

УДК 541.64:539.199

## РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ, СВЯЗАННЫЕ С ПОДВИЖНОСТЬЮ БОКОВОЙ ЭФИРНОЙ ГРУППЫ

© 1993 г. Г. М. Бартенев, В. А. Ломовской

Институт физической химии Российской академии наук  
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 31.02.92 г.

Методами механической релаксации в диапазоне частот  $10^{-2}$  -  $10^3$  Гц и температур  $-50\dots +300^\circ\text{C}$  получены спектры внутреннего трения непластифицированного и пластифицированного ПММА высокой молекулярной массы. Выяснены релаксационные характеристики трех релаксационных переходов:  $\alpha$ -перехода (стеклование),  $\beta$ -перехода, связанного с вращением метилэфирных боковых групп относительно оси полимерной цепи, и  $\gamma_3$ -перехода, обусловленного вращением боковой эфирной группы относительно оси, нормальной к цепи. Показано, что  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы релаксации независимы друг от друга и при больших частотах температура  $\beta$ -перехода находится выше температуры стеклования. Кооперативным процессом релаксации наряду с  $\alpha$ -релаксацией является  $\gamma_3$ -релаксация. Показано, что пластификатор влияет на все три релаксационных процесса, наиболее сильно понижая температуру  $\alpha$ -перехода и наиболее слабо температуру  $\gamma_3$ -перехода.

Наряду с  $\alpha$ -максимумом на спектре внутреннего трения для полиметилметакрилата при низких температурах наблюдается другой хорошо выраженный максимум механических потерь, который в работах [1, 2] обозначен как  $\gamma_3$ -переход, связанный с вращением эфирной группы вокруг оси, нормальной к полимерной цепи. В литературе этот переход часто обозначается как  $\beta$ -релаксация, что не оправдано, так как истинный  $\beta$ -переход у ПММА наблюдается между  $\gamma_3$ - и  $\alpha$ -переходами (рис.1).

В работе [2] предложен метод расчета и рассчитаны непрерывные спектры времен релаксации для непластифицированного и пластифицированного ПММА в области стеклования по спектрам внутреннего трения. Цель настоящей работы – получение и анализ непрерывных спектров времен релаксации и выяснение особенностей  $\gamma_3$ - и  $\beta$ -релаксации в ПММА с высокой молекулярной массой  $M_w = 5 \times 10^6$ .

Исследование релаксационных переходов проводили динамическими методами (свободно застужающие и вынужденные изгибные колебания) в диапазоне частот от  $10^{-2}$  до  $10^3$  Гц и интервале температур от  $-50^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ . При измерении спектров внутреннего трения скорость сканирования температуры составляла 2 град/мин.

На рис. 1 приведены спектры внутреннего трения для непластифицированного ПММА ( $T_c = 109^\circ$ ) и пластифицированного ПММА с 15% дигидрофталата ( $T_c = 75^\circ$ ). На этих спектрах наблюдается четыре максимума механических потерь, соответствующих, согласно классификации релаксационных переходов в ПММА [1], переходам  $\gamma_3$ ,  $\gamma_3$ ,  $\beta$  и  $\alpha$ . Считается, что  $\gamma_3$ -переход связан с вращением группы  $-\text{OCH}_3$  в боковой эфирной

группе,  $\gamma_3$  – с вращением эфирной группы вокруг оси, перпендикулярной полимерной цепи, и  $\beta$ -переход – с вращением боковой эфирной группы вместе с боковой метильной группой  $\text{CH}_3$  вокруг оси полимерной цепи.

Основной  $\alpha$ -максимум связан с сегментальной подвижностью (процессом стеклования). Как видно из рис.1, пластификатор приводит к сильному смещению  $\alpha$ -максимума в область низких температур и к относительно слабым смещениям  $\gamma_3$ - и  $\beta$ -максимумов. На температурное положение  $\gamma_3$ -максимума пластификатор не влияет.

Согласно релаксационной спектрометрии [3 - 5], связь между частотой перехода  $\nu_i$  и температурой перехода  $T_i$  для любого  $i$ -го релаксационного перехода выражается уравнением.

$$\lg \nu_i = \lg \frac{c_i}{2\pi B_i} - \frac{U_i}{2.3kT_i}, \quad (1)$$

где  $U_i$  – энергия активации и  $B_i$  – предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Больцмана–Аррениуса для времени релаксации  $\tau_i$ .

