

02

Универсальные особенности проявления взаимосвязи локальной и сегментальной динамики в стеклообразных полимерах на терагерцовых частотах в инфракрасных спектрах

© В.А. Рыжов

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

В окончательной редакции 09.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Изучена температурная зависимость низкочастотных инфракрасных (ИК) спектров стеклообразных полимеров в диапазоне $\nu = 0.24\text{--}4\text{ THz}$ ($8\text{--}135\text{ cm}^{-1}$) при температурах от 90 до 400 К. Их анализ позволил обнаружить поглощение, соответствующее как индивидуальным, так и коррелированным крутильным колебаниям, подготавливающим проявление релаксационной динамики. Температурная эволюция ИК спектров на терагерцовых частотах показывает три универсальные особенности: низкотемпературную, отвечающую ангармоничности крутильно-колебательного движения, высокотемпературную, обусловленную вкладом α -релаксации (стеклования), и промежуточную, связанную с размораживанием конформационной подвижности цепей при β -переходе. Полученные результаты применимы как к полимерам с водородными, так и с ван-дер-ваальсовыми связями между макромолекулами.

Ключевые слова: длинноволновые ИК (FIR) спектры, молекулярная динамика, полимеры, β -релаксация, стеклование, плотность колебательных состояний и бозонный пик.

DOI: 10.21883/OS.2023.01.54534.4323-22

Введение

Изучению молекулярных механизмов сегментальной динамики посвящено большое число теоретических и экспериментальных исследований, приведших к пониманию природы основных и вторичных релаксационных процессов в полимерах [1,2]. В то же время вопросы, касающиеся более локальной, мелкомасштабной (в пределах боковой группы или звена цепи) подвижности, нуждаются в дальнейшем выяснении, тем более что макро- и микродинамика в полимерах тесно взаимосвязаны [3,4]. Отметим, что основным методом исследования локальной динамики полимерных молекул — молекулярно-динамическое моделирование (MD), хотя и является весьма информативным, все же определяет не все детали динамики. Сравнительно недавно к исследованию процессов более быстрых, чем сегментальные перегруппировки в макромолекулах, стали привлекаться спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов [5], рамановская [6] и терагерцовая спектроскопия во временной области (так называемая THz-TDS спектроскопия [7]), показавшие возможность единообразного описания как индивидуальной, так и коллективной подвижности молекул [8]. Важным явилось установление того факта, что в спектрах аморфных полимеров в диапазоне $0.03\text{--}3\text{ THz}$ ($\sim 1\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) проявляется как крутильное колебание отдельных звеньев („microscopic peak“ — либрационная полоса), так и их коллективное движение (пик „excess VDOS“ — бозонный пик), а также релаксационная

составляющая („ β -fast“ потери) на частотах квазиупругого рассеяния [9]. Было установлено, в частности, что температурная эволюция спектров ИК поглощения на терагерцовых частотах обусловлена не столько изменением ангармонизма крутильно-колебательного движения с температурой, сколько перестройкой системы межмолекулярных связей (МС) в полимере при релаксационных переходах. Такая чувствительность к межмолекулярным взаимодействиям, энергетически близким к терагерцовым фотонам, дает основание говорить об универсальности проявления взаимозависимости колебательных и релаксационных процессов в полимерах на терагерцовых частотах [10].

Настоящая работа заключалась в экспериментальной проверке этого предположения на полимерах с различными типами МС между цепями. Мы исследовали происхождение и температурную эволюцию релаксационных потерь и ИК поглощения в полимерах полистироле (ПС) и полиметилметакрилате (ПММА) с ван-дер-ваальсовыми (в-д-в) и диполь-дипольными взаимодействиями между их цепями, а также в полимерах с водородными связями (ВС): полиамиде (ПА-6) и поливинилхлориде (ПВХ).

