

УДК 541.64:539.199

© В. А. Ломовской, Ю. В. Чугунов, С. А. Шатохина, 2024

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ В РЕЖИМЕ СВОБОДНО ЗАТУХАЮЩЕГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА. Ч. 3. МЕХАНИЗМЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

Рассмотрена методика исследования спектров внутреннего трения и температурных зависимостей частоты свободного затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в образцах различных по химической природе, структуре и строению материалах. Исходя из модельных представлений обобщенной модели Максвелла, обосновано возникновение локальных по температурным интервалам пиков диссипативных потерь, обусловленных проявлением подвижности элементов различных структурно-кинетических подсистем, образующих в совокупности всю исследуемую систему. Дан теоретический анализ и расчеты физико-химических и физико-механических характеристик для каждого пика диссипативных потерь, обнаруживаемых на спектре в широком температурном интервале исследований.

Кл. сл.: спектры внутреннего трения, механизмы диссипативных потерь, дефект модуля сдвига, свободные затухающие колебания, феноменологические модели

ВВЕДЕНИЕ

Как было отмечено в первой [1] и второй [2] частях данной статьи, на фон диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ в различных температурных участках этого спектра накладываются пики $\lambda_{i\max}$ диссипативных потерь [1, рис. 2, а], проявление которых связано с подвижностью элементов различных структурно-кинетических подсистем.

Обнаруживаемые на спектре $\lambda = f(T)$ пики диссипативных потерь могут иметь различную интенсивность $\lambda_{I\max} \neq \lambda_{II\max} \neq \lambda_{III\max}$, различное структурно-кинетическое происхождение и различный механизм внутреннего трения:

- релаксационный;
- фазовый;
- смешанный (гистерезисно-релаксационный).

РЕЛАКСАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

Релаксационный механизм внутреннего трения рассматривается на примере полиэтилена (ПЭ) марки CRP 100 Hostalen, гранулы которого получены с применением процесса Hostalen — суспензионной полимеризации в мешалочных реакторах [3].

Суспензионную полимеризацию Hostalen проводят в двух реакторах, работающих параллельно или последовательно. Переход с одного реактора на каскад дал возможность вырабатывать на одном и том же катализаторе высококачественный одно- и бимодальный полиэтилен с любым молекулярно-массовым распределением. Полимеризацию проводят в растворителе, например в н-гексане, на высокоактивном катализаторе Циглера. По окончании процесса не требуется деактивация катализатора и извлечение его из полимера, т.к. концентрация остаточного катализатора в полимере очень мала. Для получения одномодального продукта катализатор, растворитель, мономер и водород вводят в реакторы 1, 2, где протекает полимеризация. Для получения бимодальных марок катализатор вводят только в реактор 1; вторая стадия полимеризации протекает в условиях, отличающихся от условий первого реактора. В реактор 2 вводят этилен, бутен и дополнительное количество растворителя. Условия процесса непрерывно регулируют, что обеспечивает получение полиэтилена очень высокого качества [3] (см. табл. 1).

На рис. 1 представлены полученные спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ свободных затухающих крутильных колебаний, возбуждаемых в исследуемом образце в интервале температур от $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Табл. 1. Основные физико-химические характеристики ПЭ CRP 100 Hostalен, согласно паспортам производителей и требованиям по ТУ

№	Марка ПЭ	CRP 100 Hostalен
1	Тип сомономера	Бутен
2	Молекулярно-массовое распределение (полидисперсность)	Бимодальный
3	Плотность (ρ) при 23 °С, (г/см ³)	0.960
4	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин	
	при 190 °С и 21.6 кгс при 190 °С и 5.0 кгс	6.4 0.23
5	Температура плавления ($T_{пл}$), °С	131
6	Энтальпия плавления (ΔH), Дж/г	132.4
7	Степень кристалличности (α)*, %	45

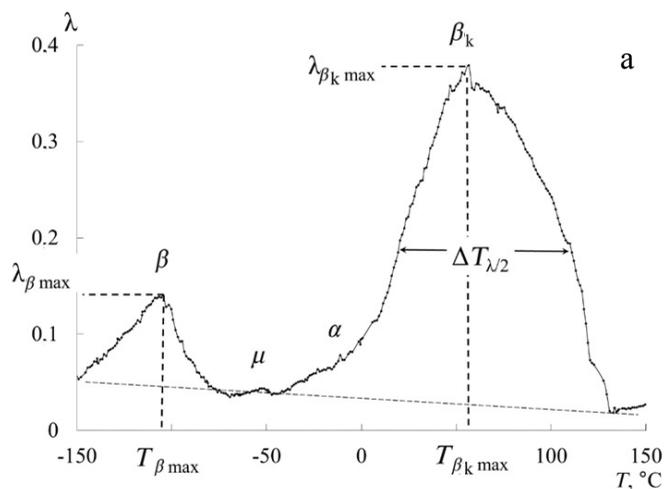
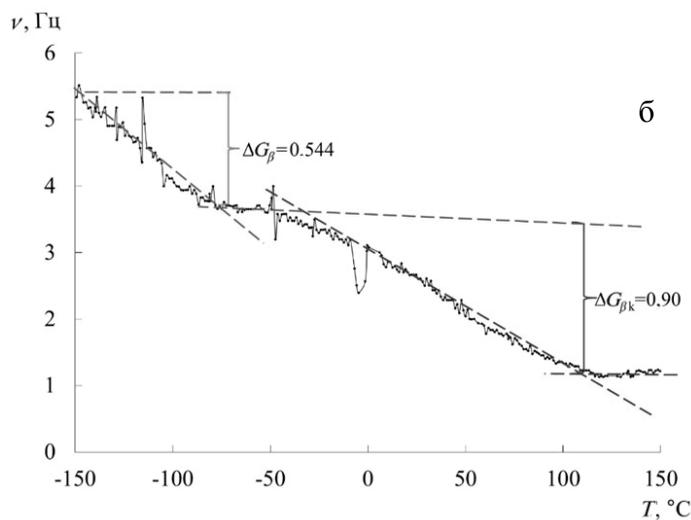


Рис. 1. Спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ — (а), и температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ — (б) для ПЭВП марки CRP 100 Hostalен



Скорость нагрева исследуемого образца в термокамере устройства составляла $2^\circ/\text{мин}$.

На спектре $\lambda = f(T)$ наблюдаются две температурные области наиболее интенсивных локальных диссипативных процессов (β и β_k). Температурные области проявления этих процессов частично совпадают с данными, опубликованными ранее [4–11]. Кроме того, на спектрах $\lambda = f(T)$ и температурных зависимостях частоты $\nu = f(T)$ свободно затухающего колебательного процесса выявлены две температурные области с очень слабой интенсивностью локальных диссипативных процессов. Предполагаем, что это α — диссипативный процесс, практически полностью поглощенный наложением низкотемпературной ветви β_k -процесса, и μ -процесс, наблюдаемый в области температур $\approx -70^\circ\text{C}$.

Одновременно с измерением логарифмического декремента λ затухающего колебательного процесса проводилось исследование и температурной зависимости частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце ПЭ (рис. 1, б). Температурные зависимости частоты $\nu = f(T)$ свободных затухающих крутильных колебаний, возбужденных в исследуемом образце ПЭ, указывают температурные области аномального изменения частоты в тех интервалах, в которых на спектрах $\lambda = f(T)$ наблюдаются пики диссипативных потерь.

Для β - и β_k -диссипативных процессов на спектре $\lambda = f(T)$ в соответствующих этим процессам температурных интервалах на температурной зависимости частоты $\nu = f(T)$ колебательного процесса наблюдается локальное по температуре и относительно резкое снижение частоты ν колебательного процесса (рис. 1, б).

Проведен расчет физико-механических и физико-химических характеристик для β - и β_k -процессов диссипативных потерь по приведенным ранее формулам, согласно которым из соотношения [2, (5)] следует, что текущее по температуре изменение λ_i достигает своего максимума на пике потерь ($\lambda_i = \lambda_{\beta_k \text{ max}}$) при выполнении условия:

$$\omega \tau_i = 1, \quad (1)$$

где время релаксации τ_i есть функция температуры T_i , т.е. соотношение [2, (6)]:

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U_{\beta_k \text{ max}}}{RT_i}, \quad (2)$$

где $U_{\beta_k \text{ max}}$ — энергия активации диссипативного процесса; $\tau_0 \approx 1.6 \cdot 10^{-13}$ с — теоретическое значение предэкспоненциального коэффициента, характеризующего колебательный процесс релаксирующей частицы на дне потенциальной ямы. Частота колебательного процесса ν (определяемая экспериментально по зависимости $\nu = f(T)$) связана с круговой частотой ω соотношением: $\omega = 2\pi\nu$. Это позволяет определить время релаксации $\tau = \tau_{\text{max}}$ в пике локальных диссипативных потерь λ_{max} по соответствующей этому значению величине частоты $\nu = \nu_{\text{max}}$ на температурной зависимости $\nu = f(T)$ по соотношению вида:

$$\begin{aligned} \omega_{\text{max}} \tau_{\text{max}} &= 2\pi \nu_{\text{max}} \tau_{\text{max}} = 2\pi \nu_{(T=T_{\text{max}})} \tau_{(T=T_{\text{max}})} = 1 \Rightarrow \\ \Rightarrow \tau_{(T=T_{\text{max}})} &= \frac{1}{2\pi \nu_{(T=T_{\text{max}})}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Исходя из экспериментальных данных и соотношения (3), получим:

$$\tau_\beta = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 4.35} = 0.037 \text{ с}; \quad \tau_{\beta_k} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 1.94} = 0.082 \text{ с}.$$

Энергия активации данного процесса определяется из аррениусовской зависимости времени релаксации τ от температуры (соотношение (2)) с учетом (3) в виде:

$$\begin{aligned} U_{\beta_k \text{ max}} &= RT_{\beta_k \text{ max}} \ln \frac{\tau_{\beta_k \text{ max}}}{\tau_0} = \\ &= 8.314 \cdot 167 \cdot \ln \frac{0.037}{1.6 \cdot 10^{-13}} = \\ &= 36330.93 \text{ Дж/моль} \approx 36.4 \text{ кДж/моль}. \end{aligned} \quad (4)$$

(В (4) температура указана в $^\circ\text{K}$).

Полученные физико-механические и физико-химические характеристики для β - и β_k -процессов диссипативных потерь представлены в табл. 2.