На рис. 2 приведены температурно-частотные зависимости для трех релаксационных переходов  $\alpha$ ,  $\gamma_3$  и  $\beta$ . Характерной особенностью  $\alpha$ -процесса релаксации в ПММА как в пластифицированном, так и в непластифицированном состояниях является нелинейный ход температурно-частотной зависимости (рис. 2), что связано с температурной зависимостью энергии активации  $U_\alpha$  [4] для аморфного полимера.

Температурно-частотные зависимости  $\gamma_3$ - и  $\beta$ -переходов (рис. 2) показывают, что  $\gamma_3$ -переход также характеризуется нелинейностью в отличие от  $\beta$ -перехода, который дает линейную зависи-

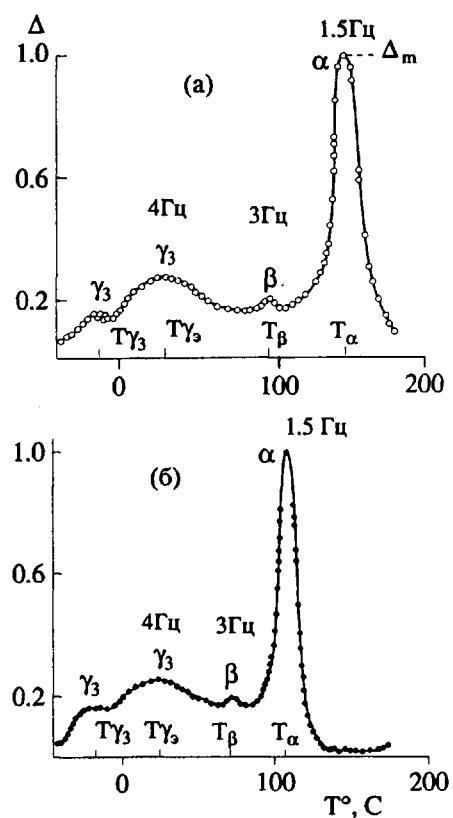


Рис. 1. Спектры внутреннего трения непластифицированного (а) и пластифицированного ПММА (б) при частотах, указанных на графике ( $\Delta$  – логарифмический декремент затухания).

мость и характеризуется энергией активации  $U_\beta$ , не зависящей от температуры.

Экстраполяцией температурно-частотных зависимостей для  $\alpha$ - и  $\gamma_3$ -переходов на ось ординат определяются значения предельных частот  $v_0$  для каждого из процессов релаксации. Экстраполяцию производили аппроксимацией экспериментальных точек на температурно-частотной зависимости полиномом  $n$ -й степени по методу Лагранжа [6]. Степень полинома определяли по методу разделенных разностей. Для  $\beta$ -процесса релаксации экстраполяция прямой отсекает на оси ординат отрезок, равный  $\lg v_0 = 9.3$ . Как видно из рис. 2, полученные значения предельной частоты для любого из рассматриваемых процессов не зависят от наличия или отсутствия пластификатора в структуре ПММА.

Согласно работам [3 - 5], значение предельной частоты  $v_0$  связано с коэффициентом  $B_i$  соотношением  $B_i \approx c_i / 2\pi v_0$ , где для  $\alpha$ -релаксации  $c_i = 10$ , а для мелкомасштабных релаксационных переходов  $\beta$  и  $\gamma_3$   $c_i = 1$ . Для  $\alpha$ -релаксации  $v_0 = 3.16 \times 10^{11}$  Гц, для  $\beta$ -процесса  $v_0 = 2 \times 10^9$  Гц и для  $\gamma_3$ -процесса  $v_0 = 6.3 \times 10^8$  Гц. Соответствующие этим предельным частотам значения  $B_i$  представлены в табл. 1. Для  $\alpha$ -релаксации константа  $B_i = B_\alpha = 5 \times 10^{-12}$

( $\pm 20\%$ ) с имеет значение, характерное для многих гибкоцепных полимеров [3 - 5].