Методика

Опыты проводились на пластинах блочных атактических ПС и ПММА со среднечисловыми молекулярными массами $M_n \sim 2 \cdot 10^5\text{ g/mol}$ и $M_n \sim 3 \cdot 10^5\text{ g/mol}$

(при полидисперсности $M_w/M_n = 1.03$ и 1.08) толщиной ~ 300 и $100 \mu\text{m}$ соответственно, полученных прессованием при 423 K , давлении 150 kgF/cm^2 и выдержке в течение $3\text{--}5 \text{ h}$ при температурах на $10\text{--}15 \text{ K}$ выше температуры стеклования. Для получения спектров ПА-6 и ПВХ использовались образцы в виде пленок толщиной $100 \mu\text{m}$, которые отливались из растворов в феноле и дихлорэтано соответственно. Среднечисловые молекулярные массы образцов ПА-6 и ПВХ составили $M_n \sim 5 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ и $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ с полидисперсностью 2.08 ± 0.05 и 1.94 ± 0.05 соответственно.

Инфракрасные спектры регистрировали на двух спектрометрах: от 8 до 50 cm^{-1} ($0.24\text{--}1.5 \text{ THz}$) на спектрометре, разработанном в ЛГУ и модернизированном в ФТИ с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации, а от 50 до 135 cm^{-1} ($1.5\text{--}4.5 \text{ THz}$) на спектрометре FIS-21 Hitachi. Спектры записывались с разрешением $1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$ при отношении сигнал/шум порядка 100 . Погрешность измерения частоты составляла $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$, погрешность измерения коэффициента поглощения $k(\nu) = (t)^{-1} \ln(I_0/I)$, где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через образец толщиной t излучения соответственно, составляла $5\text{--}10\%$.

Для измерения спектров в температурном интервале от 90 до 273 K использовалась кювета-криостат с окнами из кристаллического кварца. Регулировка температуры в ней осуществлялась изменением скорости потока холодного азота в теплообменнике, собранном на корпусе кюветы. Инфракрасные спектры в температурном интервале от комнатной до $\sim 400 \text{ K}$ получали, используя термостатированную кювету с сапфировыми окнами и электрическую печку-нагреватель, включаемую для поддержания нужной температуры электронным потенциометром с регулирующим устройством. Теплоизоляция в обоих случаях достигалась размещением кювет в вакууме. Температура на образце измерялась термопарой медь-константан, ее стабильность была не ниже $\pm 2 \text{ K}$. До 90 K образцы охлаждались примерно за 30 min и оставались для уравнивания в течение 20 min перед началом измерений. Для всех последующих измерений образцы нагревались с интервалом $25\text{--}30 \text{ K}$ и оставались для уравнивания в течение 15 min на каждом этапе нагрева.

В интервале от 8 до 50 cm^{-1} для каждой температуры проводилось до 5 и более параллельных измерений.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены ИК спектры поглощения ПС, ПММА, ПВХ и ПА-6 на терагерцовых частотах. Они представлены в двойных логарифмических координатах $k(\nu)/\nu$ для того, чтобы их можно было сравнивать с данными диэлектрической спектроскопии, представленными в координатах диэлектрических потерь — $\epsilon''(\nu)$. Поскольку $\epsilon''(\nu) = cn(\nu)k(\nu)/2\pi\nu$, где c — скорость

