеклования снижает концентрацию дефектных атомов кислорода, что приводит к исчезновению максимума β -релаксации (рис. 3) и снижению фона внутреннего трения на низкотемпературном участке (вставка на рис. 4).

Высокотемпературный участок α -релаксации внутреннего трения (выше температуры стеклования) связан с миграцией равновесных точечных дефектов аморфной матрицы (свободных атомов кислорода), возникающих путем разрыва химических связей эпоксидных групп полимерной сетки. Величину внутреннего трения в этом случае на низкотемпературном и высокотемпературном участке соответственно можно описать с помощью следующих выражений [29]:

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m}{2kT}\right) \quad (7)$$

$$Q^{-1} = Q_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_m/2 + E_v}{kT}\right) \quad (8)$$

Здесь E_m — энергия активации подвижного дефекта, E_v — энергия образования дефектов аморфной структуры, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Следовательно, аппроксимируя полученные зависимости внутреннего трения до температуры стеклования, можно оценить энергию активации миграции дефекта для матрицы исследуемого композита по тангенсу угла наклона зависимости $\ln Q^{-1}$ от $1/T$. Учитывая, что в этом интервале температуры внутреннее трение может быть описано

уравнением (7), по экспериментальной зависимости $\ln Q^{-1}$ от $1/T$ (рис. 4) можно оценить значение энергии активации миграции точечного дефекта матрицы, которая оказалась равной $E_m = 0.72 \pm 0.05$ эВ. Для ковалентно связанных структур процесс диффузии вакансий-подобных дефектов в аморфном состоянии лимитируется переключением химических связей между соседними атомами (в исследуемом полимере между основной полимерной сеткой и атомом кислорода). Отметим, что значение энергии миграции в пределах погрешности совпадает с оценками, полученными по результатам внутреннего трения на крутильном маятнике [14].

По высокотемпературному участку фона внутреннего трения с учетом низкотемпературного участка фона можно оценить энергию образования вакансий-подобного дефекта аморфной матрицы исследуемых стеклопластиков, которая оказалась равной $E_v = 1.77 - 0.36 = 1.41 \pm 0.06$ эВ. Полученное значение в пределах погрешности совпадает со значением, в 2 раза превышающим значение энергии активации миграции дефекта аморфной структуры полимерной матрицы. Важно, что для металлических стекол энергия образования в пределах ошибки совпадает с энергией миграции вакансий-подобных дефектов аморфной структуры [30].

Поскольку энергия образования таких дефектов оказалась в 2 раза выше энергии миграции, можно предположить, что начинают разрываться двойные химические связи атомов кислорода эпоксидных групп полимерной сетки, приводя к образованию кислородных вакансий и свободных атомов кислорода. Однако полученное при этом значение энергии связи атомов кислорода ($E_m = 0.72 \pm 0.05$ эВ) существенно ниже значений энергии связи $\text{CH}_3\text{—O}$, приведенных в справочнике [31]. Согласно приведенным данным, рассчитанные значения энергии связи в эпоксидных группах $\text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3 + \text{O}$ равны 4 эВ, а для $\text{CH}_3\text{OO} = \text{CH}_3 + \text{O}_2$ — всего 1.2 эВ. Такое расхождение можно объяснить более рыхлой структурой и изменением углов связи атомов кислорода в эпоксидных группах. В частности, у перовскитов состава $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$ или $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_3$ значения энергии миграции кислородных вакансий изменяются в диапазоне 0.5–0.8 эВ, а энергии образования, напротив, могут варьироваться от нуля до нескольких электронвольт [32]. Снижение энергии образования химической связи атомов кислорода с атомами кремния в аморфном кварцевом стекле составляет в среднем до 0.7 эВ с барьерами, которые в некоторых местах могут быть даже 0.4 эВ [33]. Эти результаты свидетельствуют о том, что в деформированной структурной полимерной сетке Т-107 полученное в данной работе значение энергии разрыва связи $\text{CH}_3 + \text{O}$ имеет более низ-

кую по сравнению со справочными данными величину и требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

Таким образом, оценки значений энергии миграции и образования свободных атомов кислорода аморфной матрицы эпоксидного полимера Т-107 имеют близкие величины для других твердых тел с аморфной структурой, а методика определения энергии миграции и образования дефектов аморфной структуры может быть использована для изучения других полимеров. Температура стеклования при этом представляет температуру замораживания термодинамически равновесных дефектов кислорода в аморфной полимерной сетке (аналогично температуре замораживания концентрации точечных дефектов кристаллической решетки).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По температурным зависимостям внутреннего трения в эпоксидном полимере Т-107 и стеклопластике на его основе обнаружено два максимума, идентифицированные как процессы β - и γ -релаксации с энергией активации $E_\beta = 0.30 \pm 0.05$ эВ и $E_\gamma = 0.18 \pm 0.04$ эВ соответственно. Первый из них связывается с колебаниями дефектных атомов кислорода эпоксидных групп полимерной сетки, а второй – с колебаниями боковых групп ОН основной полимерной сетки.