Нелинейность температурно-частотных зависимостей для  $\alpha$ - и  $\gamma_3$ -переходов свидетельствует о кооперативности этих процессов, а следовательно, и о зависимости энергий активации от температуры. Расчет энергий активации  $\alpha$ -,  $\gamma_3$ - и  $\beta$ -процессов проведен по уравнению

$$U_i = 2.3kT_i \lg \frac{c_i}{2\pi v B_i}. \quad (2)$$

Значения  $U_\alpha$  и  $U_{\gamma_3}$  (табл. 1) соответствуют температурам переходов при частоте  $v = 1$  Гц.

Для полимеров температурная зависимость энергии активации  $\alpha$ -релаксации обычно представляется известной формулой Фогеля-Фульчера-Таммана

$$U_\alpha = U_\infty / [1 - (T_0 / T)]. \quad (3)$$

Обработка рассчитанных данных для энергии активации  $\alpha$ -релаксации по уравнению (2) в координатах  $1 / U_\alpha - 1 / T$  приводит к линейной зависимости, из которой определены константы  $U_\infty$  и  $T_0$  (табл. 1). Обработка данных для  $\gamma_3$ -релаксации в этих же координатах приводит к другим значениям  $U_\infty$  и  $T_0$ , также указанным в табл. 1, и, следовательно, энергия активации этого процесса также зависит от температуры по уравнению (3).

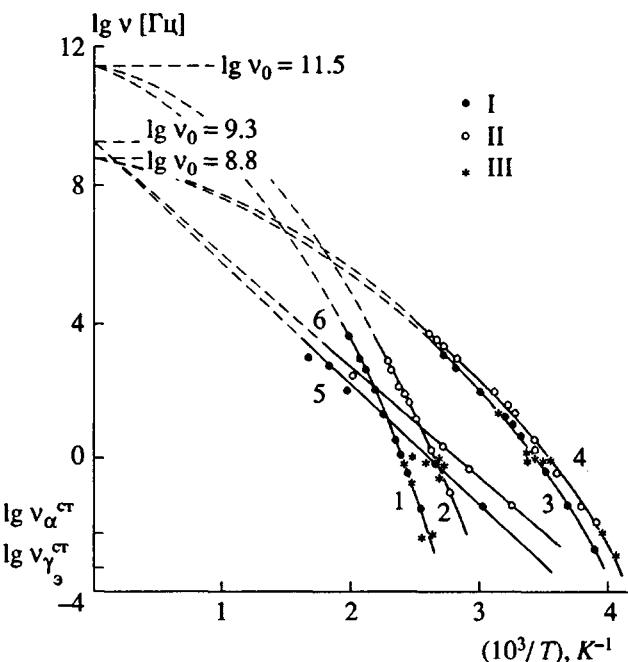


Рис. 2. Температурно-частотные зависимости релаксационных переходов непластифицированного (1, 3, 5) и пластифицированного ПММА (2, 4, 6): 1, 2 –  $\alpha$ -переход; 3, 4 –  $\gamma_3$ -переход; 5, 6 –  $\beta$ -переход. Наши данные: I – для непластифицированного, II – для пластифицированного ПММА и III – данные работы [13 - 17].

Таблица 1. Некоторые параметры переходов в ПММА

Релаксационный переход	Температура перехода $T_i, ^\circ\text{C}$ ( $\nu = 1 \text{ Гц}$ )	Энергия активации $U_i \pm 2, \text{ кДж/моль}$	Коэффициент $B_i \pm 20\%, \text{ с}$	Константы уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана	
				$U_\infty, \text{ кДж / моль}$	$T_0, \text{ К}$
$\gamma_3$	20/12	68*/66.5*	$2.5 \times 10^{-10}$	43.8/48.1	113/92
$\beta$	115/87	69/64	$8 \times 10^{-11}$	69/64	0/0
$\alpha$	140/101	92**/82**	$5 \times 10^{-12}$	37.5/45.5	250/168

Примечание. В числителе – данные для непластифицированного ПММА, в знаменателе – для пластифицированного.

\* В области температур выше  $40^\circ\text{C}$ .

\*\* При температуре 140 и  $101^\circ\text{C}$  соответственно.