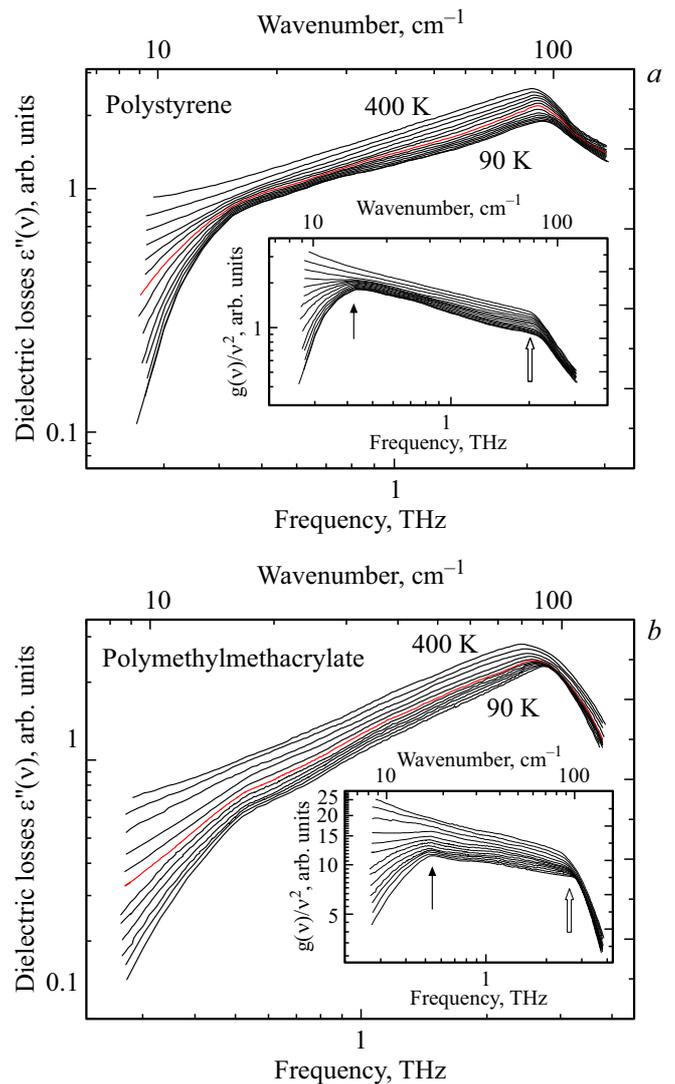


Рис. 1. Спектры диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$ ПС (a) и ПММА (b) на терагерцовых частотах $0.24\text{--}4.5 \text{ THz}$ в диапазоне температур $90\text{--}400 \text{ K}$ с интервалом 30 K . Цветом выделен спектр $\epsilon''(\nu)$ при температуре T_g . На вкладках к рисункам приведены спектры избыточной (по сравнению с дебаевской) плотности колебательных состояний (excess VDOS) в координатах $g(\nu)/\nu^2$. Стрелки \uparrow и $\uparrow\uparrow$ показывают положение максимумов „excess VDOS“ и поглощения по механизму Поли (microscopic peak) соответственно.

света, $n(\nu)$ — показатель преломления, при $n(\nu) \approx \text{const}$ в исследованном диапазоне частот $\epsilon''(\nu) \propto k(\nu)/\nu$.

Видно, что диэлектрические потери (поглощение в терминах оптической спектроскопии) изученных полимеров на частотах терагерцового ИК диапазона ($0.24\text{--}4.5 \text{ THz}$) в интервале $90\text{--}210 \text{ K}$ практически не зависят от температуры. При низких температурах они представлены высокочастотной полосой поглощения с изломом (плечом) на низкочастотном крыле. Это так называемый микроскопический пик (МП), который в длинноволновых ИК спектрах полимеров относят к