Для того, чтобы определить механизм внутреннего трения для каждого из обнаруженных на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T)$ (рис. 1, а) диссипативных процессов, необходимо провести расчет дефекта модуля сдвига, что производится на базе экспериментально полученной температурной зависимости частоты колебательного процесса, возбужденного в исследуемых образцах ПЭ. Каждый локальный диссипативный процесс, наблюдаемый на спектре $\lambda = f(T)$, характеризуется

Табл. 2. Основные физико-механические и физико-химические характеристики для β - и β_k -процессов диссипативных потерь

№ п/п	Процесс	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	λ_{\max}	$\nu_{\max}, \text{Гц}$	$U_{\alpha}, \text{кДж/моль}$	τ_{\max}
1	β -процесс	-106	0.138	4.35	36.4	0.037
2	β_k -процесс	57	0.379	1.94	73.9	0.082

своим температурным интервалом, величиной и знаком дефекта модуля ΔG_i . Величина дефекта модуля ΔG_i определяется из соотношения, учитывающего связь изменения частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце, и изменения модуля сдвига материала этого образца [12]. Учитывая то, что в используемом устройстве исследуемый образец является составной частью колебательной системы, крутильные колебания, возбуждаемые в исследуемом полимере, могут рассматриваться как моды собственных колебаний, где для затухающего процесса берется только первая мода [13]. В этом случае связь между динамическим модулем сдвига G и частотой ν колебательного процесса определяется в виде:

$$\nu = \frac{1}{4} \left[\frac{G \cdot I_a}{(I_s + 2I)l} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где G — модуль сдвига материала исследуемого образца; I_a — полярный момент инерции поперечного сечения относительно продольной (полярной) оси исследуемого образца; I_s — полярный момент образца; I — полярный момент инерции дополнительных полюсных наконечников системы возбуждения крутильных колебаний, ось которой совпадает с продольной осью образца; l — длина исследуемого образца. Если в первом приближении температурными изменениями моментов инерции колебательной системы устройства можно пренебречь, то соотношение (5) может быть представлено в виде:

$$G \approx k_1 \nu^2. \quad (6)$$

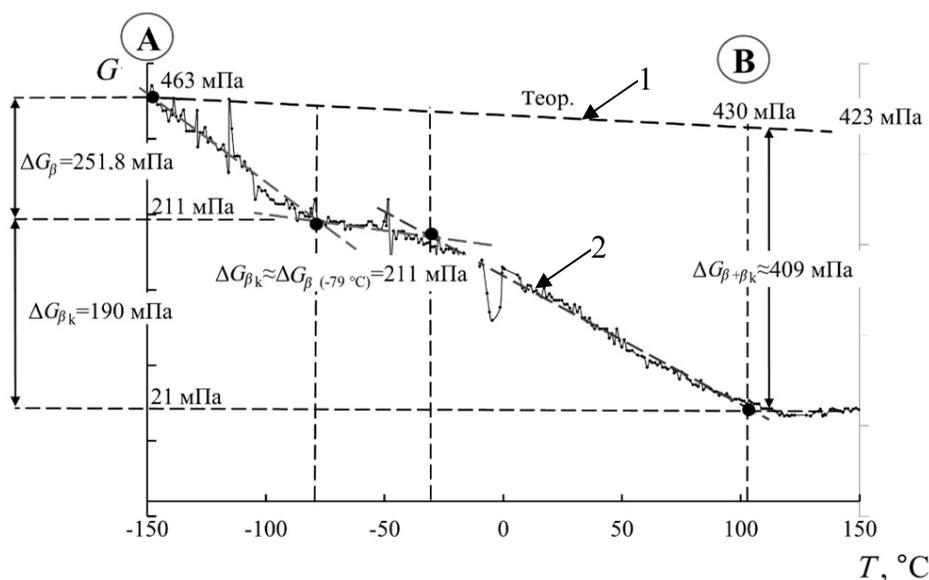


Рис. 2. Температурная зависимость модуля сдвига ПЭ. 1 — теоретическая зависимость, штриховая прямая; 2 — кривая, рассчитанная с учетом дефектов модуля для β - и β_k -релаксационных процессов для ПЭПВ марки CRP 100 Hostalen

Однако было экспериментально установлено, что модуль сдвига G является функцией от температуры, т.е. $G = f(T) \equiv G(T)$. Теоретическая зависимость $G = f(T)$ при повышении температуры на каждые 100 град соответствует линейному снижению модуля G на 2÷4% [14] (рис. 2, штриховая линия).

В этом случае частота ν колебательного процесса также будет зависеть от температуры, т.е. $\nu = f(T) \equiv \nu(T)$ и будет изменяться пропорционально температурному изменению модуля сдвига $G(T)$, т.е.:

$$G(T)k_2 \equiv \nu^2(T)k_1, \quad (7)$$

где k_1 и k_2 — постоянные коэффициенты.

Так как k_1, k_2 — const, соотношение (7) может быть представлено в безразмерной форме, т.е.:

$$\frac{G_i(T_i)k_2}{G_0(T_0)k_2} = \frac{\nu_i^2(T_i)k_1}{\nu_0^2(T_0)k_1} \Rightarrow \Delta G(T) \approx \Delta \nu^2(T), \quad (8)$$

где $G_i(T_i)$ и $\nu_i^2(T_i)$ — текущие по температуре T_i значения модуля сдвига G_i и квадрата частоты ν_i^2 ; $G_0(T_0)$ и $\nu_0^2(T_0)$ — при выбранной температуре T_0 начальные значения модуля сдвига G_0 и квадрата частоты ν_0^2 .

Таким образом, температурное изменение частоты $\nu(T)$ колебательного процесса, возбужденного в исследуемой системе, позволяет определить и температурное изменение модуля сдвига $G(T)$ материала, из которого изготовлен исследуемый образец. Однако экспериментальные данные исследования зависимости $\nu = f(T)$ показывают, что в определенных температурных интервалах,

где на спектрах внутреннего трения $\lambda = f(T)$ наблюдаются локальные диссипативные процессы в виде пиков потерь, наблюдается аномальное изменение температурной зависимости частоты ν , а следовательно, и модуля сдвига G , вызываемое значительными отклонениями от пропорциональной теоретической температурной зависимости $G = f(T)$ или $\nu = f(T)$. Для описания этой аномальности вводится понятие дефекта модуля сдвига или дефекта частоты. Дефект модуля определяется как безразмерная величина в виде соотношения [2, (21)], представленного ранее:

$$\Delta G(T) = \frac{G_0(T_0) - G_i(T_i)}{G_0(T_0)} = \frac{\nu_0^2(T_0) - \nu_i^2(T_i)}{\nu_0^2(T_0)}.$$

Исходя из экспериментальных данных и этого выражения, получим:

$$\Delta G_{\beta} = \frac{5.51^2 - 3.72^2}{5.51^2} = 0.544;$$

$$\Delta G_{\beta_k} = \frac{3.62^2 - 1.14^2}{3.62^2} = 0.900.$$

Каждому локальному диссипативному процессу, обнаруженному на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T)$ в различных интервалах температур, соответствует определенная аномалия в температурной зависимости частоты колебаний $\nu = f(T)$, а следовательно, и модуля сдвига $G = f(T)$, что и приводит к локальной по температуре области неупругости исследуемой системы. В общем случае для каждого i -го пика диссипативных потерь, обнаруживаемого на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T)$, будет наблюдаться на температурной зависимости частоты колебаний $\nu = f(T)$ свой дефект модуля сдвига $\Delta G_i(T)$.

Табл. 3. Теоретические и расчетные данные по результатам эксперимента для исследуемого образца ПЭВП

№ п/п	Процесс	$T, ^\circ\text{C}$		Диапазон изменения частоты, Гц		Дефект модуля ΔG
		от	до	от	до	
1	β -процесс	-147.97	-79.33	5.5122	3.7214	0.544
2	β_k -процесс	-32.33	102.46	3.62	1.1428	0.900

Если учесть, что модуль сдвига G всей исследуемой системы образуется за счет сложения модулей G_i всех n структурно-кинетических подсистем, образующих данную систему, т.е.

$$G = \sum_{i=1}^n G_i, \quad (9)$$

то температурная зависимость модуля сдвига всей системы будет определяться в виде:

$$G(T) = \sum_{i=1}^n G_i(T) \pm \sum_{i=1}^n \Delta G_i(T). \quad (10)$$

Дефект модуля сдвига может иметь положительное значение для диссипативных процессов релаксационной природы и отрицательное значение для диссипативных процессов нерелаксационной природы. Рассчитанные величины и знак дефектов модуля сдвига для β - и β_k -процессов приведены в табл. 3.

Расчет дефектов модуля ΔG для исследованного образца ПЭ показал, что β - и β_k -процессы имеют релаксационный механизм внутреннего трения.

**ПРИМЕР РАСЧЕТА $G = f(T)$
ДЛЯ ИССЛЕДУЕМОГО ПЭВП МАРКИ CRP 100
HOSTALEN**

Согласно паспортным данным, модуль упругости при растяжении E (23 °C) для данной марки равен 1100 мПа.

$$G_{\text{теор}} = \frac{E}{2(1+\mu)} = \frac{1100}{2(1+0.25)} = 440 \text{ мПа},$$

где μ — коэффициент Пуассона, $\mu = 0.08 \div 0.45 \approx 0.25$.

При $T = 23^\circ\text{C}$ $G_{\text{теор}} = 440$ мПа.

Таким образом, из пропорциональной зависимости следует:

$$\left. \begin{aligned} G_{\text{теор}} = 440 \text{ мПа} &\rightarrow 100\% \\ x &\rightarrow 1\% \end{aligned} \right\} x = \frac{440 \cdot 1}{100} = 4.4 \text{ мПа} / 1\%.$$

Снижение модуля упругости на $(2 \div 4) \approx 3\%$ означает его уменьшение на $4.4 \times 3 = 13.2$ мПа. То есть изменение температуры на 100 °C приводит к изменению модуля упругости для исследуемого образца на 13.2 мПа.

Изменение модуля на 1 °C — 0.132 мПа/1°.

Таким образом:

при 23 °C $\rightarrow G = 440$ мПа;

при $\{-150 \mid +23\}^\circ\text{C} = 173^\circ\text{C} \rightarrow$

$\rightarrow 173 \cdot 0.132 = 22.836$ мПа ≈ 23 мПа.

То есть: $G_{-150^\circ\text{C}} = G_{23^\circ\text{C}} + 23 = 440 + 23 = 463$ мПа.

При $\{150 - 23\}^\circ\text{C} = 127^\circ\text{C}$:

$$G_{+150^\circ\text{C}} = G_{23^\circ\text{C}} - 127 \cdot 0.132 = 440 - 16.764 \text{ мПа} = 423.236 \text{ мПа} \approx 423 \text{ мПа}.$$

Подставив в соотношение [2, (21)] экспериментальные данные по частоте из табл. 3, получим значения дефекта модуля сдвига для β - и β_k -процессов. Графически расчет представлен на рис. 3.

Рассмотрим β -процесс.