Что касается  $\beta$ -релаксации, то обычно для полимеров она относится к некооперативным релаксационным процессам с энергией активации  $U_\beta$ , не зависящей от температуры. Прямые 5 и 6 на рис. 2 подтверждают это. Но особенностью релаксационных свойств ПММА является существование  $\beta$ -перехода независимо от  $\alpha$ -перехода. Так,  $\beta$ -максимум на спектре внутреннего трения наблюдается как слева от  $\alpha$ -максимума при малых частотах (рис. 1), так и справа при больших частотах (рис. 3). Поэтому прямые 5 и 6 на рис. 2 пересекают кривые 1 и 2, относящиеся к  $\alpha$ -релаксации в непластифицированном и пластифицированном ПММА.<sup>1</sup>

Таким образом, можно сделать вывод, что  $\beta$ - и  $\alpha$ -процессы в ПММА не зависят друг от друга. Это резко выделяет ПММА среди других линейных полимеров (полиэтилена, эластомеров и т.д. [7]), для которых  $\beta$ -релаксация характеризуется линейной зависимостью расположенной выше кривой  $\alpha$ -релаксации с  $\nu_0 = 1 \times 10^{12} \text{ Гц}$ , что соответствует коэффициенту  $B_\beta = 1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$ . Это значение связано с вращением групп  $\text{CH}_2$  в цепях гибкоцепных линейных полимеров. В звене ПММА кроме группы  $\text{CH}_2$  имеется другая более громоздкая метилэфирная группа  $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOCH}_3)$ . Соответственно этому следует ожидать два релаксационных перехода – низкотемпературный  $\beta_{\text{CH}_2}$ -переход, связанный с вращением групп  $\text{CH}_2$  относительно оси цепи, и высокотемпературный  $\beta$ -переход вблизи  $\alpha$ -перехода, связанный с вращением метилэфирной группы вокруг оси цепи. Заметим, что  $\beta_{\text{CH}_2}$ -переход обычно наблюдается в полимерах при температурах  $-120 \dots -140^\circ\text{C}$  [7].

На рис. 1а для частоты  $\nu = 3 \text{ Гц}$   $\beta$ -максимум наблюдается при температуре ниже температуры  $\alpha$ -максимума, а на рис. 3 при частоте  $\nu = 5 \times 10^2 \text{ Гц}$  при температуре выше температуры  $\alpha$ -макси-

мума, т. е. во втором случае громоздкая метилэфирная группа не препятствует проявлению гибкости цепей полимера при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Сравнение коэффициента  $B_\beta$ , представляющего собой по физическому смыслу период колебаний кинетической единицы около положения равновесия, для  $\beta_{\text{CH}_2}$ - и  $\beta$ -релаксаций показывает, что период колебаний в потенциальной яме метилэфирной группы:  $\Theta_\beta \approx 8 \times 10^{-11} \text{ с}$ , а период колебания группы  $\text{CH}_2$  ( $\beta_{\text{CH}_2}$ -процесс) равен  $1.6 \times 10^{-13} \text{ с}$ , т.е. наблюдается различие в 500 раз.

На спектрах внутреннего трения имеется хорошо выраженный  $\gamma_3$ -максимум, что позволяет сделать расчет непрерывного спектра времен релаксации для этого перехода и сравнить его с непрерывным спектром времен релаксации для  $\alpha$ -перехода, определенным ранее [2].

Прежде чем рассчитывать непрерывный спектр времен релаксации для  $\gamma_3$ -перехода, убедимся в том, что данный процесс не может быть описан одним временем релаксации. Для этого

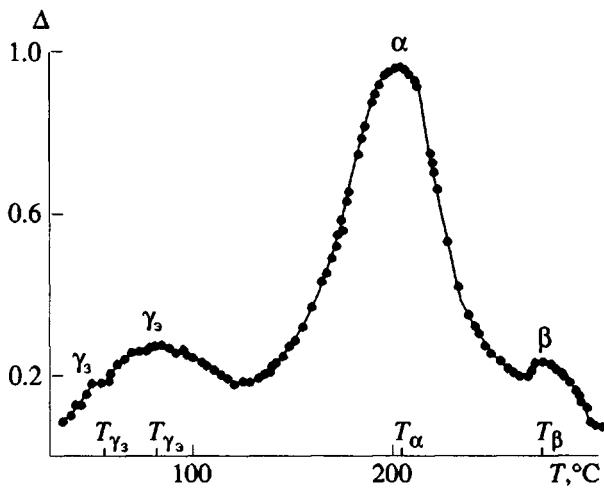


Рис. 3. Спектр внутреннего трения непластифицированного ПММА при частоте  $5 \times 10^2 \text{ Гц}$ .

