

УДК 541.64.539.199

## ГЕТЕРОГЕННОСТЬ СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ В СОВМЕСТИМОЙ СМЕСИ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИВИНИЛМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ<sup>1</sup>

© 1997 г. В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, Н. Н. Песчанская, П. Н. Якушев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 02.02.96 г.  
Принята в печать 28.02.96 г.

Исследована сегментальная динамика в аномально широком переходе стеклования совместимой смеси полистирола с поливинилметиловым эфиром. Измерения проводили методом ДСК. Использовали также температурные спектры скорости ползучести, полученные с применением лазерного интерферометра. Наблюдали динамическую гетерогенность, которая нашла выражение в сложном характере изменения теплоемкости, экстремальной температурной зависимости и широкой дисперсии энергий активации сегментального движения в указанном переходе. Это обусловлено участием в нем некооперативных и в разной мере кооперированных движений разнородных сегментов; последние обнаруживаются раздельно по пикам скоростей ползучести. Показана предсказуемость наблюдаемых эффектов на основе концепции единой сегментальной природы  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксаций в гибкоцепных полимерах.

В предыдущей работе [1] было показано своеобразное проявление гетерогенности сегментальной динамики в совместимых смесях аморфных полимеров: в однофазных смесях ПС с поли- $\alpha$ -метилстиролом (ПМС) наблюдали два перехода стеклования с резко сниженными температурами и активационными параметрами, проявляющиеся в узких температурных диапазонах. В предельных случаях эти характеристики оказались близкими к параметрам  $\beta$ -релаксации в чистых ПС и ПМС. Объяснение таким результатам было дано на основе концепции общей сегментальной природы  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксаций в гибкоцепных полимерах как соответственно межмолекулярно кооперированных и независимых движений корреляционных участков цепей – куновских сегментов [2–4]. Два перехода стеклования отражали в этом случае явление “раскооперации” и независимого движения разнородных сегментов.

Однако более типичным для термодинамически совместимых, морфологически гомогенных смесей является существование одного перехода стеклования и таких “аномалий” как многократное уширение его температурного диапазона, асимметрия дисперсии характеристик сегментальной релаксации и т.д., что наблюдалось, например, для смесей ПС с поливинилметиловым эфиrom (ПВМЭ) или

1,2-полибутадиена с полизопреном [5–9]. Аномально широкие интервалы стеклования рассматривали, большей частью гипотетически, как следствие гетерогенности сегментальной динамики [7–12]. Следует отметить, что при этом существуют экспериментальные доказательства сегментального смешения компонентов в совместимых смесях, полученные методами ЯМР [10], флуоресцентным и нейтронного рассеяния [13], методом ИК-спектроскопии [1] и другими. Однако в измерениях ЯМР  $^{13}\text{C}$  [10, 14], выполненных на совместимых смесях с одной широкой областью стеклования, была обнаружена раздельная сегментальная динамика компонентов.

В последние годы было предложено несколько моделей, в которых предполагаемая гетерогенность сегментальной динамики в аномально широком интервале стеклования смесей связывалась с локальными флуктуациями состава [15], флуктуациями плотности [12] или с межмолекулярной кооперативностью сегментальной релаксации [11].

В настоящей работе приводятся экспериментальные данные, подтверждающие гетерогенность сегментальной динамики в широком температурном интервале стеклования на примере совместимой смеси ПС–ПВМЭ. Эти результаты в принципе не противоречат указанным моделям, однако наиболее прямым образом могут быть интерпретированы и в определенной мере прогнозированы именно на основании общего подхода, упомянутого в начале статьи.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09322а).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сегментальную динамику совместимой смеси ПС : ПВМЭ = 45 : 55 исследовали двумя методами – ДСК и высокоразрешающей спектроскопии по скорости ползучести (ССП).