Дефект модуля для β -процесса, как было сказано выше, определяется по формуле:

$$\begin{aligned} \Delta G(T) = \Delta v &= \frac{v_0^2(T_0) - v_k^2(T_k)}{v_k^2(T_k)} = \\ &= \frac{5.5122^2 - 3.7214^2}{5.5122^2} = 0.544. \end{aligned}$$

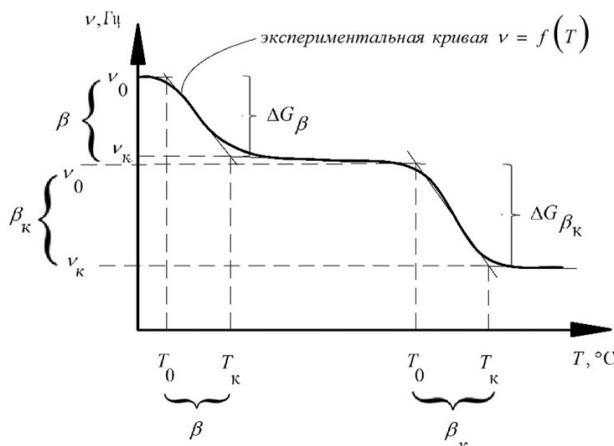


Рис. 3. Графическое изображение расчета дефекта модуля сдвига по экспериментальной кривой $\nu = f(T)$

При $T_0 = -147.97 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\nu_0 = 5.5122 \text{ Гц}$ модуль упругости $G_{\text{эксп}(-148 \text{ }^\circ\text{C})} = 462.7 \text{ МПа} \approx 463 \text{ МПа}$ (получено приблизительно при экстраполяции $G_{\text{теор}} = f(T)$ на рис. 2 (линия 1) к температуре $T = -147.97 \approx -148 \text{ }^\circ\text{C}$).

За интервал температур β -процесса $\Delta T = T_k - T_0 = -79.33 - (-147.97) = 68.64 \text{ }^\circ\text{C}$ частота приняла значение $\nu_{\kappa\beta} = 3.7214 \text{ Гц}$ (рис. 1). Дефект модуля сдвига для β -процесса равен $\Delta G_\beta = 0.544$ в относительных единицах. Для определения значения модуля G_β при $T = -79.33 \text{ }^\circ\text{C}$ следует учесть, что при $T = -147.97 \approx 148 \text{ }^\circ\text{C}$ значение модуля сдвига равно $G_{\text{эксп}(-148 \text{ }^\circ\text{C})} = 463 \text{ МПа}$.

При температуре окончания β -процесса $T = -79.33 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3) модуль G_β уменьшился на величину $\Delta G_\beta = 0.544$.

Для определения величины дефекта модуля сдвига ΔG_β в абсолютных единицах используем соотношение:

$$\left. \begin{aligned} G_{\text{эксп}(-148 \text{ }^\circ\text{C})} &= 1 \\ \Delta G_\beta &= 0.544 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta G_\beta = G_{\text{эксп}(-148 \text{ }^\circ\text{C})} \cdot 0.544 = 251.8 \text{ МПа}.$$

$$\Delta G_\beta \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} &= 0.544 \text{ в относительных единицах} \\ &\quad \text{от величины } G_{\text{эксп}(-148 \text{ }^\circ\text{C})}, \\ &= 251.8 \text{ МПа в абсолютных единицах} \\ &\quad \text{от величины } G_{\text{эксп}(-148 \text{ }^\circ\text{C})} = 463 \text{ МПа}. \end{aligned} \right.$$

Таким образом, в интервале температур проявления β -процесса от $-148 \text{ }^\circ\text{C}$ до $-79.3 \text{ }^\circ\text{C}$ величина модуля сдвига уменьшилась на $\Delta G_\beta = 251.8 \text{ МПа}$ и составила:

$$\begin{aligned} G_{\text{эксп}(-79 \text{ }^\circ\text{C})} &= G_{\text{эксп}(-148 \text{ }^\circ\text{C})} - \Delta G_\beta = \\ &= 463 \text{ МПа} - 251.8 \text{ МПа} \approx 211 \text{ МПа}. \end{aligned}$$

См. рис. 2.

Рассмотрим β_k -процесс.

Для β_k -процесса при температуре $T = -32.33 \text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3) модуль сдвига всей системы после окончания β -процесса будет равен приблизительно:

$$\begin{aligned} G_{\text{эксп}(-32 \text{ }^\circ\text{C})} &\approx G_{\text{эксп}(-79 \text{ }^\circ\text{C})} = G_{\text{эксп}(-148 \text{ }^\circ\text{C})} - \Delta G_\beta = \\ &= 463 \text{ МПа} - 251.8 \text{ МПа} \approx 211 \text{ МПа}. \end{aligned}$$

То есть изменение модуля сдвига всей системы теперь будет начинаться не с величины $G_{(-148 \text{ }^\circ\text{C})} = 463 \text{ МПа}$, а с величины $G_{\text{эксп}(-79 \text{ }^\circ\text{C})} = 211 \text{ МПа}$.

Таким образом, аналогично, как и для β -процесса, можно определить дефект модуля ΔG_{β_k} от величины $G_{\text{эксп}(-79 \text{ }^\circ\text{C})} = 211 \text{ МПа}$, т.е.:

$$\left. \begin{aligned} G_{\text{эксп}(-79 \text{ }^\circ\text{C})} &= 1 \\ \Delta G_{\beta_k} &= 0.900 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta G_{\beta_k} = G_{\text{эксп}(-79 \text{ }^\circ\text{C})} \cdot 0.900 = \\ = 211 \cdot 0.900 = 189.9 \approx 190 \text{ МПа}.$$

$$\Delta G_{\beta_k} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} &= 0.900 \text{ в относительных единицах} \\ &\quad \text{от величины } G_{\text{эксп}(-79 \text{ }^\circ\text{C})} = 211 \text{ МПа}, \\ &= 190 \text{ МПа в абсолютных единицах} \\ &\quad \text{от величины } G_{\text{эксп}(-79 \text{ }^\circ\text{C})} = 211 \text{ МПа}. \end{aligned} \right.$$

Таким образом, в интервале температур проявления β_k -процесса от $-32 \text{ }^\circ\text{C}$ до $+102 \text{ }^\circ\text{C}$ величина модуля сдвига уменьшилась на $\Delta G_{\beta_k} = 190 \text{ МПа}$ и составила:

$$G_{\text{эксп}(+102 \text{ }^\circ\text{C})} = G_{\text{эксп}(-79 \text{ }^\circ\text{C})} - \Delta G_{\beta_k} = 211 - 190 \approx 21 \text{ МПа}.$$

$$\begin{aligned} G_{\text{теор}(+102 \text{ }^\circ\text{C})} &\approx \\ &\approx G_{\text{эксп}(-148 \text{ }^\circ\text{C})} - (|-148| + 102) \text{ }^\circ\text{C} \cdot 0.132 = \\ &= 463 - 33 = 430 \text{ МПа}. \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{эксп}} = G_{\text{теор}} - \sum_{i=1}^2 \Delta G_i,$$

где $\sum_{i=1}^2 \Delta G_i$ — сумма всех дефектов модуля, т.е.

$$\sum_{i=1}^2 \Delta G_i = \Delta G_\beta + \Delta G_{\beta_k}.$$

В этом случае в интервале температур от $-147 \text{ }^\circ\text{C}$ до $+102 \text{ }^\circ\text{C}$ значение модуля сдвига уменьшилось на величину, равную:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{эксп}} &= G_{\text{теор(т.в.)}} - G_{\text{эксп(+102 }^{\circ}\text{C)}} = \\ &= G_{\text{теор(+102 }^{\circ}\text{C)}} - G_{\text{эксп(+102 }^{\circ}\text{C)}} \approx \\ &\approx 430 \text{ мПа} - 21 \text{ мПа} \approx 409 \text{ мПа}.\end{aligned}$$

Величина модуля сдвига $G_{\text{эксп(+102 }^{\circ}\text{C)}} \approx 21 \text{ мПа}$ будет соответствовать модулю высокой эластичности ПЭ.

ФАЗОВЫЙ И СМЕШАННЫЙ МЕХАНИЗМЫ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

Фазовый и смешанный механизмы внутреннего трения лучше рассматривать на примере сегнетоэлектрических кристаллических систем, обладающих возможностью при изменениях температуры изменять свою кристаллографическую структуру без смены агрегатного состояния, т.е. без перехода из твердого в жидкое состояние.

Такие преобразования связаны с атомными перестройками структуры кристаллической системы в области температуры Кюри T_k (фазовый переход II рода), что фиксируется на спектрах $\lambda = f(T)$ [15, 16] и температурных зависимостях $\nu = f(T)$ и позволяет отнести эти процессы к процессам, вызванным элементами структурно-кинетических подсистем в результате их неупругой реакции на незначительные по величине (порядка 10^{-10} – 10^{-14}) внешние деформирующие воздействия [15–18].

Теоретический анализ получаемых в этом случае экспериментальных результатов позволяет получить следующую информацию:

- качественно определить (по зависимости $\nu = f(T)$) механизм диссипативных потерь для того или иного процесса, вызывающего на спектре $\lambda = f(T)$ пик потерь;

- различия в атомных механизмах перестройки структуры;

- о подвижности различных структурных дефектов в кристаллической решетке, где каждый тип структурного дефекта определяется как совокупность подобных элементов одной структурно-кинетической подсистемы;

- о процессах взаимодействия элементов одних структурно-кинетических подсистем с элементами других структурно-кинетических подсистем, например доменных границ и дислокаций в кристаллической структуре исследуемой системы;

- о степени влияния всех выявляемых на спектрах $\lambda = f(T)$ и зависимостях $\nu = f(T)$ диссипативных процессов на физико-механические и физико-химические характеристики кристаллической системы в целом.

В данной части статьи будут рассмотрены только те диссипативные процессы, которые имеют фазовый или смешанный механизм внутреннего трения, т.к. гистерезисный и релаксационный механизмы были рассмотрены выше для других систем.

На зависимостях $Q^{-1} = f(T)$ и $f^2 = f(T)$ для титаната бария [1, рис. 3] четко прослеживается связь между интенсивностью диссипативных потерь, температурой пиков диссипативных потерь, аномальным поведением частоты и структурными изменениями в данной кристаллической системе [15].

Все пики диссипативных потерь на спектре $Q^{-1} = f(T)$ и аномальности изменения температурной зависимости частоты $f^2 = f(T)$ свободного затухающего колебательного процесса, возбужденного в кристаллической системе $BaTiO_3$, наблюдаются в области температур структурных фазовых переходов в твердом агрегатном состоянии данной системы в целом.

Эти фазовые структурные преобразования наблюдаются в следующих температурных интервалах:

- 1) интервал от -150 °C до -75 °C — структурный переход из ромбоэдрической фазы ($3m$) в ромбическую фазу ($mm2$), т.е. ($3m \Leftrightarrow mm2$);

- 2) интервал от -75 °C до $+25$ °C — структурный переход из ромбической ($mm2$) в тетраэдрическую фазу ($4mm$), т.е. ($mm2 \Leftrightarrow 4mm$);

- 3) интервал от $+25$ °C до $+125$ °C — структурный переход из тетраэдрической ($4mm$) в тетрагональную ($m3m$) фазу, т.е. ($4mm \Leftrightarrow m3m$).

При этом следует отметить характерную особенность изменения частоты на зависимости $f^2 = f(T)$, которая заключается в том, что модуль G увеличивается на восходящей ветви пика диссипативных потерь структурного фазового перехода, а на нисходящей температурной ветви пика диссипативных потерь $T > T_{i_{\text{max}}}$ значение модуля G уменьшается [1, рис. 3].

Такое поведение температурной зависимости частоты (модуля) существенно отличается от зависимости $f^2 = f(T)$ или $G = f(T)$ для диссипативных процессов релаксационной природы внутреннего трения [1, рис. 3].