<sup>1</sup> Аналогичная ситуация наблюдается и для других веществ, например для трикрезилfosфата в работе [8].

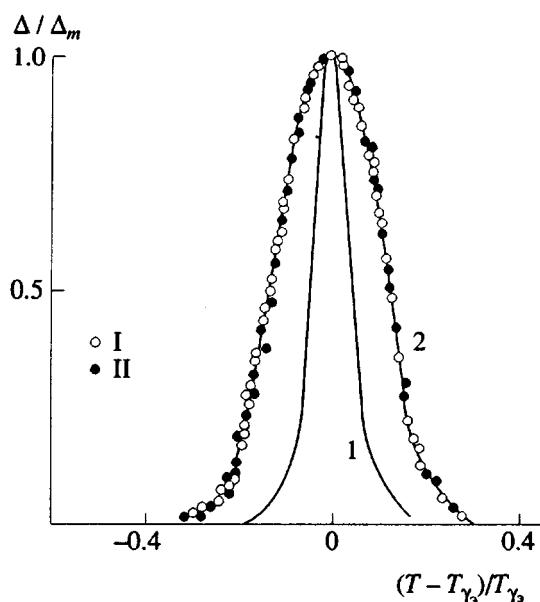


Рис. 4. Температурно-частотная зависимость приведенного фактора потерь  $\Delta / \Delta_m$  для  $\gamma_3$ -перехода при частоте  $v = 4$  Гц: 1 – рассчитанная кривая, построенная по уравнению (4); 2 – экспериментальная кривая, построенная по данным спектров внутреннего трения. I – непластифицированный, II – пластифицированный ПММА.

сопоставим экспериментальные кривые приведенных спектров внутреннего трения (рис. 4) для непластифицированного и пластифицированного ПММА с расчетной кривой для релаксационного процесса с одним временем релаксации  $\tau$  (модель стандартного линейного тела [9, 10], построенной по формуле

$$\Delta / \Delta_m = 2\omega\tau / (1 + \omega^2\tau^2), \quad (4)$$

где  $\Delta$  – показатель потерь (логарифмический декремент затухания), а  $\Delta_m$  – максимальный показатель потерь для  $\gamma_3$ -перехода на спектре внутреннего трения, соответствующий температуре перехода  $T_{\gamma_3}$ ;  $\omega = 2\pi v$  – угловая частота,  $v$  – линейная частота,  $\tau$  – время релаксации, зависящее от температуры по уравнению

$$\tau = \tau_{\gamma_3} = B_{\gamma_3} \exp(U_{\gamma_3}/kT). \quad (5)$$

Здесь энергия активации  $U_{\gamma_3}$  зависит от температуры по уравнению, аналогичному (3).

Из рис. 4 следует, что экспериментальная кривая шире, чем рассчитанная по формулам (4) и (5); это свидетельствует о том, что реальный  $\gamma_3$ -процесс релаксации в ПММА описывается не одним временем релаксации, а непрерывным спектром времен.

Как и для  $\alpha$ -процесса в ПММА [1], будем полагать, что зависимость напряжения и деформации от времени описывается уравнением

линейной вязкоупругости Больцмана, где в качестве ядра используется функция Кольрауша  $\exp[-(t/a)^b]$  (экспоненциальная протяженная функция).

В эту функцию входят два параметра  $a$  и  $b$ , которые необходимо определить по экспериментальным данным спектров внутреннего трения. Параметр  $a$  имеет размерность времени релаксации, и анализ функции Кольрауша для  $\alpha$ -процесса в ПММА [2] позволил установить, что  $a = \tau_\alpha$ , где  $\tau_\alpha$  – время релаксации в максимуме экспериментальной кривой внутреннего трения для данного релаксационного перехода при заданной частоте  $v$ . Аналогичный вывод относится и к  $\gamma_3$ -релаксации ( $a \approx \tau_{\gamma_3}$ ). Это позволяет из соотношения релаксационной спектрометрии  $2\pi v\tau_i = c_i$ , где  $c_i = 1$  для мелкомасштабных процессов релаксации [3 - 5], определить  $\tau_{\gamma_3}$ , а следовательно, и параметр  $a$ .