Для приготовления смеси использовали атактические ПС и ПВМЭ с  $\bar{M}_w = 3 \times 10^5$  и  $4.4 \times 10^4$  и полидисперсностью  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.06$  и 2.3 соответственно; последнюю оценивали методом ГПХ, используя растворы в ТГФ при 298 К.

Пленки смеси толщиной 0.1 мм отливали из раствора в бензоле на стеклянную пластину. После выдержки пленки в течение 24 ч при комнатной температуре следы растворителя удаляли нагреванием в вакууме в течение 36 ч при 320 К (температура начала микрофазового разделения этой смеси – 380 К [16]).

Кривые ДСК получали на калориметре "Rheo-Elmer DSC-2" при нагревании в диапазоне 180–400 К в атмосфере азота или гелия со скоростью  $v = 5, 10, 20$  или  $40$  град/мин. Определяли температуру начала, полувысоты и окончания ступенек теплоемкости в переходе стеклования. Смещение этих характеристических температур при изменении скорости нагревания  $v$  находило отражение в линейных зависимостях  $\ln v - T^{-1}$ , по которым вычисляли (с точностью 10%) энергию активации  $Q$  сегментального движения.

Температурные спектры скоростей ползучести получали, как и в предшествующих работах [17–21], используя в измерительной схеме интерферометр Майкельсона на основе Не–Не-лазера с длиной волны  $\lambda = 0.63$  мкм. Запись деформации во времени производили на интерферограммах в виде последовательности биений, по частоте  $v$  которых определяли относительную скорость пол-

зучести  $\dot{\epsilon} = \frac{\lambda v}{2l_0}$ , где  $l_0$  – начальная длина образца.

В данной работе опыты проводили в условиях одностороннего растяжения пленок, вырубленных в виде лопаток с длиной и шириной рабочей части 22 и 5 мм соответственно.

ССП получали в интервале 175–290 К, охватывающем (с учетом более низких, чем в опытах ДСК, частот измерений) область стеклования исследуемой смеси, а также область сегментальной ( $\alpha$ -,  $\beta$ -переходы) релаксации в чистом ПВМЭ.

Образец охлаждали до наименьшей температуры опытов и к нему прикладывалось напряжение  $\sigma = 0.33$  МПа, в несколько раз меньшее предела текучести при 290 К. Напряжение выбирали как минимально возможное для достижения достаточной скорости деформации и высокой точности измерений  $\dot{\epsilon}$ , которая равнялась 1% на базе прироста деформации в ходе опыта 300 нм ( $10^{-3}\%$ ). Большие напряжения приводят к структурным изменениям в образце, и спектры оказываются искаженными ("сглаженными").

После записи интерферограммы при заданной температуре и определения величины  $\dot{\epsilon}$ , образец разгружали и нагревали со скоростью 1 град/мин на 4–5 град, затем вновь нагружали той же нагрузкой, производили измерение и т.п. Поскольку скорость малых деформаций в этих условиях уменьшается во времени, ее измеряли через одно и то же время после момента нагружения при каждой температуре – 10 и 100 с.

Получаемые таким образом зависимости  $\dot{\epsilon}(T)$  дают спектры скоростей ползучести, в которых температурные участки повышенных скоростей ползучести (пики) соответствуют релаксационным переходам при частотах  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  Гц. Спектры скоростей отличаются значительно более высоким разрешением [17–21] по сравнению со спектрами, получаемыми традиционными методами релаксационной спектрометрии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На кривой ДСК исследуемой совместимой смеси отсутствуют аномалии теплоемкости при температурах стеклования чистых компонентов: сложная ступенька  $\Delta C_p$ , включающая две стадии, наблюдается в промежуточном диапазоне температур, намного более широком, чем интервалы стеклования  $\Delta T_c$  в чистых полимерах – ПВМЭ (рис. 1) или ПС [1, 2]. Такие же широкие интервалы стеклования (до 50–60 К) наблюдали калориметрически и для других смесей ПС–ПВМЭ, содержащих 50–70 мас. % ПС [16].