На спектре $Q^{-1} = f(T)$ и $\Delta f = \frac{f^2}{f_0^2} = f(T)$ для стеклообразующих низкомолекулярных систем $xNa_2O \cdot 25B_2O_3 \cdot (75-x)SiO_2$ [1, рис. П4] отчетливо фиксируются все структурные изменения в зависимости от соотношения компонентов, образующих эту некристаллическую систему, однако

механизм внутреннего трения обнаруживаемых пиков диссипативных потерь остается релаксационным, частота (модуль сдвига) при повышении температуры монотонно снижается для обеих температурных ветвей пика потерь на спектре.

Таким образом, одним из основных отличий фазового механизма внутреннего трения от релаксационного механизма внутреннего трения является различие в температурных зависимостях частоты свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемых системах, наблюдаемых в тех интервалах температур, в которых на спектре $Q^{-1} = f(T)$ проявляются пики диссипативных потерь:

- 1) фазовый механизм диссипативных потерь связан с экстремальным изменением частоты;
- 2) релаксационный механизм диссипативных потерь связан с монотонным изменением частоты.

Следует отметить тот экспериментальный факт, что фазовый переход, проявляющийся на спектре $Q^{-1} = f(T)$ и зависимостях $\nu = f(T)$, может быть как фазовым переходом I рода, так и фазовым переходом II-го рода.

В этом случае для определения природы фазового перехода в режиме свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в образце исследуемой кристаллической структуры, требуется проведение эксперимента при двух различных условиях:

- 1) экспериментальное определение зависимостей $Q^{-1} = f(T)$ и $\nu = f(T)$ при постоянной скорости нагрева образца, т.е. $\dot{T} = \text{const}$;
- 2) экспериментальное определение зависимостей $Q^{-1} = f(T)$ и $\nu = f(T)$ в изотермических режимах при различных температурах, т.е. $T_i = \text{const}$.

При проведении экспериментов в условиях $\dot{T} = \text{const}$ система будет все время находиться в неравновесном термодинамическом состоянии, и фазовый переход (если он есть) будет наблюдаться не при одной постоянной температуре T_ϕ , а в некотором интервале температур ΔT_ϕ .

При проведении экспериментов в условиях $T_i = \text{const}$ система при каждой температуре T_i будет находиться в термодинамически равновесном состоянии.

И в этом, и в другом случае на спектре $Q^{-1} = f(T)$ будет наблюдаться пик диссипативных потерь, независимо от природы фазового перехода.

Трактовка природы фазового перехода может быть дана как в рамках модельных представлений аномальных изменений диссипативных процессов

Ландау – Халатникова [16] (релаксационный механизм), так и в рамках взаимодействия энергии деформационного затухающего колебательного процесса с тепловыми флуктуациями какого-либо обобщенного параметра перехода структуры системы из неравновесного в равновесное состояние [19] (флуктуационный термодинамический механизм).

Определение рода фазового перехода по спектру $Q^{-1} = f(T)$ заключается в следующем. Проводится исследование влияния скорости изменения температуры $\dot{T} = \text{const}$:

- на температурное положение $T_{Q^{-1}_{\max}}$ максимума пика диссипативных потерь, т.е. Q^{-1}_{\max} ;
- на интенсивность пика Q^{-1}_{\max} ;
- на форму пика диссипативных потерь.

Для фазового перехода I рода характерны следующие особенности, выявляемые по спектрам $Q^{-1} = f(T)$:

- интенсивность пика диссипативных потерь Q^{-1}_{\max} в окрестности температуры фазового перехода T_ϕ линейно зависит от скорости изменения \dot{T} при постоянной частоте колебательного процесса $\nu = \text{const}$, т.е.

$$Q^{-1}_{\max} = f(\dot{T})_\nu; \quad (11)$$

- интенсивность пика диссипативных потерь Q^{-1}_{\max} в окрестности температур T_ϕ обратно пропорциональна частоте ν колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемых керамических кристаллических системах при постоянном значении \dot{T} , т.е.

$$Q^{-1}_{\max} = f\left(\frac{1}{\nu}\right)_{\dot{T}}; \quad (12)$$

- интенсивность пика диссипативных потерь Q^{-1}_{\max} в окрестности температур T_ϕ при $T = \text{const}$ (изотермическом режиме) уменьшается с течением времени изотермической выдержки исследуемой кристаллической структуры образца, т.е.

$$Q^{-1}_{\max} = f(t)_T \Rightarrow Q^{-1}_{\max} \rightarrow 0 \text{ при } (t)_T \rightarrow 0; \quad (13)$$

- внутреннее трение в виде пика диссипативных потерь на спектре $Q^{-1} = f(T)$ непосредственно связано с кинетикой превращения системы из одного фазового состояния в другое.

Механизм внутреннего трения для пика диссипативных потерь при фазовом переходе I рода

проявляется на спектре $Q^{-1} = f(T)$ в определенном интервале температур ΔT_{ϕ} , что отвечает представлениям о "размытых фазовых переходах" и флуктуационном характере зарождения новой кристаллической фазы в структуре исследуемой системы в результате возникновения зародышей закритического размера и их последующего роста [15].

Для фазового перехода II рода не наблюдается зависимостей (11–13).

Следует отметить, что пик диссипативных потерь, наблюдаемый на спектре $Q^{-1} = f(T)$, имеющий фазовый механизм внутреннего трения и связанный с кинетикой структурных преобразований в объеме исследуемых кристаллических систем вблизи температуры Кюри T_K (фазовый переход I рода в сегнетоэлектриках), расположен в некотором температурном интервале ΔT_{ϕ} .

Таким образом, фазовые переходы I рода, проявляемые на спектре, являются не точечными (процесс происходит только при одной постоянной температуре), а размытыми фазовыми переходами I рода, имеющими термофлуктуационный характер зарождения новой фазы системы в старой кристаллической фазе.

Теория точечных фазовых переходов I рода основывается только на феноменологических термодинамических положениях без рассмотрения атомно-молекулярного строения исследуемых систем — абстрактная, идеальная, бездефектная система.

В данном случае устойчивость существования данной фазы определяется одной точкой, которая соответствует определенной совокупности переменных параметров системы без учета различного вида флуктуационных процессов в данной системе.

Наличие температурного интервала ΔT_{ϕ} для реальных систем свидетельствует о наличии некоего параметра, характеризующего определенные отклонения в термодинамической устойчивости самих атомно-молекулярных образований в объеме кристаллической фазы.

Этот параметр в теории фазовых превращений называется параметром упорядочения ξ , а в теории внутреннего трения для релаксационных процессов — релаксационной микронеоднородностью перехода.

Для этих пиков диссипативных потерь фазовых процессов, в которых параметр упорядочения изменяется постепенно при изменениях температуры, введено понятие размытого фазового перехода I рода.

Параметр упорядочения ξ при $T = T_K$ равен нулю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие переходных процессов от неравновесного к равновесному состоянию неконсервативной системы, определяемых данным методом внутреннего трения в режиме свободно затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в образцах исследуемых систем, приводит к термодинамической необратимости данного процесса и, как следствие этого, диссипации в исследуемой системе части энергии внешнего силового воздействия.

Диссипация энергии может быть обусловлена процессами следующих видов.

1. Необратимыми процессами теплопроводности, возникающими при различных температурах в различных частях системы.

2. Термодинамическими процессами при деформационных смещениях одних структурных элементов (или областей структуры) системы относительно других без конфигурационных структурных изменений.

3. Термодинамическими процессами при деформационных смещениях одних структурных элементов (или областей структуры) системы относительно других с конфигурационными структурными изменениями.

4. Процессы внутреннего трения, вызванные дефектами структуры:

- а — точечные дефекты;
- б — диффузия одиночных вакансий;
- в — переориентировка бивакансий;
- г — эффекты, обусловленные атомами внедрения;
- д — эффекты, обусловленные атомами замещения;
- е — параупругая релаксация;
- ж — дислокации;
- з — колебательное движение дислокаций;
- и — скольжение дислокаций;
- к — возврат внутреннего трения;
- л — переползание дислокаций;
- м — поверхности раздела.

5. Внутреннее трение при фазовых превращениях:

- а — аллотропическое превращение и распад пересыщенных твердых растворов;
- б — упорядочение расплавов;
- в — превращение ферромагнетика и антиферромагнетика в парамагнетик;
- г — превращение сегнетоэлектриков в обычный диэлектрик;
- д — превращение проводника в сверхпроводник.

6. Внутреннее трение, обусловленное электронными и ионными процессами:

- а– потери, связанные с фононами и электронами;
- б– магнитоакустический резонанс;
- в– ферромагнетики и антиферромагнетики;
- г– магнитные потери;
- д– сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики.

На базе экспериментальных данных (спектров внутреннего трения и температурных зависимостей частоты свободного затухающего колебательного процесса, возбуждаемого в образцах исследуемых систем различной химической природы, строения и структуры) представлена возможность расчетов различных физико-механических и физико-химических характеристик исследуемой системы, таких как:

- экстенсивные (энтропийные) и интенсивные (энтальпия, энергия Гиббса) параметры диссипативных процессов;
- температурно-частотные зависимости термодинамических параметров и функций;
- непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$ как для каждого локального диссипативного процесса $h(\tau)_i$, так и для всей системы в целом

$$H(\tau) = \sum_{i=1}^n h(\omega)_i ;$$

- температурно-частотные зависимости непрерывных спектров времен релаксации;
- различные коэффициенты, характеризующие температурно-частотную ширину спектров времен релаксации при использовании положений теории неупругости Больцмана – Вольтерра;
- дискретный спектр времен релаксации $D(\tau_{i \max})$ исследуемой системы;
- температурно-частотные зависимости дискретного спектра времен релаксации $D(\tau_{i \max}) = f(T, K)_\omega$ и $D(\tau_{i \max}) = f(\omega)_{T, K}$;
- локальные диссипативные r_i и локальные упругие k_i коэффициенты каждого из обнаруженных на спектре внутреннего трения диссипативного процесса;
- температурно-частотные зависимости локальных диссипативных и локальных упругих характеристик $r_i = f(T, K)_\omega$, $r_i = f(\omega)_{T, K}$, $k_i = f(T, K)_\omega$, $k_i = f(\omega)_{T, K}$ — механизмы внутреннего трения;
- дефекты модуля сдвига для каждого из обнаруженных на спектре внутреннего трения и температурной зависимости частоты свободного затухающего колебательного процесса, возбуж-