Для определения численного значения коэффициента  $b$  в функции Кольрауша рассчитываются частотные спектры внутреннего трения для различных значений параметров  $a$  и  $b$ . Расчет частотных спектров  $\Delta/\Delta_m$  при синусоидальном деформировании производится решением уравнения линейной вязкоупругости Больцмана (с ядром релаксации в виде функции Кольрауша) относительно комплексного модуля упругости (сдвига)  $E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$ , где  $E'(\omega)$  – динамический модуль упругости (действительная часть комплексного модуля), а  $E''(\omega)$  – модуль потерь (мнимая часть комплексного модуля). Отношение мнимой составляющей комплексного модуля упругости к действительной является характеристикой механических потерь. Согласно работе [11] имеем

$$\begin{aligned} \Delta &= \pi \operatorname{tg} \delta = \pi \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} = \\ &= \pi \frac{1 - \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^n \Gamma(nb+1)}{(\omega a)^{nb} \Gamma(n+1)} \sin \frac{\pi}{2} nb \right]}{1 - \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{(-1)^n \Gamma(nb+1)}{(\omega a)^{nb} \Gamma(n+1)} \cos \frac{\pi}{2} nb \right]}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $\Delta$  – логарифмический декремент затухания,  $\operatorname{tg} \delta$  – фактор потерь,  $\Gamma$  – гамма-функция. По этому уравнению  $\Delta_m$  рассчитывается при  $\omega a = 1$ .

На рис. 5 представлены рассчитанные частотные спектры приведенных потерь  $\Delta/\Delta_m$  от  $\lg \omega a$  при различных значениях коэффициента  $b$  и нанесенные на них экспериментальные точки для непластифицированного и пластифицированного ПММА, полученными при частоте  $\omega = 25.1$  с<sup>-1</sup> ( $v = 4$  Гц) и параметре  $a = a(T) = \tau_{\gamma_3}(T)$  по уравнению (5).

Из этих спектров видно, что значение коэффициента  $b$  как для непластифицированного, так

и для пластифицированного ПММА равно 0.6 (при  $v = 4$  Гц и  $T = 30^\circ\text{C}$ ). Следовательно, введение пластификатора в структуру ПММА не влияет на ширину непрерывного спектра времен релаксации для  $\gamma_3$ -процесса. При всех исследуемых температурах и частотах коэффициент  $b$  имеет одно и то же значение (рис. 6).

На рис. 6 приведены также данные из работы [2] по температурной зависимости коэффициента  $b$  для  $\alpha$ -процесса для непластифицированного и пластифицированного ПММА. Из рис. 1 следует, во-первых, что ниже температуры  $140^\circ\text{C}$  коэффициент  $b$  является величиной постоянной, не зависящей от температуры, а во-вторых, что коэффициент  $b$  для  $\gamma_3$ -релаксации существенно меньше, чем для  $\alpha$ -релаксации. Это означает, что мелкомасштабная кинетическая единица (эфирная группа) на уровне мелкомасштабной структуры характеризуется более микронеоднородной структурой, чем крупномасштабная кинетическая единица (сегмент), т.е. микронеоднородность сильнее проявляется на мелкомасштабном уровне.

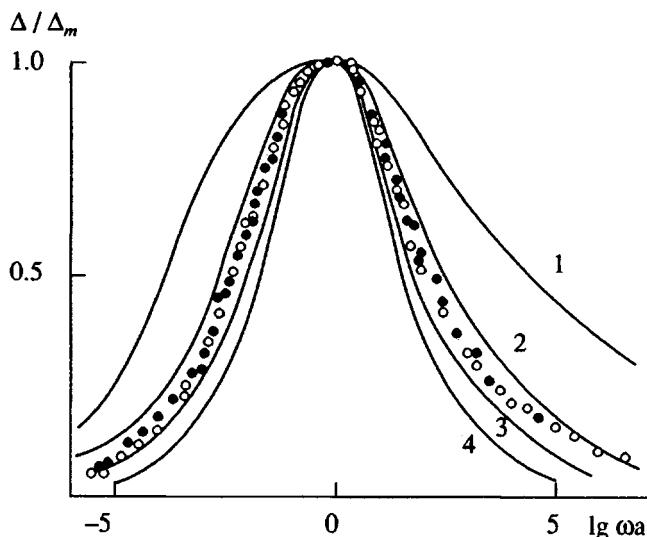


Рис. 5. Частотные спектры внутреннего трения в области  $\gamma_3$ -перехода, построенные по уравнению (6), для значений параметра  $b$ : 0.3 (1); 0.5 (2); 0.7 (3) и 0.8 (4). Точки для пластифицированного и непластифицированного ПММА получены из спектров внутреннего трения при частоте  $\omega = 25.1 \text{ c}^{-1}$  ( $v = 4$  Гц).