Энергию активации  $Q$  определяли, исходя из пяти температурных точек, обозначенных на рис. 1 и отвечающих началу, полувысоте и окончанию

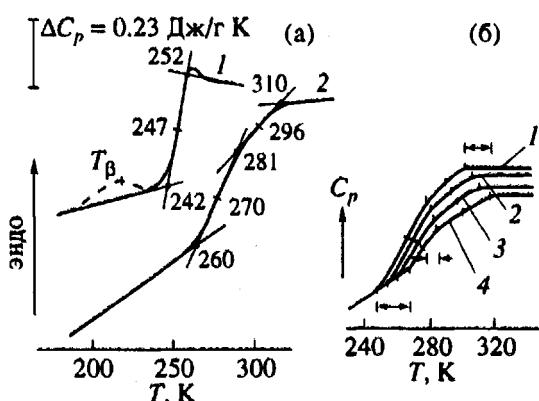


Рис. 1. Кривые ДСК для ПВМЭ (1) и смеси ПС–ПВМЭ (2), полученные при нагревании со скоростью 20 град/мин (а), а также для той же смеси при скорости 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 40 град/мин (4) (б).

обеих стадий ступеньки теплоемкости в интервале стеклования смеси. При вариации скорости нагревания наблюдали неодинаковые по величине смещения этих температур. Как видно из рис. 2, их линейные зависимости от скорости нагревания (в аррениусовских координатах) имеют неодинаковый наклон: значения  $Q$  изменяются от 96 до 230 кДж/моль.

На рис. 3 приводится полученная зависимость  $Q(T)$  для интервала стеклования смеси и для сравнения показан ход температурных зависимостей энергии активации сегментального движения, измеренных нами ранее [2, 16] в диапазонах от температуры  $\beta$ -релаксации  $T_\beta$  до  $T_c$  для чистых ПВМЭ и ПС. Вертикальные заштрихованные полосы обозначают калориметрические интервалы переходов стеклования. Согласно работам [2, 16], при  $v = 0.1$  Гц для чистого ПВМЭ  $T_\beta \approx 215$  К,  $T_c \approx 247$  К,  $Q_\beta \approx 43 \pm 5$  кДж/моль и  $Q_\alpha \approx 130 \pm 15$  кДж/моль, а для ПС  $T_\beta \approx 320$  К,  $T_c \approx 375$  К,  $Q_\beta \approx 100 \pm 10$  кДж/моль и  $Q_\alpha \approx 400 \pm 40$  кДж/моль.

Наклонная заштрихованная полоса на рис. 3 соответствует температурной зависимости энергии активации некооперативных (бензэнтропийных) релаксационных процессов при  $v = 10^{-2}-10^{-1}$  Гц в аррениусовском выражении для частоты перескоков кинетических единиц

$$v \approx 10^{13} \exp(-Q/RT)$$

Отклонение кривых  $Q(T)$  от этой полосы характеризует степень межмолекулярной кооперативности сегментального движения. Следует отметить, что зависимости 2 и 3 на рис. 3 вполне типичны: подобные кривые получали и для других стеклообразных полимеров – методами ДСК [2, 22, 23] и термостимулированного деполяризационного тока [24].

Для интервала  $\Delta T_c$  смеси кривая  $Q(T)$  экстремальна: края дисперсии характеризуют практический некооперативные движения сегментов при 260 и 310 К, а другие значения энергии активации – в разной мере кооперированное движение. Следовательно, в отличие от узких интервалов стеклования  $\Delta T_c$  в чистых полимерах (рис. 3) и смесях ПС–ПМС [11], когда величина  $Q$  в пределах перехода изменялась не более, чем на 10–20%, в интервале стеклования смеси ПС–ПВМЭ  $Q$  изменяется в 2.5 раза, т.е. имеет место действительно широкая дисперсия разных по степени кооперативности сегментальных движений.