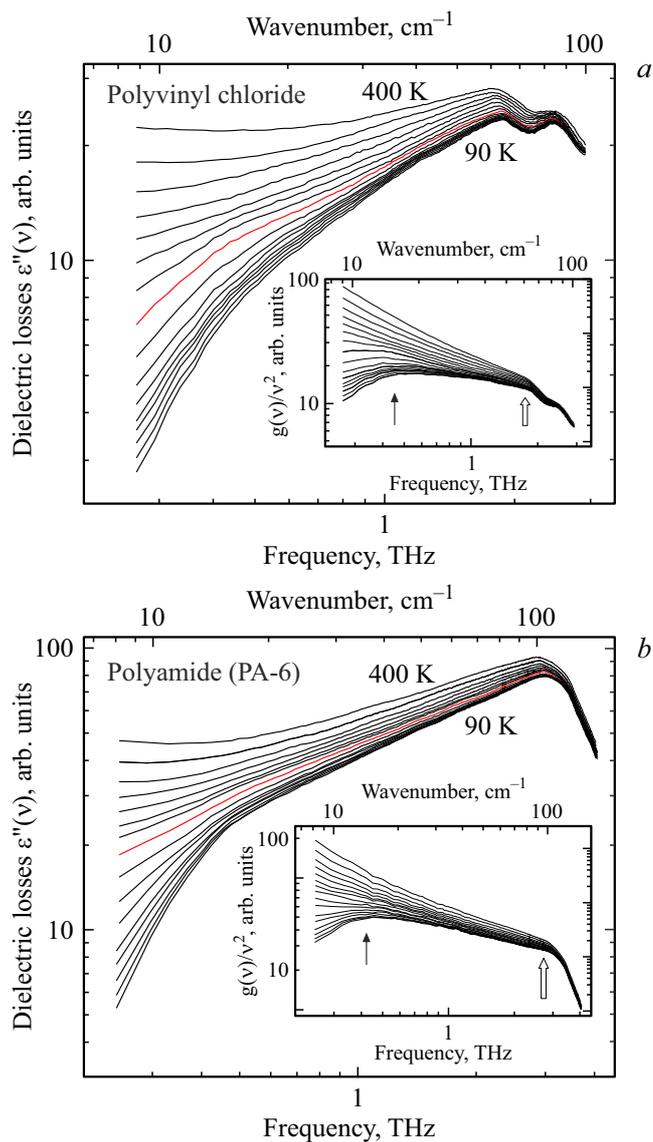


Рис. 2. Спектры диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$ ПВХ (a) и ПА-6 (b) на терагерцовых частотах 0.24–4.5 THz в диапазоне температур 90–400 K с интервалом 25 K. Цветом выделен спектр $\epsilon''(\nu)$ при температуре T_g . На вкладках к рисункам приведены спектры избыточной (по сравнению с дебаевской) плотности колебательных состояний (excess VDOS) в координатах $g(\nu)/\nu^2$. Стрелки \uparrow и \uparrow показывают положение максимумов „excess VDOS“ и поглощения по механизму Поля (microscopic peak) соответственно.

поглощению по механизму Поля, обусловленному вращательными колебаниями (либрацией) мономерных звеньев макромолекул [4]. Отнесение излома на низкочастотном крыле МП следует из спектров на вкладках к рис. 1 и 2, представленных в координатах $g(\nu)/\nu^2$, где $g(\nu) = k(\nu)$ — плотность колебательных состояний. На них на частоте излома расположен максимум избыточной (по сравнению с дебаевской) плотности колебательных состояний (excess VDOS). В низкочастотных раман-спектрах полимеров, представленных в коорди-

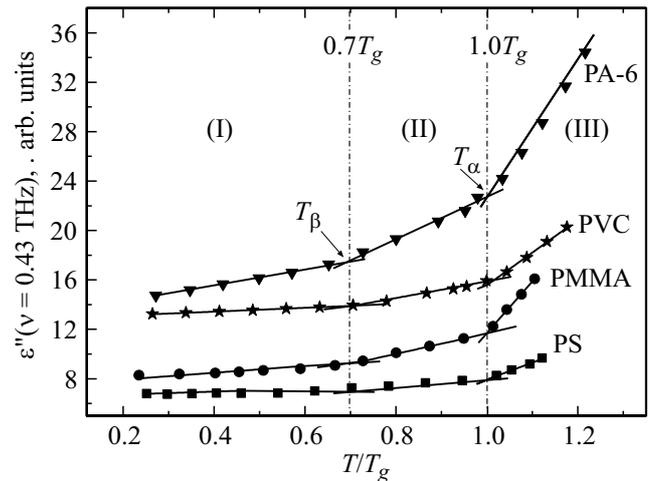


Рис. 3. Графики зависимости диэлектрических потерь от температуры $\epsilon''(\nu)(T/T_g)$ в изученных полимерах на частоте $\nu = 0.43 \text{ THz}$. Сплошные линии представляют линейную аппроксимацию зависимости $\epsilon''(T/T_g)$ в режимах (I), (II) и (III). T_β и T_α — точки пересечения линейной аппроксимации (I) с (II) и (II) с (III) соответственно.