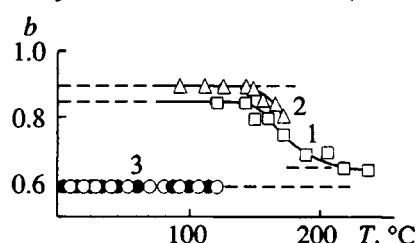


Рис. 6. Температурные зависимости параметра  $b$  в уравнении Кольрауша для  $\alpha$ -релаксации непластифицированного (1) и пластифицированного (2) ПММА, а также для  $\gamma_3$ -релаксации (3).

Как было рассмотрено в работе [2], протяженная экспонента (функция Кольрауша) эквивалентна некоторому непрерывному распределению времен релаксации  $\rho(\tau)$ , которое аналитически не вычисляется, поэтому распределение  $\rho(\tau)$  можно построить лишь графически в результате численных расчетов следующего ряда [11]:

$$\rho(\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (kT)^{nb}}{n! \Gamma(-nb)}, \quad (7)$$

где  $k = 1/a$ ,  $\tau$  — время релаксации ( $0 < \tau < \infty$ ). При  $\tau = 0 \rho(\tau) = 0$ , при  $\tau = \infty \rho(\tau) = 0$ .

По формуле (7) были рассчитаны непрерывные спектры времен релаксации  $\gamma_3$ -процесса в ПММА (рис. 7). На том же рисунке приведены спектры для  $\alpha$ -релаксации непластифицированного ПММА [1]. Как видно, для  $\alpha$ -релаксации повышение температуры ведет к изменению ширины спектра  $\rho(\tau)$  и уменьшению коэффициента  $b$  от 0.85 до 0.65. Для  $\gamma_3$ -релаксации повышение температуры не оказывает влияния на ширину спектра.

При неограниченном росте температуры время релаксации  $\tau_\alpha \rightarrow B_\alpha$  для  $\alpha$ -релаксации и  $\tau_{\gamma_3} \rightarrow B_{\gamma_3}$  для  $\gamma_3$ -релаксации ( $\tau_\alpha$  и  $\tau_{\gamma_3}$  соответствуют максимумам на кривой распределения).

Из данных рис. 7 следует, во-первых, что при низких частотах и низких температурах  $\gamma_3$ -спектр располагается слева от  $\alpha$ -спектра, а при высоких частотах и высоких температурах — справа. Во-вторых, при высоких частотах (высоких температурах) спектры вырождаются в  $\delta$ -функции (дискретные спектры с одним временем релаксации  $\tau = B_\alpha$  и  $\tau = B_{\gamma_3}$ ) и, следовательно, пара-

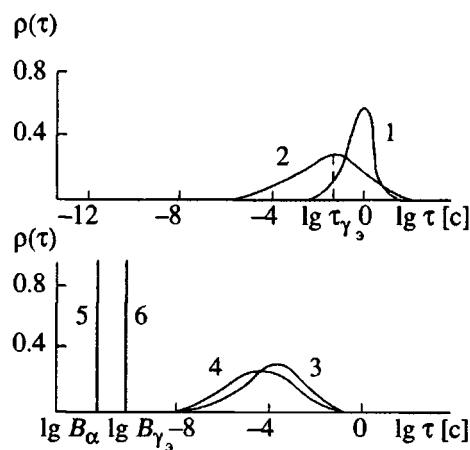


Рис. 7. Непрерывные спектры времен релаксации  $\rho(\tau)$ , рассчитанные по формуле (7) для непластифицированного ПММА: 1, 3, 5 —  $\alpha$ -релаксация при частотах 1.5 Гц;  $4.6 \times 10^3$  Гц и  $v_0 = 3.16 \times 10^{11}$  Гц соответственно; 2, 4, 6 —  $\gamma_3$ -релаксация при частотах 4 Гц;  $6 \times 10^3$  Гц и  $v_0 = 6.3 \times 10^8$  Гц соответственно.