Экстремальную зависимость  $Q(T)$  наблюдали ранее и для сегментальной динамики чистых аморфных полимеров [2, 24, 25]. Однако в этом случае охватываемый ею температурный диапазон был во много раз шире калориметрического интервала  $\Delta T_c$  и простирался от  $T_\beta$  до  $T_H$ . Поскольку при низких частотах  $v = 10^{-2}-1$  Гц, согласно Бойеру [26],  $T_\beta = (0.75 \pm 0.05)T_c$  и  $T_H \approx (1.2-1.3)T_c$

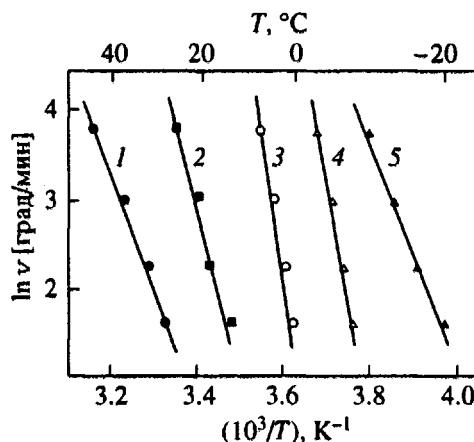


Рис. 2. Зависимости характерных температур в широком интервале стеклования совместимой ПС–ПВМЭ смеси (рис. 1б) от скорости нагревания.  $Q = 105$  (1), 132 (2), 230 (3), 210 (4) и 96 кДж/моль (5).

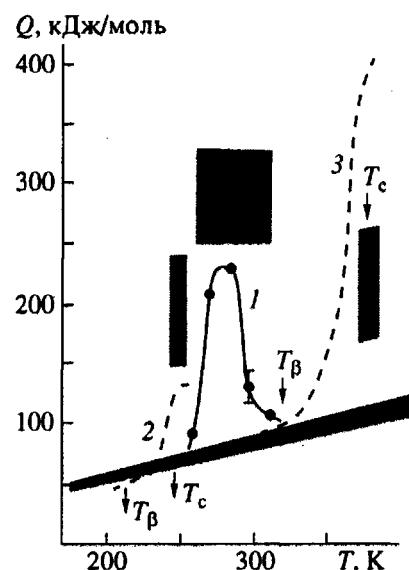


Рис. 3. Температурные зависимости энергии активации сегментального движения в интервале стеклования  $\Delta T_c$  совместимой смеси ПС–ПВМЭ (1) и в интервалах  $T_\beta-T_c$  для чистых ПВМЭ (2) и ПС (3) (последние – по данным [1, 2]). Заштрихованные вертикальные полосы отвечают калориметрическим интервалам стеклования в полимерах и их смеси, а наклонная полоса – соотношению  $Q(T)$  для некооперативных релаксационных процессов при частоте  $v = (10^{-2}-10^{-1})$  Гц.

(см. также литературу в работах [2, 3]), этот диапазон достигает 150–200 К. Максимум  $Q$  при  $T_c$  отвечает при таких частотах параметру (степени) межмолекулярной кооперативности движения соседних сегментов в акте  $\alpha$ -перехода  $Z \approx 4 \pm 1$  [2, 3, 22, 23]. Ниже  $T_c$  с уменьшением температуры, как это видно из рис. 3 (кривые 1 и 3), кооперативное

движение сегментов постепенно "вымораживается" и при  $T_\beta$  сохраняется лишь некооперативное их движение ( $Z = 1$ ) в местах неплотной упаковки и повышенного свободного объема. Выше  $T_c$  по мере нагревания полимера и благодаря росту свободного объема степень кооперативности сегментального движения также понижается и при  $T > T_h$ , в расплаве полимера оно вновь приобретает некооперативный характер, близко соответствующий по энергии активации твердотельной  $\beta$ -релаксации. При этом, однако, сегментальное движение реализуется уже не локально, как в  $\beta$ -переходе, а во всем объеме полимера (см. экспериментальные доказательства сказанного в работах [2, 3]).