натах $I(\nu) = I_{ex}(\nu)/\nu[n(\nu) + 1]$, где $I_{ex}(\nu)$ — интенсивность рассеянного света, а $n(\nu) = [\exp(h\nu/kT) + 1]^{-1}$ — бозе-фактор, пик на этой частоте назван бозоновским пиком (БП) [11]. Появление дополнительных квазилокальных колебательных мод связано с существованием в неупорядоченных средах среднего порядка и когезионной неоднородности на масштабах 1–4 nm [12]. В полимерах линейный размер области когерентности этих дополнительных крутильно-колебательных возбуждений сопоставим с величиной участка цепи в несколько мономерных звеньев [4,13]. При низких температурах интенсивности МП и „excess VDOS“ лишь незначительно возрастают, а их максимумы сдвигаются к меньшим частотам вследствие увеличения амплитуды и ангармоничности колебаний из-за ослабления межцепных взаимодействий.

Основные изменения в спектрах имеют место при температурах выше температуры стеклования T_g особенно на самых низких частотах. Так, в интервале от 90 K до T_g потери на частоте $\nu = 0.24 \text{ THz}$ увеличиваются всего на 20–30%, а при 400 K они почти на порядок выше, чем при 90 K. Естественно предположить, что при повышенных температурах эти температурно зависимые потери связаны с проявлением первичной диэлектрической релаксации, максимум которой находится за пределами доступного для измерений диапазона частот при низких температурах и быстро смещается при температуре выше T_g к терагерцовым частотам. Однако такое объяснение требует уточнения, поскольку, как видно из рис. 3, графики зависимости интенсивности потерь $\epsilon''(\nu)(T/T_g)$ от температуры не являются монотонными, а показывают, по крайней мере, два режима роста диэлектрических потерь с температурой.

Известно, что релаксационная динамика в гибкоцепных полимерах реализуется и контролируется актами межмолекулярно кооперированного (α -процесс вблизи T_g) сегментального движения, а также локальной кинетически независимой конформационной подвижностью отдельных участков цепи в областях менее плотной упаковки (процесс Джохари–Гольдштейна [14] вблизи T_β). В теоретическом подходе, описывающем релаксационное поведение полимеров: теории связанных мод (mode-coupling theory (МСТ) [15]), кроме низкочастотных α - и β -процессов также предсказывается высокочастотная β -релаксация (fast β -relaxation). Считается, что быстрая β -релаксация возникает из-за „дребезжащего“ (rattling) движения молекул в окружении, сформированном из соседних с ними молекул.

Графики на рис. 3 показывают как изменяются с температурой диэлектрические потери в терагерцовом диапазоне на частоте, взятой произвольно близко к частоте максимума избыточной плотности колебательных состояний (VDOS или БП) при 0.47 THz (16.0 cm^{-1}) в исследованных полимерах. Графики построены в координатах $\varepsilon''(T/T_g)$. Масштабированная температура T/T_g по абсциссе использовалась для того, чтобы можно было сравнить общие характеристики стеклообразного состояния этих полимеров. Из графиков видно, что во всех случаях имеется не два, а три режима температурной зависимости диэлектрических потерь: один, обозначенный (I), — это практически температурно независимые потери при температурах далеких от температуры стеклования и другой, обозначенный (III), — это резкий рост потерь при $T > T_g$. На графике четко виден, особенно для ПВХ и ПА-6, еще один, промежуточный процесс (II) — начало роста потерь при приближении к температуре стеклования. Причем как в случае ПВХ, так и в случае ПА-6, кроссовер от режима (I) к режиму (II) происходит при $T_1 = 0.7T_g$, а от режима (II) к режиму (III) — при $T_2 = 1.0T_g$, как и на графиках для ПС и ПММА.

Для ПВХ температура стеклования (при α -переходе) $T_g = 350 \text{ K}$, а для ПА-6 $T_g = 330\text{--}350 \text{ K}$; т.е. для ПВХ $T_1 = 245 \text{ K}$ и $T_1 = 230\text{--}245 \text{ K}$ для ПА-6. Близкие значения имеют температуры β -перехода, представляющего локальную конформационную подвижность в этих полимерах [16]. Именно с температуры T_β в спектре диэлектрических потерь, кроме чисто колебательного вклада, начинают проявляться и растут потери, обусловленные переориентационной подвижностью макромолекулы.