денного в образце исследуемой системы, диссипативного процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломовской В.А., Чугунов Ю.В., Шатохина С.А. Методика исследования внутреннего трения в режиме свободно затухающего колебательного процесса (часть 1) // Научное приборостроение. 2023. Т. 33, № 4. С. 60–71.
URL: <http://iairas.ru/mag/2023/full4/Art6.pdf>
2. Ломовской В.А., Чугунов Ю.В., Шатохина С.А. Методика исследования внутреннего трения в режиме свободно затухающего колебательного процесса. Ч. 2. Теоретический анализ экспериментальных результатов // Научное приборостроение. 2024. Т. 34, № 1. С. 3–18.
URL: <http://iairas.ru/mag/2024/full1/Art1.pdf>
3. Бурая И.В. Основы технологии нефтехимического синтеза: учеб.-метод. комплекс для студентов специальности 1-48 01 03 "Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов". Ново-волоцк: ПГУ, 2013. 184 с.
4. Schultz J.M. Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers // Polym Eng Sci. 1984. Vol. 24, no. 10. P. 770–785. DOI: 10.1002/pen.760241007
5. Khanna Ya.P., Turi E.A., Taylor T.J., Vickroy V.V., Abbott R.F. Dynamic mechanical relaxations in polyethylene // Macromolecules. 1985. Vol. 18, no. 6. P. 1302–1309. DOI: 10.1021/ma00148a045
6. Lomovskoy V.A., Shatokhina S.A., Chalykh A.E., Matveev V.V. Spectra of Internal Friction in Polyethylene // Polymers (Basel). 2022. Vol. 14, no. 4. Id. 675. DOI: 10.3390/polym14040675
7. Бартнев Г.М., Шут Н.И., Касперский А.В. Релаксационные переходы в полиэтилене по данным структурной и механической релаксации // Высокомолекулярные соединения (Б). 1988. Т. 30, № 5. С. 328–332.
URL: http://polymsci.ru/static/Archive/1988/VMS_1988_T30ks_5/VMS_1988_T30ks_5_328-332.pdf
8. Переходы и релаксационные явления в полимерах / под ред. Р. Бойер. М.: Мир, 1968. 380 с.
9. Slutsker A.I., Polikarpov Yu.I., Vasil'eva K.V. On the determination of the energy of activation of relaxation transitions in polymers by differential scanning calorimetry // Technical Physics. 2002. Vol. 47, no. 7. P. 880–885. DOI: 10.1134/1.1495052
10. Марихин В.А., Берштейн В.А., Егоров В.М., Мясникова Л.П. Термодинамические характеристики ламелей и их поверхности в блочном полиэтилене по данным дифференциальной сканирующей калориметрии // Высокомолекулярные соединения (А). 1986. Т. 28, № 9. С. 1983–1989. URL: http://polymsci.ru/static/Archive/1986/VMS_1986_T28_9/VMS_1986_T28_9_1983-1990.pdf

11. *Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М.* Релаксационные переходы в полиэтилене // Высокомолекулярные соединения (А). 1981. Т. 23, № 9. С. 2003–2011. URL: http://polymsci.ru/static/Archive/1981/VMS_1981_T23_9/VMS_1981_T23_9_2003-2012.pdf
12. *Landau L.D., Lifshits E.M.* Course of Theoretical Physics, Vol. 7: Theory of Elasticity. Pergamon Press, Oxford, UK, 1989. 187 p.
13. *Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu.* Relaxation Behavior of a Styrene–Acryl Latex Polymer in the Freezing–Thawing Regime // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. Vol. 54, no. 1. P. 85–91. DOI: 10.1134/S2070205118010021
14. Физическая энциклопедия / ред. А.М. Прохоров. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992.
15. *Гриднев С.А.* Механизмы внутреннего трения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках. Воронеж, 1983. 360 p.
16. *Ландау Л.Д., Халатников И.М.* Об аномальном поглощении звена вблизи точек фазового перехода второго рода // Докл. АН СССР. Физика. 1954. Т. 96. С. 469–473.
17. *Постников В.С.* Внутреннее трение в металлах. М.: Metallurgia, 1969. 330 с.
18. *Криштал М.А., Головин С.А.* Внутреннее трение и структура металлов. М.: Metallurgia, 1976. 376 с.
19. *Леванюк А.П.* К феноменологической теории поглощения звука вблизи точек фазовых переходов второго рода // ЖЭТФ. 1965. Т. 49, № 4. С. 1304–1312.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Контакты: *Шатохина Светлана Александровна*, svetlanka.mazurina@mail.ru

Материал поступил в редакцию 10.10.2023

METHODOLOGY FOR THE STUDY OF INTERNAL FRICTION IN THE MODE OF FREE DAMPED OSCILLATORY PROCESS. PART 3. INTERNAL FRICTION MECHANISMS

V. A. Lomovskoy, Y. V. Chugunov, S. A. Shatokhina

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russia

The technique of studying internal friction spectra and temperature dependences of the frequency of free damped oscillatory processes excited in samples of materials of different chemical natures, compositions and structures is considered. The generalized Maxwell model representations provide evidence for the occurrence of local peaks of dissipative losses in temperature intervals. These peaks are caused by the mobility of various structural-kinetic subsystems' elements, which together make up the entire system under study. Within a broad temperature range of research, theoretical analysis and estimates of physical-chemical and physical-mechanical features are provided for every dissipative loss peak seen on the spectrum.

Keywords: internal friction spectra, dissipative loss mechanisms, shear modulus defect, free damped oscillations, phenomenological models

REFERENCES

1. Lomovskoy V.A., Chugunov Y.V., Shatokhina S.A. [Methodology for the study of internal friction in the mode of free damped oscillatory process (part 1)]. *Nauchnoe Priboostroenie* [Scientific Instrumentation], 2023, vol. 33, no. 4, pp. 60–71. (In Russ.). URL: <http://iairas.ru/mag/2023/full4/Art6.pdf>
2. Lomovskoy V.A., Chugunov Y.V., Shatokhina S.A. [Methodology for the study of internal friction in the mode of free damped oscillatory process. Part 2. Theoretical analysis of experimental results]. *Nauchnoe Priboostroenie* [Sci-

- tific Instrumentation], 2024, vol. 34, no. 1, pp. 3–18. URL: <http://iairas.ru/mag/2024/full1/Art1.pdf> (In Russ.).
3. Buraya I.V. *Osnovy tekhnologii neftekhimicheskogo sinteza: ucheb.-metod. kompleks dlya studentov spetsial'nosti I-48 01 03 "Khimicheskaya tekhnologiya prirodnykh ehnergonositelei i uglerodnykh materialov"* [Fundamentals of petrochemical synthesis technology: educational-methodical complex for students of specialty 1-48 01 03 "Chemical technology of natural energy carriers and carbon materials"]. Novopolotsk: PGU Publ., 2013. 184 p. (In Russ.).
 4. Schultz J.M. Microstructural aspects of failure in semi-crystalline polymers. *Polym Eng Sci.*, 1984, vol. 24, no. 10, pp. 770–785. DOI: 10.1002/pen.760241007
 5. Khanna Ya.P., Turi E.A., Taylor T.J., Vickroy V.V., Abbott R.F. Dynamic mechanical relaxations in polyethylene. *Macromolecules*, 1985, vol. 18, no. 6, pp. 1302–1309. DOI: 10.1021/ma00148a045
 6. Lomovskoy V.A., Shatokhina S.A., Chalykh A.E., Matveev V.V. Spectra of Internal Friction in Polyethylene. *Polymers (Basel)*, 2022, vol. 14, no. 4, Id. 675. DOI: 10.3390/polym14040675
 7. Bartenev G.M., Shut N.I., Kasperskii A.V. [Relaxation transitions in polyethylene from structural and mechanical relaxation data]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya (B)* [High-molecular compounds (B)], 1988, vol. 30, no. 5, pp. 328–332. URL: http://polymsci.ru/static/Archive/1988/VMS_1988_T30ks_5/VMS_1988_T30ks_5_328-332.pdf
 8. Boier R., ed. *Perekhody i relaksatsionnye yavleniya v polimerakh* [Transitions and relaxation phenomena in polymers]. Moscow, Mir Publ., 1968. 380 p. (In Russ.).
 9. Slutsker A.I., Polikarpov Yu.I., Vasil'eva K.V. On the determination of the energy of activation of relaxation transitions in polymers by differential scanning calorimetry. *Technical Physics*, 2002, vol. 47, no. 7, pp. 880–885. DOI: 10.1134/1.1495052
 10. Marichin V.A., Bershtein V.A., Yegorov V.M., Myasnikov L.P. [Thermodynamic characteristics of lamellas and their surface in bulk polyethylene from the data of differential scanning calorimetry]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya (A)* [High-molecular-weight compounds (A)], 1986, vol. 28, no. 9, pp. 1983–1989. URL: http://polymsci.ru/static/Archive/1986/VMS_1986_T28_9/VMS_1986_T28_9_1983-1990.pdf
 11. Bartenev G.M., Aliguliev G.M., Khiteeva D.M. [Relaxational transitions in polyethylene]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya (A)* [High-molecular-weight compounds (A)], 1981, vol. 23, no. 9, pp. 2003–2011. URL: http://polymsci.ru/static/Archive/1981/VMS_1981_T23_9/VMS_1981_T23_9_2003-2012.pdf
 12. Landau L.D., Lifshits E.M. *Course of Theoretical Physics, Vol. 7: Theory of Elasticity*. Pergamon Press, Oxford, UK, 1989. 187 p.
 13. Aslamazova T.R., Zolotarevskii V.I., Lomovskaya N.Yu., Lomovskoi V.A., Kotenev V.A., Tsvadze A.Yu. Relaxation Behavior of a Styrene–Acryl Latex Polymer in the Freezing–Thawing Regime. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 85–91. DOI: 10.1134/S2070205118010021
 14. Prokhorov A.M., ed. *Fizicheskaya ehntsiklopediya* [Physics Encyclopedia]. Moscow, Bol'shaya Rossiiskaya ehntsiklopediya Publ., 1992. (In Russ.).
 15. Gridnev S.A. *Mekhanizmy vnutrennego treniya v segnetoehlektrikakh i segnetoehlastikakh* [Mechanisms of internal friction in segnetoelectrics and segnetoelastics]. Voronezh, 1983. 360 p. (In Russ.).
 16. Landau L.D., Khalatnikov I.M. [On anomalous absorption of a link near the points of phase transition of the second kind]. *Doklady AN SSSR. Fizika* [Reports of the USSR Academy of Sciences. Physics], 1954, vol. 96, pp. 469–473. (In Russ.).
 17. Postnikov V.S. *Vnutrennee trenie v metallakh* [Internal friction in metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 330 p. (In Russ.).
 18. Krishtal M.A., Golovin S.A. *Vnutrennee trenie i struktura metallov* [Internal friction and structure of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 376 p. (In Russ.).
 19. Levanyuk A.P. [Toward a phenomenological theory of sound absorption near the points of phase transitions of the second kind]. *ZhEhTF* [Journal of Experimental and Theoretical Physics], 1965, vol. 49, no. 4, pp. 1304–1312. (In Russ.).

Contacts: Shatokhina Svetlana Aleksandrovna,
svetlanka.mazurina@mail.ru

Article received by the editorial office on 10.10.2023

INTRODUCTION

As noted in the first [1] and second [2] parts of this article, peaks of dissipative losses $\lambda_{i_{\max}}$ are superimposed on the background of dissipative losses in the spectrum $\lambda = f(T)$ in different temperature regions of this spectrum [1, Fig. 2, a], and their manifestation is associated with the mobility of elements of various structural-kinetic subsystems.

Dissipative loss peaks detected in the spectrum $\lambda = f(T)$ can have different intensities $\lambda_{i_{\max}} \neq \lambda_{II_{\max}} \neq \lambda_{III_{\max}}$, different structural-kinetic origins and different mechanisms of internal friction:

- relaxation;
- phase;
- mixed (hysteresis-relaxation).