Таким образом, сходство между экстремальными зависимостями  $Q(T)$  для сегментальной динамики в чистых полимерах и зависимостью  $I$  на рис. 3 для интервала стеклования совместимой смеси ПС-ПВМЭ состоит в проявлении в обоих случаях широкой дисперсии сегментальных движений, различающихся по степени их межмолекулярной кооперативности.

Вместе с тем при анализе зависимости  $I$  следует учитывать фактор смешения разнородных сегментов. Согласно анализу [2, 3], подтвержденному экспериментальными данными, полученными для блок- и привитых сополимеров, а также для пластифицированных полимеров [2, 27–31], при утрате кооперативного характера сегментального движения в многокомпонентной системе температуры и энергии активации новых переходов стеклования должны быть практически равными  $T_\beta$  и  $Q_\beta$ , если сегмент "соседствует" с такими же сегментами, или равными  $T^*$  и  $Q^*$  при его соседстве с ионородными сегментами, где

$$Q^* \approx (0.3 \pm 0.05) \left( \frac{\delta_1^2 + \delta_2^2}{2} \right) V_m S + B$$

$$T^* = Q^* (0.25 - 0.019 \lg v)^{-1}$$

или

$$\frac{(0.25 - 0.019 \lg v) T^* - B}{(0.25 - 0.019 \lg v) T_\beta - B} = \frac{\delta_1^2 + \delta_2^2}{2 \delta_1^2}$$

Здесь  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – параметры растворимости компонентов 1 и 2,  $V_m$  – мольный объем,  $S$  – число повторяющихся звеньев в статистическом (куновском) сегменте и барьере внутреннего вращения в гибких цепях  $B = 10 \pm 5$  кДж/моль.

Поскольку  $\delta_{\text{ПС}} = 18$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> и  $\delta_{\text{ПВМЭ}} = 16.5$  (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, проявление некооперативного движения сегментов ПС в смеси ожидается, согласно этим формулам, при  $T^* \approx 260$ –290 К и  $Q^* = 90$  кДж/моль в случае их "соседства" с сегментами ПВМЭ или при параметрах  $\beta$ -перехода в ПС, т.е. при  $T_\beta \approx 320$  К (область  $\beta$ -релаксации

300–330 К) и  $Q_\beta = 100$  кДж/моль. Действительно, крайние точки дисперсии  $Q(T)$  в интервале стеклования смеси (рис. 3) близко соответствуют именно этим значениям. В промежуточной же области температур (270–300 К) повышенные значения  $Q$  отвечают в разной мере кооперированному движению разнородных сегментов.

Ведущую роль в кооперативной динамике ПС-ПВМЭ играет, очевидно, ПС: при температурах  $T_\beta(\text{ПВМЭ})$  и  $T_c(\text{ПВМЭ})$  сегментальное движение в ПВМЭ цепях в смеси в основном подавлено, поскольку оно не проявляется на ее кривой ДСК (рис. 1). Определенная подчиненность динамики цепей ПВМЭ в рассматриваемой смеси следует также из данных ЯМР [14]. Поэтому, судя по величинам барьеров  $Q$  при 270–300 К, их можно предположительно отнести к коррелированному движению сегмента ПС с одним, двумя или тремя сегментами ПВМЭ [ $Q = Q_\beta(\text{ПС}) + (2 \pm 1)Q_\beta(\text{ПВМЭ})$ ].

Гетерогенность сегментальной динамики, наблюдающаяся в интервале стеклования совместимой смеси, может быть связана с наноскопическими флуктуациями состава и(или) с неравномерным распределением свободного объема. Ввиду этого из сопоставления результатов исследования совместимых смесей ПС-ПМС [1] и данной работы можно сделать следующий нетривиальный вывод. Проявление двух переходов стеклования в смеси может считаться критерием микрофазового разделения только при условии близкого соответствия их температур и активационных характеристикам переходов в чистых полимерах. В иных же случаях, как, например, для совместимых смесей ПС-ПМС, когда эти характеристики соответствовали  $\beta$ -переходам компонентов смеси, степень сегментального смешения может быть весьма высокой и даже большей, чем в данном случае совместимой смеси с одним широким интервалом стеклования, обусловленным большой гетерогенностью сегментальной динамики.