В отличие от ПВХ и ПА-6 температурные изменения диэлектрических потерь в ПС и ПММА при T_β (для ПС $T_\beta = 315 \text{ K}$, для ПММА $T_\beta = 285 \text{ K}$ [16]) не так заметны. Очевидно, переход от ограниченных крутильных колебаний в цепях к локальной конформационной подвижности здесь осуществляется только за счет постепенного увеличения амплитуд крутильно-колебательного движения и накопления угловых колебательных смещений в макромолекулах при ослаблении с температурой уни-

версальных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий между ними.

Сильный рост диэлектрических потерь (рис. 3), начиная с T_g , в исследованных полимерах может быть связан, как уже отмечалось, с вкладом основного в полимерах релаксационного процесса: α -перехода стеклования, пик которого при температуре выше T_g смещается к высоким частотам и его высокочастотное крыло может попасть в терагерцовую область. Однако α -релаксация слишком медленный процесс, чтобы проявиться на THz-частотах при T_g , поэтому корректнее полагать, что резкий рост потерь обусловлен влиянием первичной релаксации на локальную терагерцовую динамику полимерных цепей, контролируемую изменением системы ММВ при стекловании.

Влияние α -релаксации на локальную динамику объясняет и рост потерь в ПВХ и ПА-6, начиная с T_β ; в случае ван-дер-ваальсовых взаимодействий между цепями в ПС и ПММА это влияние менее заметно. Интересно, что ПС и ПММА относятся к полимерам, в спектрах диэлектрических потерь которых α - и β -процессы не отделены друг от друга и представлены одной широкой полосой [17].

Из графика на рис. 3 также видно, что некоторые незначительные температурные изменения в спектрах существуют и при температуре ниже T_β (в режиме (I)). Теоретически они могут быть связаны с вкладом других вторичных релаксаций, таких как быстрая (fast- β) релаксация, которую относят к трансляционным колебаниям (rattling) молекулы в ячейке, сформированной ее ближайшим окружением [15]. А также с низкочастотным смещением и уширением с температурой из-за ангармоничности самой высокочастотной полосы в представленных спектрах — поглощением по механизму Поли.

Итак, одинаковый сценарий температурной эволюции диэлектрических потерь на терагерцовых частотах показывает, что межмолекулярные и межцепные связи играют одинаковую роль как в первичной, так и вторичной релаксации. Такой сценарий, по-видимому, подкрепляется универсальным изменением структуры межмолекулярных связей в полимерах и с ван-дер-ваальсовым и с водород-связывающим характером взаимодействия. А тот факт, что вид температурной зависимости диэлектрических потерь претерпевает изломы при температурах T_β и T_g релаксационных переходов, свидетельствует о взаимосвязи локальной динамики с релаксационной на терагерцовых частотах.

При более детальном рассмотрении обсуждаемой выше универсальности температурного поведения ИК поглощения на терагерцовых частотах следует уточнить, что температурные градиенты роста потерь — коэффициенты B линейной аппроксимации зависимости $\varepsilon''(T/T_g) = A + BT/T_g$ (таблица) — в спектрах исследованных полимеров заметно различаются. Несмотря на то, что во-первых, они одинаково растут в ряду ПС, ПММА, ПВХ и ПА-6, а во-вторых, градиент B_g всегда

Температуры стеклования и β -перехода вместе с линейным анализом диэлектрических потерь $\epsilon''(T/T_g) = A + BT/T_g$ (как показано на рис. 3*)

Полимер	T_g , К	T_β , К	T_β/T_g	B_I	B_{II}	B_{III}	ν_{BP} , cm^{-1}	μ_{ef} , Д	Тип ММВ
ПС	373	300	0.80	1.7	1.9	14	15(15.5)	0.42	в-д-в
ПММА	380	290	0.76	4.7	5.3	42	18(18.5)	1.33	в-д-в
ПВХ	350	250	0.72	4.0	10	52	14(13.0)	1.73	ВС
ПА-6	330	220	0.68	6.0	24	82	18(20.0)	3.20	ВС

Примечание. * T_g и T_β — температуры стеклования и β -перехода соответственно, взятые из литературы [16]; B_I , B_{II} и B_{III} — линейные коэффициенты, полученные из анализа диэлектрических потерь в режимах (I), (II) и (III) соответственно; ν_{BP} — спектральное положение БП. Цифры в скобках взяты из работ [18–20]; μ_{ef} — дипольный момент [21].