RELAXATION MECHANISM OF INTERNAL FRICTION

The relaxation mechanism of internal friction is considered on the example of polyethylene (PE) brand CRP 100 Hostalen, the granules of which are obtained using the Hostalen process — suspension polymerization in stirred reactors [3].

Suspension polymerization of Hostalen is carried out in two reactors operating in parallel or in series. The transition from one reactor to a cascade made it possible to produce high-quality single- and bimodal polyethylene with any molecular weight distribution using the same catalyst. Polymerization is carried out in a solvent, for example, n-hexane, using a highly active Ziegler catalyst. At the end of the process, there is no need to deactivate the catalyst and remove it from the polymer because the concentration of residual catalyst in the polymer is very low. To obtain a unimodal product, catalyst, solvent, monomer, and hydrogen are introduced into reactors 1, 2, where polymerization occurs. To obtain bimodal grades, the catalyst is introduced only into reactor 1; the second stage of polymerization occurs under conditions different from the conditions of the first reactor. Ethylene, butane, and an additional amount of solvent are introduced into reactor 2. The process conditions are continuously adjusted, which ensures the production of very high quality polyethylene [3] (see Tab. 1).

Tab. 1. Basic physical and chemical characteristics of PE CRP 100 Hostalen, according to manufacturers' passports and technical specifications requirements

Fig. 1 shows the obtained spectrum of internal friction $\lambda = f(T)$ and the temperature dependence of the

frequency $\nu = f(T)$ of free damped torsional vibrations excited in the sample under study in the temperature range from $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Fig. 1. Internal friction spectrum $\lambda = f(T)$ — (a), and temperature dependence of frequency $\nu = f(T)$ — (б) for HDPE CRP 100 Hostalen

The heating rate of the test sample in the thermal cryochamber of the device was $2^{\circ}/\text{min}$.

The spectrum $\lambda = f(T)$ shows two temperature regions of the most intense local dissipative processes (β and β_k). The temperature ranges of manifestation of these processes partially coincide with the data published earlier [4–11]. In addition, two temperature regions with a very weak intensity of local dissipative processes were identified on spectra $\lambda = f(T)$ and temperature dependences of the frequency $\nu = f(T)$ of a free damped oscillatory process. We assume that these are α — a dissipative process, almost completely absorbed by the superposition of the low-temperature branch of β_k -process, and the μ -process observed in the temperature range $\approx -70^{\circ}\text{C}$.

Simultaneously with the measurement of the logarithmic decrement λ of the damping oscillatory process, the temperature dependence of the frequency of the oscillatory process excited in the studied PE sample was also studied (Fig. 1, б). Temperature dependences of the frequency $\nu = f(T)$ of free damped torsional vibrations excited in the studied PE sample indicate temperature regions of anomalous frequency changes in intervals in which peaks of dissipative losses are observed in the spectra $\lambda = f(T)$.

For β - and β_k -dissipative processes on the spectrum $\lambda = f(T)$ in the corresponding temperature intervals on the temperature dependence of the frequency $\nu = f(T)$ of the oscillatory process, a local in terms of temperature and a relatively sharp decrease in the frequency ν of the oscillatory process (Fig. 1, б) is observed.

The calculation of physico-mechanical and physico-chemical characteristics for β - and β_k -processes of dissipative losses was carried out using the previously given formulas, according to which it follows from the relationship [2, (5)] that the current temperature change λ_i reaches its maximum at the peak of losses ($\lambda_i = \lambda_{\beta_k \max}$) when the condition is met:

$$\omega\tau_i = 1, \quad (1)$$

where the relaxation time τ_i is a function of temperature T_i , i.e. relation [2, (6)]:

$$\tau_i = \tau_0 \exp \frac{U_{\beta_{k \max}}}{RT_i}, \quad (2)$$

where $U_{\beta_{k \max}}$ is the activation energy of the dissipative process; $\tau_0 \approx 1.6 \cdot 10^{-13}$ s is the theoretical value of the pre-exponential coefficient characterizing the oscillatory process of a relaxing particle at the bottom of the potential well. The frequency of the oscillatory process ν (determined experimentally from the dependence $\nu = f(T)$) is related to the circular frequency ω by the relation $\omega = 2\pi\nu$. This makes it possible to determine the relaxation time $\tau = \tau_{\max}$ at the peak of local dissipative losses λ_{\max} from the corresponding frequency value $\nu = \nu_{\max}$ on the temperature dependence $\nu = f(T)$ using a relationship:

$$\begin{aligned} \omega_{\max} \tau_{\max} = 2\pi \nu_{\max} \tau_{\max} = 2\pi \nu_{(T=T_{\max})} \tau_{(T=T_{\max})} = 1 \Rightarrow \\ \Rightarrow \tau_{(T=T_{\max})} = \frac{1}{2\pi \nu_{(T=T_{\max})}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Based on the experimental data and the relationship (3), we obtain:

$$\tau_{\beta} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 4.35} = 0.037 \text{ s}; \quad \tau_{\beta_k} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot 1.94} = 0.082 \text{ s}.$$

The activation energy of this process is determined from the Arrhenius dependence of the relaxation time τ on temperature (relation (2)) taking into account (3):

$$\begin{aligned} U_{\beta_{\max}} &= RT_{\beta_{\max}} \ln \frac{\tau_{\beta_{\max}}}{\tau_0} = \\ &= 8.314 \cdot 167 \cdot \ln \frac{0.037}{1.6 \cdot 10^{-13}} = \\ &= 36330.93 \text{ J/mol} \approx 36.4 \text{ kJ/mol}. \end{aligned} \quad (4)$$

(In (4) the temperature is given in °K).

The obtained physicochemical and physicochemical characteristics for β - and β_k -processes of dissipative losses are presented in Tab. 2.

Tab. 2. Basic physical-mechanical and physicochemical characteristics for β - and β_k -processes of dissipative losses

In order to determine the mechanism of internal friction for each dissipative process detected in the spectrum of internal friction $\lambda = f(T)$ (Fig. 1, a), it is necessary to calculate the defect in the shear modulus, which is carried out on the basis of the experimentally obtained temperature dependence of the frequency of the oscillatory process excited in the studied PE samples. Each local dissipative process observed on the spectrum $\lambda = f(T)$ is characterized by its temperature range, size, and sign of a modulus defect ΔG_i . The magnitude of the modulus defect ΔG_i is determined from a relationship between the change in the frequency of the oscillatory process excited in the sample under study and the change in the shear modulus of the material of this sample [12]. Considering that the sample under study is an integral part of the oscillatory system in the device used, the torsional vibrations excited in the polymer under study can be considered as modes of natural vibrations, where only the first mode is taken for a damping process [13]. In this case, the relationship between the dynamic shear modulus G and the frequency ν of the oscillatory process is defined as:

$$\nu = \frac{1}{4} \left[\frac{G \cdot I_a}{(I_s + 2I)l} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

where G is a shear modulus of the material of the sample under study; I_a is a polar moment of inertia of the cross section relative to the longitudinal (polar) axis of the sample under study; I_s is a polar moment of the sample; I is a polar moment of inertia of the additional pole pieces of the torsional vibration excitation system, the axis of which coincides with the longitudinal axis of the sample; l is a length of the sample under study. If, as a first approximation, temperature changes in the moments of inertia of the oscillatory system of the device can be neglected, then relation (5) can be presented as:

$$G \approx k_1 \nu^2. \quad (6)$$

However, it was experimentally established that the shear modulus G is a function of temperature, i.e. $G = f(T) \equiv G(T)$. The theoretical dependence $G = f(T)$ with an increase in temperature for every 100 degrees corresponds to a linear decrease in the modulus G by 2÷4% [14] (Fig. 2, dashed line).

Fig. 2. Temperature dependence of the shear modulus of PE.

1 — theoretical dependence, dashed line; 2 — curve calculated taking into account modulus defects for β - and β_k -relaxation processes for HDPE CRP 100 Hostalen

In this case, the frequency ν of the oscillatory process will also depend on temperature $\nu = f(T) \equiv \nu(T)$ and will change proportionally to the temperature change in shear modulus $G(T)$:

$$G(T)k_2 \equiv \nu^2(T)k_1, \quad (7)$$

where k_1 and k_2 are constant coefficients.

Since k_1, k_2 are constants, relation (7) can be presented in dimensionless form:

$$\frac{G_i(T_i)k_2}{G_0(T_0)k_2} = \frac{\nu_i^2(T_i)k_1}{\nu_0^2(T_0)k_1} \Rightarrow \Delta G(T) \approx \Delta \nu^2(T), \quad (8)$$

where $G_i(T_i)$ and $\nu_i^2(T_i)$ are the current temperature values T_i of the shear modulus G_i and squared frequency ν_i^2 ; $G_0(T_0)$ and $\nu_0^2(T_0)$ are the initial values of the shear modulus G_0 and the square of the frequency ν_0^2 at the selected temperature/ T_0 .

Thus, the temperature change in the frequency $\nu(T)$ of the oscillatory process excited in the system under study makes it possible to determine the temperature change in the shear modulus $G(T)$ of the material from which the sample under study is made. However, experimental data from the study of the dependence $\nu = f(T)$ show that certain temperature intervals, in which local dissipative processes are observed in the internal friction spectra $\lambda = f(T)$ in the form of loss peaks, are subject to an anomalous change in the temperature dependence of frequency ν , and, consequently, the shear modulus G , caused by significant deviations from the proportional theoretical temperature dependence $G = f(T)$ or $\nu = f(T)$. To describe this anomaly, the concept of a shift modulus defect or a frequency defect is introduced. The modulus defect is defined as a dimensionless quantity in the form of the relation [2, (21)], presented earlier:

$$\Delta G(T) = \frac{G_0(T_0) - G_i(T_i)}{G_0(T_0)} = \frac{\nu_0^2(T_0) - \nu_i^2(T_i)}{\nu_0^2(T_0)}.$$

Based on the experimental data and this expression, we obtain:

$$\Delta G_\beta = \frac{5.51^2 - 3.72^2}{5.51^2} = 0.544;$$

$$\Delta G_{\beta_k} = \frac{3.62^2 - 1.14^2}{3.62^2} = 0.900.$$

Each local dissipative process detected on the spectrum of internal friction $\lambda = f(T)$ in various temperature ranges corresponds to a certain anomaly in the temperature dependence of the oscillation frequency $\nu = f(T)$, and, consequently, the shear modulus $G = f(T)$. This leads to the local temperature region inelasticity of the system under study. In the general case, its own shear modulus defect $\Delta G_i(T)$ will be observed on the temperature dependence of the oscillation frequency $\nu = f(T)$ for each i -th peak of dissipative losses detected in the spectrum of internal friction $\lambda = f(T)$.

If we take into account that the shear modulus G of the entire system under study is formed by summing the modulus G_i of all structural-kinetic subsystems that form this system

$$G_i = \sum_{i=1}^n G_i, \quad (9)$$

then the temperature dependence of the shear modulus of the entire system will be determined:

$$G(T) = \sum_{i=1}^n G_i(T) \pm \sum_{i=1}^n \Delta G_i(T). \quad (10)$$

The shear modulus defect can have a positive value for dissipative processes of a relaxation nature and a negative value for dissipative processes of a non-relaxation nature. The calculated values and sign of shear modulus defects for β - and β_k -processes are given in Tab. 3.