метры функции Кольрауша  $a$  и  $b$  становятся равными  $a = B_\alpha$  или  $B_\gamma$ , и  $b = 1$ .

Эти результаты можно интерпретировать при помощи уравнения Больцмана–Аррениуса

$$\tau_i = B_i \exp[U_i(T)/kT], \quad (8)$$

где  $\tau_i$  – время релаксации  $i$ -го процесса релаксации, который характеризуется коэффициентом  $B_i$ , не зависящим от температуры. Времена релаксации зависят от двух сомножителей  $B_i$  и  $\exp(U_i/kT)$ . При  $T \rightarrow \infty \exp(U_i/kT) \rightarrow 1$  и время релаксации определяется коэффициентом  $B_i$  (периодом колебания кинетической единицы), при  $T \rightarrow 0 \exp(U_i/kT) \rightarrow \infty$  большое время релаксации определяется экспонентой, а не коэффициентом  $B_i$ .

Возможны три фактора, влияющие на коэффициент  $b$  и ширину спектра времен релаксации. Первый связан с температурой и при  $T \rightarrow \infty$  распределение времен релаксации стремится к  $\delta$ -функции, а следовательно, к  $b = 1$ . Второй – с влиянием сил сцепления (межмолекулярного взаимодействия), которое уменьшается с увеличением температуры, что отражается на понижении энергии активации  $U_i(T)$ . Коэффициент  $b$  при этом с повышением температуры будет быстрее стремиться к единице. Третий – с изменением микронеоднородности структуры при увеличении температуры, что приводит к более однородной структуре и к дополнительному увеличению коэффициента  $b$ .

В заключение отметим, что при  $b = 0.5$  спектр времен релаксации, отвечающий функции Кольрауша, может быть выражен аналитически точно [18].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
- Бартенев Г.М., Ломовский В.А., Карадашова Н.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 45.
- Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
- Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
- Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.
- Уиттекер Э., Робинсон Г. Математическая обработка результатов наблюдений / Пер. с англ. под ред. Гюнтера Н.М. Л.; М., 1933.
- Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
- Rössler E. // J. Non-Crystalline Solids. 1991. V.131-133. Pt I. P. 242.
- Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969.
- Гольберг И.И. Механическое поведение полимерных материалов. М.: Химия, 1970.
- Макаров В.Н., Балашов Ю.С. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 1. С. 74.
- De Bast J., Gilard P. // Phys. Chem. Glasses. 1963. V. 4. N. 4. P. 117.
- Johnson F.A., Radon J.C. // Eng. Fracture. Mech. 1972. V. 4. N. 3. P. 555.
- Call W.G., McCrum N.G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. N. 2. P.189.
- Waterman H.A. // Rheol. Acta. 1977. V. 16. N. 1. P. 31.
- Nederveen C.J., Van der Wal C.W. // Rheol. Acta. 1967. V. 6. N. 4. P. 316.
- Sinnot K.M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 35. N. 2. P. 273.
- Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.

## Relaxation Transitions in Poly(methyl methacrylate) Associated with Mobility of Side Ester Group

G. M. Bartenev and V. A. Lomovskoi

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii Pr. 31, Moscow, 117915 Russia

**Abstract** – The spectra of internal friction in nonplasticized and plasticized high-molecular-mass poly(methyl methacrylate) were measured in the frequency range  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  Hz and temperatures from  $-50$  to  $+300^\circ\text{C}$  by mechanical relaxation methods. Relaxation characteristics are obtained for three relaxation transitions:  $\alpha$ -transition (glass transition),  $\beta$ -transition related to the rotation of methylester side groups around the axis of the polymer chain, and  $\gamma_e$ -transitions due to the rotation of the ester side group around an axis orthogonal to that of the chain.  $\alpha$  and  $\beta$ -relaxation processes are shown to be independent of each other, as a result at high frequencies,  $\beta$ -transition temperature is higher than the glass transition temperature. Both  $\alpha$  and  $\gamma_e$  are cooperative relaxation processes. The plasticizer is shown to affect all three relaxation processes and to decrease the corresponding transition temperatures. The strongest effect is observed in the case of  $\alpha$ -transition, the weakest – for  $\gamma_e$ -transition.