больше градиента B_β , из рис. 3 и таблицы видно, что для полимеров с ван-дер-ваальсовыми связями переход от режима (II) к режиму (III) происходит резче, чем для полимеров с водородными связями.

Рост потерь (поглощения) с температурой объясняется тем, что с увеличением количества тепловой энергии и молекулярной подвижности в системе увеличивается и интенсивность изменения дипольных моментов, которым эти потери пропорциональны. Интуитивно понятно, что эти изменения сильнее при температуре размораживания сегментальной подвижности (T_g), чем в интервале локальной подвижности, начиная с T_β в режиме (II). И тогда естественно предположить, что в случае слабых ван-дер-ваальсовых межмолекулярных взаимодействий изменение молекулярной подвижности с температурой будет значительнее, чем в случае полимеров с более сильными водородными связями.

Другое уточнение универсальности температурного поведения терагерцовых спектров касается полимеров с ВС. Температурные градиенты потерь спектров ПА-6 и ПВХ все же разные: диэлектрические потери в спектре ПА-6 растут с температурой быстрее, чем в спектре ПВХ. Обнаруженный эффект объясняется тем, что макромолекулы ПВХ обладают повышенной по сравнению с ПА-6 жесткостью: сегмент Куна для ПВХ включает 12 звеньев, а для ПА-6 — всего 2–3 звена [16]. В результате повышенная гибкость макромолекул ПА-6 позволяет сетке ВС в этом полимере более динамично реагировать на изменение температуры, чем в случае ПВХ. Сегменты Куна ПС и ПММА практически одинаковы [16,22], и то, что рост потерь с температурой в ПММА значительнее, чем в ПС, может быть связано только с тем, что μ_{ef} ПММА > μ_{ef} ПС (таблица).

Представленные на рис. 3 и в таблице данные свидетельствуют о повышенной чувствительности описанного выше метода анализа к деталям температурно зависимо поведения спектров, а также о перспективности использования терагерцового диапазона для изучения молекулярной динамики макромолекул.

Заключение

В целом проведенный анализ диэлектрических потерь на терагерцовых частотах для полимеров с различающимся типом молекулярной связи между цепями (ван-дер-ваальсовым в случае ПС и ПММА и ВС в случае ПВХ и ПА-6) при температурах выше и ниже T_g показал ряд универсальных особенностей в терагерцовых ИК спектрах. При самых низких температурах эти потери представлены только низкочастотным крылом пика поглощения, обусловленного крутильно-колебательным движением мономерных звеньев полимеров (при 80 cm^{-1} и 95 cm^{-1} в спектрах ПС и ПММА и при 64 cm^{-1} и 105 cm^{-1} в спектрах ПВХ и ПА-6 соответственно). До температур, близких к температуре β -перехода, равной $0.7 T_g$, они практически не зависят от температуры и, таким образом, рост диэлектрических потерь (более заметных в случае ПВХ и ПА-6), начиная с $T_1 = 0.7 T_g$, может быть связан с проявлением на терагерцовых частотах вторичной релаксации. Следующий более резкий скачок потерь происходит при $T_2 = T_g$, когда в терагерцовый диапазон смещается высокочастотное крыло α -процесса. При температурах выше T_g релаксационные вклады становятся преобладающими в терагерцовых спектрах всех изученных полимеров. Поскольку релаксационная подвижность в полимерах в основном контролируется потенциальными барьерами межмолекулярных взаимодействий, проявление локального молекулярного движения при T_β свидетельствует об их ослаблении. Резкое увеличение релаксационного вклада в спектры при повышении температуры до T_g — проявление сегментальной подвижности — вызвано, по-видимому, не только ослаблением и разрывом ВС, но и изменением самой системы этих связей в исследованных полимерах. Это заключение подтверждает тот факт, что межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в первичной и вторичной релаксациях, а также подчеркивает необходимость учета релаксационного вклада в терагерцовый диапазон ИК спектров.