The calculation of modulus defects ΔG for the studied PE sample showed that β - and β_k -processes have a relaxation mechanism of internal friction.

Tab. 3. Theoretical and calculated data based on the experimental results for the studied HDPE sample

EXAMPLE OF CALCULATION OF $G = f(T)$ FOR STUDIED HDPE CRP 100 HOSTALEN

According to the passport data, the elastic modulus in tension E (23 °C) for this brand is 1100 mPa.

$$G_{\text{теор}} = \frac{E}{2(1+\mu)} = \frac{1100}{2(1+0.25)} = 440 \text{ mPa},$$

where μ is Poisson's ratio, $\mu = 0.08 \div 0.45 \approx 0.25$.

At $T = 23^\circ\text{C}$ $G_{\text{теор}} = 440$ mPa. Thus, it follows from the proportional dependence:

$$G_{\text{теор}} = 440 \text{ mPa} \rightarrow 100\% \left. \begin{array}{l} \\ \rightarrow 1\% \end{array} \right\} x = \frac{440 \cdot 1}{100} = 4.4 \text{ mPa} / 1\%$$

A decrease in the elastic modulus by $(2 \div 4) \approx 3\%$ means its decrease by $4.4 \times 3 = 13.2$ mPa. That is, a change in temperature by 100°C leads to a change in the elastic modulus for the sample under study by 13.2 mPa.

Modulus change per 1°C is 0.132 mPa/ 1° .

Thus:

at $23^\circ\text{C} \rightarrow G = 440$ mPa;

at $\{|-150|+23\}^\circ\text{C} = 173^\circ\text{C} \rightarrow$

$\rightarrow 173 \cdot 0.132 = 22.836$ mPa ≈ 23 mPa.

Thus: $G_{-150^\circ\text{C}} = G_{23^\circ\text{C}} + 23 = 440 + 23 = 463$ mPa.

At $\{150 - 23\}^\circ\text{C} = 127^\circ\text{C}$:

$$G_{+150^\circ\text{C}} = G_{23^\circ\text{C}} - 127 \cdot 0.132 = 440 - 16.764 \text{ mPa} = 423.236 \text{ mPa} \approx 423 \text{ mPa}.$$

Substituting the experimental frequency data from Tab. 3 into the relation [2, (21)], we obtain the values of the shear modulus defect for β - and β_k -processes. Graphically, the calculation is presented in Fig. 3.

Fig. 3. Graphic representation of the calculation of the shear modulus defect using the experimental curve $\nu = f(T)$

Let's consider the β -process.

The module defect for the β -process, as mentioned above, is determined by the formula:

$$\Delta G(T) = \Delta \nu = \frac{\nu_0^2(T_0) - \nu_k^2(T_k)}{\nu_k^2(T_k)} = \frac{5.5122^2 - 3.7214^2}{3.7214^2} = 0.544.$$

At $T_0 = -147.97^\circ\text{C}$ and $\nu_0 = 5.5122$ Hz elastic modulus $G_{\text{эксп}(-148^\circ\text{C})} = 462.7$ mPa ≈ 463 mPa (obtained approximately by extrapolation $G_{\text{теор}} = f(T)$ in Fig. 2 (line 1) to temperature $T = -147.97 \approx -148^\circ\text{C}$).

For the temperature interval of the β -process $\Delta T = T_k - T_0 = -79.33 - (-147.97) = 68.64^\circ\text{C}$, the frequency took the value $\nu_{k\beta} = 3.7214$ Hz (Fig. 1).

The shear modulus defect for the β -process is $\Delta G_\beta = 0.544$ in relative units. To determine the value of the modulus G_β at $T = -79.33^\circ\text{C}$, it should be taken into account that the value of the shear modulus is equal to $G_{\text{эксп}(-148^\circ\text{C})} = 463$ mПа. at $T = -147.97 \approx 148^\circ\text{C}$.

At the temperature of the end of the β -process $T = -79.33^\circ\text{C}$ (Tab. 3), the modulus G_β decreased by the amount $\Delta G_\beta = 0.544$.

To determine the magnitude of the shear modulus defect ΔG_β in absolute units, we use the relationship:

$$\left. \begin{array}{l} G_{\text{эксп}(-148^\circ\text{C})} = 1 \\ \Delta G_\beta = 0.544 \end{array} \right\} \Rightarrow \Rightarrow \Delta G_\beta = G_{\text{эксп}(-148^\circ\text{C})} \cdot 0.544 = 251.8 \text{ mPa}.$$

$$\Delta G_\beta \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} = 0.544 \text{ in relative units} \\ \text{of } G_{\text{эксп}(-148^\circ\text{C})}, \\ = 251.8 \text{ mPa in absolute units} \\ \text{of } G_{\text{эксп}(-148^\circ\text{C})} = 463 \text{ mPa}. \end{array} \right.$$

Thus, in the temperature range of manifestation of the β -process from -148°C to -79.3°C , the value of the shear modulus decreased by $\Delta G_\beta = 251.8$ mПа and amounted to:

$$G_{\text{эксп}(-79^\circ\text{C})} = G_{\text{эксп}(-148^\circ\text{C})} - \Delta G_\beta = 463 \text{ mPa} - 251.8 \text{ mPa} \approx 211 \text{ mPa}.$$

See Fig. 2.

Let us consider the β_k -process.

For the β_k -process at temperature $T = -32.33^\circ\text{C}$ (Tab. 3), the shear modulus of the entire system after the end of the β -process will be approximately equal to:

$$G_{\text{эксп}(-32^\circ\text{C})} \approx G_{\text{эксп}(-79^\circ\text{C})} = G_{\text{эксп}(-148^\circ\text{C})} - \Delta G_\beta = 463 \text{ mPa} - 251.8 \text{ mPa} \approx 211 \text{ mPa}.$$

That is, the change in the shear modulus of the entire system will now begin not with the value $G_{(-148^\circ\text{C})} = 463$ mPa, but with the value $G_{\text{эксп}(-79^\circ\text{C})} = 211$ mPa.

Thus, in the same way as for the β -process, we can determine the module defect ΔG_{β_k} from the value $G_{\text{эксп}(-79^\circ\text{C})} = 211$ mPa, i.e.:

$$\left. \begin{aligned} G_{\text{эксп}}(-79 \text{ }^\circ\text{C}) &= 1 \\ \Delta G_{\beta_k} &= 0.900 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta G_{\beta_k} = G_{\text{эксп}}(-79 \text{ }^\circ\text{C}) \cdot 0.900 = \\ = 211 \cdot 0.900 = 189.9 \approx 190 \text{ mPa.}$$

$$\Delta G_{\beta_k} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} &= 0.900 \text{ in relative units} \\ &\text{of } G_{\text{эксп}}(-79 \text{ }^\circ\text{C}) = 211 \text{ mPa,} \\ &= 190 \text{ mPa in absolute units} \\ &\text{of } G_{\text{эксп}}(-79 \text{ }^\circ\text{C}) = 211 \text{ mPa.} \end{aligned} \right.$$

Thus, in the temperature range of manifestation of the β_k -process from $-32 \text{ }^\circ\text{C}$ to $+102 \text{ }^\circ\text{C}$, the shear modulus decreased by $\Delta G_{\beta_k} = 190 \text{ mPa}$ and made up:

$$G_{\text{эксп}}(+102 \text{ }^\circ\text{C}) = G_{\text{эксп}}(-79 \text{ }^\circ\text{C}) - \Delta G_{\beta_k} = 211 - 190 \approx 21 \text{ mPa.}$$

$$\begin{aligned} G_{\text{теор}}(+102 \text{ }^\circ\text{C}) &\approx \\ &\approx G_{\text{эксп}}(-148 \text{ }^\circ\text{C}) - (|-148| + 102) \text{ }^\circ\text{C} \cdot 0.132 = \\ &= 463 - 33 = 430 \text{ mPa.} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{эксп}} = G_{\text{теор}} - \sum_{i=1}^2 \Delta G_i,$$

where $\sum_{i=1}^2 \Delta G_i$ was the sum of all module defects, i.e.

$$\sum_{i=1}^2 \Delta G_i = \Delta G_{\beta} + \Delta G_{\beta_k}.$$

In this case, in the temperature range from $-147 \text{ }^\circ\text{C}$ to $+102 \text{ }^\circ\text{C}$, the shear modulus decreased by an amount equal to:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{эксп}} &= G_{\text{теор(т.в.)}} - G_{\text{эксп}}(+102 \text{ }^\circ\text{C}) = \\ &= G_{\text{теор}}(+102 \text{ }^\circ\text{C}) - G_{\text{эксп}}(+102 \text{ }^\circ\text{C}) \approx \\ &\approx 430 \text{ mPa} - 21 \text{ mPa} \approx 409 \text{ mPa.} \end{aligned}$$

The shear modulus value $G_{\text{эксп}}(+102 \text{ }^\circ\text{C}) \approx 21 \text{ mPa}$ will correspond to the high elasticity modulus of PE.

PHASE AND MIXED MECHANISMS OF INTERNAL FRICTION

It is better to consider the phase and mixed mechanisms of internal friction using the example of ferroelectric crystalline systems, which have the ability to change their crystallographic structure with changes in temperature without changing the state of aggrega-

tion, i.e., without transitioning from a solid to a liquid state.

Such transformations are associated with atomic rearrangements of the structure of the crystalline system in the region of the Curie temperature T_K (second-order phase transition), recorded in the spectra $\lambda = f(T)$ [15, 16] and temperature dependences $\nu = f(T)$ and allow us to attribute these processes to processes caused by elements of structural-kinetic subsystems as a result of their inelastic response to insignificant (on the order of 10^{-10} – 10^{-14}) external deforming influences [15–18].

Theoretical analysis of the experimental results obtained in this case allows us to obtain the following information:

- qualitatively determine (using the dependence $\nu = f(T)$) the mechanism of dissipative losses for a particular process that causes a loss peak in the spectrum $\lambda = f(T)$;

- differences in the atomic mechanisms of restructuring;

- about the mobility of various structural defects in the crystal lattice, where each type of structural defect is a set of similar elements of one structural-kinetic subsystem;

- about the processes of interaction of elements of some structural-kinetic subsystems with elements of other structural-kinetic subsystems, for example, domain boundaries and dislocations in the crystal structure of the system under study;

- on the degree of influence of all dissipative processes revealed in the spectra $\lambda = f(T)$ and dependences $\nu = f(T)$ on the physical-mechanical and physical-chemical characteristics of the crystalline system as a whole.

In this part of the article, only those dissipative processes that have a phase or mixed mechanism of internal friction will be considered, because the hysteresis, and relaxation mechanisms were discussed above for other systems.

On the dependences $Q^{-1} = f(T)$ and $f^2 = f(T)$ for barium titanate [1, Fig. 3] there is a clear connection between the intensity of dissipative losses, the temperature of the peaks of dissipative losses, anomalous frequency behavior and structural changes in a given crystalline system [15].