На рис. 4 приводятся спектры скоростей ползучести пленок исследуемой смеси, измеренных в условиях растяжения при небольшом напряжении. Предварительные опыты показали, что основной температурный диапазон проявления сегментальных релаксаций смешен в данном случае на ~30–40 К к низким температурам по сравнению с их проявлением на кривой ДСК; поэтому измерения методом ССП выполняли в интервале 175–290 К. Такое смешение может быть обусловлено двумя причинами – иной временной шкалой измерений (эквивалентно уменьшению частоты на величину до 1.5–2 порядков) и эффектом механической активации процесса релаксации.

Как видно из рис. 4, увеличение на порядок времени, с которого начинается измерение скоростей ползучести, дает более низкие значения  $\dot{\epsilon}$ , однако

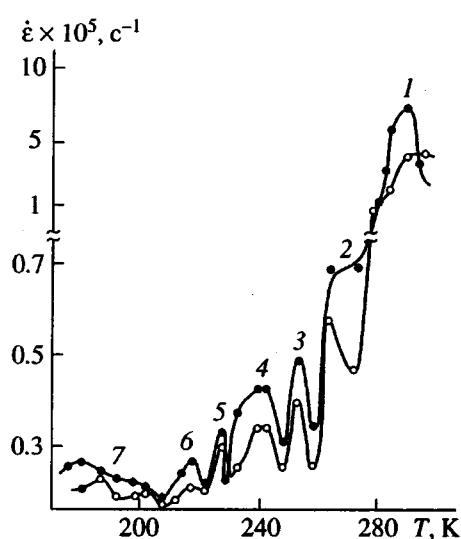


Рис. 4. Спектры скоростей ползучести совместной смеси ПС–ПВМЭ, измеренные через 10 с (темные точки) и 100 с (светлые точки) с момента нагружения растяжением при  $\sigma = 0.33$  МПа. Цифры 1–7 обозначают пики скоростей.

положение пиков скоростей на температурной шкале в основном сохраняется. Наиболее интересный результат здесь состоит в том, что высокоразрешающая ССП позволила наблюдать дискретно несколько видов, по меньшей мере пять (пики 1–5) сегментальных движений при  $\sim 225, 240, 250, 265$  и  $280$  К, соответствующих, с учетом указанного выше сдвига по температуре, дисперсии сегментальных движений в диапазоне  $260$ – $310$  К на рис. 3. Конечно, методом ССП, подобно другим методам механической релаксационной спектрометрии, нельзя однозначно интерпретировать получаемые пики без привлечения других данных. Однако соответствие полученных спектров данным ДСК позволяет рассматривать пики  $\dot{\epsilon}$  как “отклики” микропластичности на размораживание некооперативных и в разной мере кооперированных сегментальных движений.

На рис. 1 показано проявление  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов на кривой ДСК чистого ПВМЭ (методика “выявления”  $\beta$ -перехода была описана ранее [2]). Для исследуемой смеси они калориметрически не проявляются, по-видимому, вследствие их малого вклада в изменение теплоемкости смеси. Однако в ССП наблюдаются слабые эффекты при  $180$ – $220$  К, которые предположительно можно считать реакцией микропластичности системы именно на эти релаксационные процессы.