Отклонения, выявленные при обсуждении универсальности температурного поведения терагерцовых спектров, свидетельствуют о повышенной чувствительности описанного выше метода анализа к деталям температурно зависимо поведения спектров и перспективности использования терагерцового диапазона для изучения молекулярной динамики макромолекул.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.L. Ngai. *Relaxation and Diffusion in Complex Systems* (Oxford Press: NY., 2011).
- [2] Ю.Я. Готлиб, А.А. Даринский, Ю.Е. Светлов. *Физическая кинетика макромолекул* (Химия, Л., 1986).

- [3] У. Коффи, М. Ивенс, П. Григолини. *Молекулярная диффузия и спектры* (Наука, М., 1987).
- [4] V.A. Bershtein, V.A. Ryzhov. *Adv. Pol. Sci.*, **114**, 43 (1994). DOI: 10.1007/BFb0008694.
- [5] U. Buchenau, A. Wishnewski, M. Ohl, E. Fabiani. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **19** (20), 205106 (2007). DOI: 10.1088/0953-8984/19/20/205106
- [6] L.V. Kulik, L.L. Rapatsky, A.V. Pivtsov, N.V. Surovtsev, S.V. Adichtchev, I.A. Grigor'ev, S.A. Dzuba. *J. Chem. Phys.*, **131**, 064505 (2009). DOI: 10.1063/1.3206909
- [7] M.T. Ruggiero. *J. Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, **41**, 491 (2020). DOI: 10.1007/s10762-019-00648-3
- [8] S.N. Taraskin, S.I. Simdyankin, S.R. Elliott, J.R. Neilson, T.Lo. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 055504 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.055504
- [9] P. Lunkenheimer, A. Loidl. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 20 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.207601
- [10] P.J. Parrott, J.A. Zeitler. *Appl. Spectrosc.*, **69**, 1 (2015). DOI: 10.1366/14-07707
- [11] L. Hong, B. Begen, A. Kisliuk, C. Alba-Simionesco, V.N. Novikov, A.P. Sokolov. *Phys. Rev. B.*, **78**, 134201 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.78.134201
- [12] В.К. Малиновский. *ФТТ*, **41** (5), 805 (1999).
- [13] В.А. Рыжов. *Опт. и спектр.*, **127** (12), 895 (2019). DOI: 10.21883/OS.2019.12.48682.340-18
- [14] G.P. Johari, M.J. Goldstein. *Chem. Phys.*, **53** (6), 2372 (1979).
- [15] E. Kremer, A. Loidl. *The Scaling of Relaxation Processes* (Springer International Publishing AG: Leipzig, 2018).
- [16] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров* (Химия, Л., 1990).
- [17] S. Bose, S. Schmid, T. Larsen, S. Keller, A. Boisen, K. Almdal. *J. Polym. Sci. B*, **53**, 1035 (2015). DOI: 10.1002/polb.23745
- [18] E. Duval, T. Achibat, A. Boukenter, B. Varrel, R. Calemczuk, B. Salce. *J. Non-Cryst. Solids*, **190**, 258 (1995). DOI: 10.1016/0022-3093(95)00274-X
- [19] V.N. Novikov, A.P. Sokolov, B. Stube, N.V. Surovtsev, E. Duval, A. Mermet. *J. Chem. Phys.*, **107**, 1057 (1997). DOI: 10.1063/1.474453
- [20] P. Papanek, J.E. Fischer, N.S. Murthy. *Macromolecules*, **35** (10), 4175 (2002). DOI: 10.1021/ma011218o
- [21] *Polymer Handbook*. Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut (Wiley-Interscience, NY., 1989).
- [22] R. Everaers, H.A. Karimi-Varzaneh, N. Hojdis, F. Fleck, C. Svaneborg. *Macromolecules*, **53** (6), 1901 (2020). DOI: 10.48550/arXiv.1808.03509