По экспериментальным зависимостям $\ln Q^{-1}$ от $1/T$ в области процесса α -релаксации определен температурный диапазон стеклования полимерной матрицы – $\Delta T \sim 15$ К, что совпадает с теоретическими оценками других аморфных систем. По высокотемпературному участку фона внутреннего трения с учетом низкотемпературного участка фона была сделана оценка энергии миграции и энергии образования вакансий-подобных дефектов (делокализованных атомов кислорода эпоксидных групп аморфной сетки) матрицы исследуемых стеклопластиков, которые оказались равны $E_m = 0.72 \pm 0.05$ эВ и $E_v = 1.41 \pm 0.06$ эВ.

Авторы работы выражают благодарность В.В. Авдееву и А.В. Кепману за предоставленные исходные компоненты при изготовлении образцов и полезные дискуссии, а также А.И. Бочарову за проведение исследований на растровом электронном микроскопе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках базовой части госзадания (код проекта FZGM-2020-007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tropin T.V., Schmelzer Ju.W.P., Aksenov V.L. // J. Phys. Usp. 2016. V. 59. № 1. P. 42.

2. Novikov D.V. // Phys. Solid State. 2021. V. 63. № 1. P. 154.

3. Nemilov S.V., Balashov Yu.S. // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 2. P. 119.

4. Kablov E.N. // Herald Russ. Acad. Sci. 2012. V. 82. № 3. P. 158.

5. Prut E.V., Zhorina L.A., Novikov D.D., Gorenberg A.Y., Vladimirov L.V., Berlin A.A. // Mendeleev Comm. 2017. V. 27. № 4. P. 405.

6. Zhuikov V.A., Zhuikova Y.V., Makhina T.K., Myshkina V.L., Bonartseva G.A., Bonartsev A.P., Rusakov A., Useinov A., Voinova V.V., Berlin A.A., Iordanskii A.L. // Polymers. 2020. V. 12. № 3. P. 728.

7. Timoshkin I.A., Aleshkevich V.V., Afanas'eva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 172.

8. Трофимов Н.Н., Канович М.З., Карташов Э.М., Натрусов В.И., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г., Соколов В.И., Симонов-Емельянов И.Д. Физика композиционных материалов: в 2-х т. М.: Мир, 2005.

9. Bartenev G.M. // Polymer Science B. 2001. V. 43. № 7–8. P. 202.

10. Mazurina S.A., Simonov-Emel'yanov I.D., Lomovskoy V.A., Kiselev M.R., Konstantinov N.Y. // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2019. V. 10. № 1. P. 174.

11. Бартенева Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.

12. Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Y., Lomovskoi V.A., Tsvadze A.Y. // Protect. Metals Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. № 6. P. 1081.

13. Lomovskoi V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A., Galushko T.B. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 3. P. 284.

14. Bartenev G., Shelkovnikova L.A., Akopyan L.A. // Polym. Mechanics. 1973. V. 9. P. 133.

15. Kalinin Yu.E., Kosilov A.T., Ovdak O.V., Kudrin A.M., Karaeva O.A., Kashirin M.A., Degtyarev D.Ya. // Techn. Phys. 2019. V. 64. № 4. P. 535.

16. <http://www.inumit.ru/img/file/t107.pdf>

17. Gridnev S.A., Popov I.I., Kashirin M.A., Bocharov A.I. // J. Alloy. Compd. 2021. V. 889. P. 161764.

18. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.

19. Бартенева Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.

20. Lomovskoi V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Galushko T.B., Zolotarevskii V.I. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 4. P. 491.

21. Bartenev G.M., Lomovskoi V.A. // Polymer Science A. 2002. V. 44. № 8. P. 841.

22. Ломовской В.А. // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10. № 3. С. 8.

23. Новик А., Беппи Б. Релаксационные явления в кристаллах / Пер. с англ. под ред. Э.М. Надгорного, Я.М. Сойфера. М.: Атомиздат, 1975.

24. Sanditov D.S. // J. Experimen. Theoretical Phys. 2016. V. 123. № 3. P. 429.

25. Sanditov D.S., Ojovan M.I. // Usp. Fiz. Nauk. 2019. V. 62. № 2. P. 111.

26. *Сандитов Д.С.* // Докл. РАН. 2015. Т. 464. № 6. С. 705.
27. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В.* Новые направления физического материаловедения. Воронеж: Воронежский гос. ун-т, 2000.
28. *Sanditov D.S., Mashanov A.A.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 2. P. 119.
29. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е.* // Физ. твердого тела. 1995. Т. 37. № 2. С. 536.
30. *Kalinin Y.E., Darinskii B.M.* // Metal Sci. Heat Treatment. 2012. V. 54. № 5–6. P. 221.
31. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева; АН СССР. Ин-т хим. физики. Ин-т высоких температур. М.: Наука, 1974.
32. *Roger A. De Souza* // Resistive Switching from Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications / Eds by Daniele Ielmini, Rainer Waser. Weinheim: Wiley, 2016. P. 125.
33. *Mehonic A., Kenyon A.J., Shluger A.L., Gao D., Valov I., Miranda E., Ielmini D., Bricalli A., Ambrosi E., Li C., Yang J.J., Xia Q.* // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 43. P. 1801187.