Авторы выражают искреннюю признательность проф. R. Prud'homme (University Laval, Quebec, Canada) за предоставленные для исследования образцы совместной смеси ПС с ПВМЭ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берштейн В.А., Егорова Л.М., Рыжов В.А. // Высокомолек. соед. (в печати).
2. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
3. Bershtein V.A., Egorov V.M., Egorova L.M., Ryzhov V.A. // Thermochim. Acta (a special issue “Thermal Analysis and Calorimetry in Polymer Physics”). 1994. V. 238. P. 41.
4. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 114. P. 43.
5. Aubin M., Prud'homme R.E. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. № 21. P. 1355.
6. Roland C.M., Ngai K.L. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 19. P. 5315.
7. Roovers J., Toporowski P.M. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 13. P. 3454.
8. McGrath K.J., Roland C.M. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172–174. P. 891.
9. Alegria A., Colmenero J., Ngai K.L., Roland C.M. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4486.
10. Miller J.B., McGrath K.J., Roland C.M., Trask C.A., Garroway A.N. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 21. P. 4543.
11. Roland C.M., Ngai K.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 1. P. 363.
12. Jäckle J. // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 172–174. P. 104.
13. Halary J.L., Ben Cheikh Larbi F., Oudin P., Monnerie L. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. S. 2117.
14. Le Menestrel C., Kenwright A.M., Sergot P., Lau-prêtre F., Monnerie L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 12. P. 3020.
15. Fischer E.W., Zetsche A. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1992.
16. Bershtein V.A., Egorova L.M., Prud'homme R.E. // J. Macromol. Sci. (in press).
17. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Степанов В.А. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 4. С. 1202.
18. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Христова Ю., Топлийска А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 9. С. 1493.
19. Yakushev P.N., Peschanskaya N.N., Shpeizman V.V. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 20. P. 245.
20. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Суровова В.Ю. // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. № 9. С. 2602.
21. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Sinani A.B., Bershtein V.A. // Thermochim. Acta (a special issue “Thermal Analysis and Calorimetry in Polymer Physics”). 1994. V. 238. P. 429.
22. Берштейн В.А., Егоров В.М., Емельянов Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
23. Bershtein V.A., Egorov V.M., Podolsky A.F., Stepanov V.A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1985. V. 23. № 7. P. 371.
24. Sauer B.B., Avakian P. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5128.

25. McCrum N.H., Read B.E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. New York: Wiley, 1967.
26. Boyer R.F. // J. Macromol. Sci. B. 1980. V. 18. № 3. P. 461.
27. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М., Жданов Ф.Ф., Слонимский Г.Л., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Грищенко О.Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2360.
28. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Макарова Л.И., Мартиросов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2553.
29. Берштейн В.А., Егоров Л.М., Гинзбург Л.И., Ганичева С.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2564.
30. Берштейн В.А., Егорова Л.М., Егоров В.М., Синани А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2482.
31. Берштейн В.А., Егорова Л.М., Егоров В.М., Песчанская Н.Н., Синани А.Б., Якушев П.Н., Баращков О.К., Бурштейн Р.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 268.

## Segmental Dynamics Heterogeneity in a Miscible Polystyrene–Poly(vinyl methyl ether) Blend

V. A. Bershtein, L. M. Egorova, N. N. Peschanskaya, and P. N. Yakushev

*Ioffe Physocitechnical Institute, Russian Academy of Sciences,  
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

**Abstract**—Segmental dynamics in a miscible polystyrene–poly(vinyl methyl ether) blend characterized by an abnormally wide glass transition region was studied using DSC and temperature laser-interferometric Creep Rate Spectroscopy. The dynamic heterogeneity observed revealed itself in a complex pattern of the variation of heat capacity; the temperature dependence of activation energies for segmental motion in this transition showed a maximum and the activation energies for segmental motion were characterized by significant dispersion. The dispersion of activation energies was attributed to the fact that the corresponding segmental motions involve noncooperative motions of different segments and the motions described by different extents of cooperativity. These motions were identified as individual peaks in the creep rate spectra. It was demonstrated that all of the observed effects could be predicted within the framework of the concept assuming common segmental origin of both  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations in flexible-chain polymers.