All peaks of dissipative losses in the spectrum $Q^{-1} = f(T)$ and anomalous changes in the temperature dependence of the frequency $f^2 = f(T)$ of a free damping oscillatory process excited in the $BaTiO_3$ crystal system are observed in the temperature range of structural phase transitions in the solid aggregate state of this system as a whole.

These phase-structural transformations are observed in the following temperature ranges:

1) interval from $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ — structural transition from the rhombohedral phase ($3m$) into the orthorhombic phase ($mm2$), i.e. ($3m \leftrightarrow mm2$);

2) interval from $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ — structural transition from the orthorhombic ($mm2$) to the tetrahedral phase ($4mm$), i.e. ($mm2 \leftrightarrow 4mm$);

3) interval from $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$ — structural transition from tetrahedral ($4mm$) into the tetragonal ($m3m$) phase, i.e. ($4mm \leftrightarrow m3m$).

It should be noted that the characteristic feature of the change in frequency on the dependence $f^2 = f(T)$ is that the modulus G increases on the ascending branch of the peak of dissipative losses of the structural phase transition, and the value of the modulus G decreases on the descending temperature branch of the peak of dissipative losses $T > T_{i_{\max}}$ [1, Fig. 3].

This behavior of the temperature dependence of frequency (modulus) differs significantly from the dependence $f^2 = f(T)$ or $G = f(T)$ for dissipative processes of the relaxation nature of internal friction [1, Fig. 3].

On the spectrum $Q^{-1} = f(T)$ and $\Delta f = \frac{f^2}{f_0^2} = f(T)$ for glass-forming low-molecular systems $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (75-x)\text{SiO}_2$ [1, Fig. P4] all structural changes are clearly recorded depending on the ratio of the components forming this non-crystalline system, however, relaxation remains the mechanism of internal friction of the detected peaks of dissipative losses, the frequency (shear modulus) decreases monotonically with increasing temperature for both temperature branches of the loss peak in the spectrum.

Thus, one of the main differences between the phase mechanism of internal friction and the relaxation mechanism of internal friction is the difference in the temperature dependence of the frequency of the freely damping oscillatory process excited in the systems under study. The difference is observed in the temperature ranges in which peaks of dissipative losses appear in the spectrum $Q^{-1} = f(T)$:

1) the phase mechanism of dissipative losses is associated with an extreme change in frequency;

2) the relaxation mechanism of dissipative losses is associated with a monotonic change in frequency.

It should be noted that the experimental fact is that the phase transition that appears in the spectrum $Q^{-1} = f(T)$ and dependences $\nu = f(T)$ can be either

a first-order phase transition or a second-order phase transition.

To determine the nature of the phase transition in the mode of a freely damped vibrational process excited in a sample of the crystal structure under study, an experiment is required under two different conditions:

1) experimental determination of the dependences $Q^{-1} = f(T)$ and $\nu = f(T)$ at a constant heating rate of the sample, i.e. $T_i = \text{const.}$;

2) experimental determination of dependencies $Q^{-1} = f(T)$ and $\nu = f(T)$ in isothermal modes at different temperatures, i.e. $T_i = \text{const.}$

When conducting experiments under condition $\dot{T} = \text{const.}$, the system will always be in a nonequilibrium thermodynamic state, and the phase transition (if it exists) will be observed at more than one constant temperature T_{ϕ} , but in a certain temperature range ΔT_{ϕ} .

When conducting experiments under condition $T_i = \text{const.}$, the system at each temperature T_i will be in a thermodynamical equilibrium state.

In any case, a peak of dissipative losses will be observed in the spectrum $Q^{-1} = f(T)$, regardless of the nature of the phase transition.

An interpretation of the nature of the phase transition can be given both within the framework of model representations of anomalous changes in Landau-Khalatnikov dissipative processes [16] (relaxation mechanism), and within the framework of the interaction of the energy of the deformation damping oscillatory process with thermal fluctuations of any generalized parameter of the transition of the system structure from a nonequilibrium to an equilibrium state [19] (fluctuation thermodynamic mechanism).

Determining the type of phase transition from the spectrum $Q^{-1} = f(T)$ is as follows: a study is being carried out on the influence of the rate of temperature change $\dot{T} = \text{const.}$:

– on the temperature position $T_{Q^{-1}_{\max}}$ of the maximum peak of dissipative losses, i.e. Q^{-1}_{\max} ;

– on the intensity of the peak Q^{-1}_{\max} ;

– on the shape of the peak of dissipative losses.

A first-order phase transition is characterized by the following features, revealed by the spectra $Q^{-1} = f(T)$:

– the intensity of the peak of dissipative losses Q^{-1}_{\max} in the vicinity of the phase transition temperature T_{ϕ} depends linearly on the rate of change \dot{T} at

a constant frequency $\nu = \text{const}$ of the oscillatory process

$$Q_{\max}^{-1} = f(\dot{T})_{\nu}; \quad (11)$$

– the intensity of the peak of dissipative losses Q_{\max}^{-1} in the vicinity of temperatures T_{ϕ} is inversely proportional to the frequency ν of the oscillatory process excited in the ceramic crystalline systems under study at a constant value \dot{T}

$$Q_{\max}^{-1} = f\left(\frac{1}{\nu}\right)_{\dot{T}}; \quad (12)$$

– the intensity of the peak of dissipative losses Q_{\max}^{-1} in the vicinity of temperatures T_{ϕ} at $T = \text{const}$ (isothermal mode) decreases over time with isothermal exposure of the studied crystal structure of the sample

$$Q_{\max}^{-1} = f(t)_T \Rightarrow Q_{\max}^{-1} \rightarrow 0 \text{ при } (t)_T \rightarrow 0; \quad (13)$$

– internal friction in the form of a peak of dissipative losses in the spectrum $Q^{-1} = f(T)$ is directly related to the kinetics of the system transformation from one phase state to another.

The mechanism of internal friction for the peak of dissipative losses during a phase transition of the first order appears in the spectrum $Q^{-1} = f(T)$ in a certain temperature range ΔT_{ϕ} , which corresponds to the concept of “blurred phase transitions” and the fluctuation nature of the nucleation of a new crystalline phase in the structure of the system under study as a result of the emergence of nuclei of supercritical size and their subsequent growth [15].

For a second-order phase transition, no dependences (11–13) are observed.

It should be noted that the peak of dissipative losses observed in the spectrum $Q^{-1} = f(T)$ has a phase mechanism of internal friction, associated with the kinetics of structural transformations in the volume of the crystalline systems under study near the Curie temperature T_K (first-order phase transition in ferroelectrics) and located in a certain temperature range ΔT_{ϕ} .

Thus, first-order phase transitions, manifested in the spectrum, are not point-like (the process occurs only at one constant temperature), but first-order diffuse phase transitions, which have the thermal fluctuation character of the nucleation of a new phase of the system in the old crystalline phase.

The theory of point first-order phase transitions is based only on phenomenological thermodynamic

principles without consideration of the atomic-molecular structure of the systems under study — an abstract, ideal, defect-free system. In this case, the stability of the existence of a given phase is determined by one point, which corresponds to a certain set of variable parameters of the system without taking into account various types of fluctuation processes in this system.

The presence of a temperature range ΔT_{ϕ} for real systems indicates the presence of a certain parameter characterizing certain deviations in the thermodynamic stability of the atomic-molecular formations themselves in the volume of the crystalline phase.

This parameter in the theory of phase transformations is called the ordering parameter ξ , and in the theory of internal friction for relaxation processes — the relaxation microinhomogeneity of the transition.

For these peaks of dissipative losses of phase processes, in which the ordering parameter changes gradually with changes in temperature, the concept of a diffuse first-order phase transition was introduced.

The ordering parameter ξ at $T = T_K$ is equal to zero.

CONCLUSION

The presence of transition (from a nonequilibrium to an equilibrium state of a non-conservative system), determined by this method of internal friction in the mode of a freely damped oscillatory process excited in samples of the systems under study, leads to the thermodynamic irreversibility of this process and, as a consequence of this, the dissipation of part of the energy of the external force influence in the system under study.

Energy dissipation can be caused by the following types of processes:

1. Irreversible thermal conduction processes that occur at different temperatures in different parts of the system.

2. Thermodynamic processes during deformation displacements of some structural elements (or areas of the structure) of the system relative to others without configurational structural changes.

3. Thermodynamic processes during deformation displacements of some structural elements (or areas of the structure) of the system relative to others accompanied by configurational structural changes.

4. Internal friction processes caused by structural defects:

- a- point defects;
- b- diffusion of single vacancies;
- c- reorientation of bivacancies;
- d- effects caused by interstitial atoms;

- e- effects caused by substitution atoms;
 - f- paraelastic relaxation;
 - g- dislocations;
 - h- oscillatory movement of dislocations;
 - i- dislocation slip;
 - j- return of internal friction;
 - k- creep of dislocations;
 - l- interface surface.
5. Internal friction during phase transformations:
- a- allotropic transformation and decomposition of supersaturated solid solutions;
 - b- ordering of melts;
 - c- transformation of a ferromagnet and an anti-ferromagnet into a paramagnet;
 - d- transformation of ferroelectrics into ordinary dielectrics;
 - e- transformation of a conductor into a superconductor.
6. Internal friction caused by electronic and ionic processes:
- a- losses associated with phonons and electrons;
 - b- magnetoacoustic resonance;
 - c- ferromagnets and antiferromagnets;
 - d- magnetic losses;
 - e- ferroelectrics and antiferroelectrics.

Experimental data (internal friction spectra and temperature dependences of the frequency of a free damped oscillatory process excited in samples of studied systems of different chemical nature, composition, and structure) presents the possibility of calculating various physical-mechanical and physical-chemical characteristics of the system under study, such as:

- extensive (entropy) and intensive (enthalpy, Gibbs energy) parameters of dissipative processes;

- temperature-frequency dependences of thermodynamic parameters and functions;

- continuous spectra of relaxation time $H(\tau)$ both for each local dissipative process $h(\tau)_i$ and for

the entire system as a whole $H(\tau) = \sum_{i=1}^n h(\omega)_i$;

- temperature-frequency dependences of continuous spectra of relaxation time;

- various coefficients characterizing the temperature-frequency width of the relaxation time spectra when using the provisions of the Boltzmann-Volterra theory of inelasticity;

- discrete spectrum of relaxation times $D(\tau_{i \max})$ of the system under study;

- temperature-frequency dependences of the discrete spectrum of relaxation time $D(\tau_{i \max}) = f(T, K)_\omega$ and $D(\tau_{i \max}) = f(\omega)_{T, K}$;

- local dissipative r_i and local elastic k_i coefficients for each dissipative process found in the spectrum of internal friction;

- temperature-frequency dependences of local dissipative and local elastic characteristics

$r_i = f(T, K)_\omega$, $r_i = f(\omega)_{T, K}$, $k_i = f(T, K)_\omega$, $k_i = f(\omega)_{T, K}$ — mechanisms of internal friction;

- shear modulus defects for each dissipative process detected in the internal friction spectrum and the temperature dependence of the frequency of a free damped oscillatory process excited in a sample of the system under study.