

УДК 541.64:539.199

**РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ
ПО ДАННЫМ ДИНАМИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ, ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО КРИПА
И СПЕКТРА СКОРОСТЕЙ ПОЛЗУЧЕСТИ**

© 2001 г. Г. М. Бартенев

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

Поступила в редакцию 28.12.1999 г.
Принята в печать 23.11.2000 г.

Данные по релаксационным переходам в ПММА, полученные в широком температурном интервале $-200\dots+450^{\circ}\text{C}$ методами динамической спектроскопии (спектры внутреннего трения) и нединамической механической спектроскопии (спектры термостимулированного крипа и спектры скоростей ползучести), показывают, что множественность релаксационных переходов, наблюдаемая на спектрах внутреннего трения, характерна и для данных нединамической механической спектроскопии. При этом температуры релаксационных переходов и максимумы на спектрах термостимулированного крипа и спектрах скоростей ползучести совпадают с температурами переходов и максимумами на спектрах внутреннего трения при частотах, эквивалентных временным режимам, применяемым в нединамических методах испытания полимеров. Молекулярная природа релаксационных переходов в ПММА, установленная методами динамической механической спектроскопии, позволяет однозначно выяснить природу максимумов и температур переходов на спектрах нединамической механической спектроскопии.

Множество релаксационных переходов, обнаруженное в ПММА в работе [1], объясняется большими возможностями динамической механической спектроскопии [2]. Здесь прежде всего играет роль универсальность действия механических полей (поля упругих напряжений) на структурные элементы полимера: такие поля действуют на все структурные элементы и соответственно на все подсистемы полимера. В отличие от этого, электрические и магнитные поля действуют только на те подсистемы, которые состоят из структурных элементов, обладающих электрическим зарядом, электрическим дипольным моментом или же магнитным моментом. На подсистемы, в которых структурные элементы не обладают электрическим или магнитным моментами, такие поля не действуют, следовательно, с их помощью нельзя обнаружить соответствующие типы молекулярной подвижности.

В связи с этим применение механических периодических полей представляет большие возможности для изучения всего спектра релаксацион-

ных переходов в полимерах. Динамический механический метод позволяет охватить при всех температурах широкий диапазон частот от 10^{-4} до 10^6 Гц (включая и ультразвуковой диапазон) и соответственно широкий набор времен релаксационных переходов. Такие же возможности характерны для диэлектрической релаксации, но при этом следует учитывать ограничения, указанные выше.

К настоящему времени большой набор релаксационных переходов в ПММА был обнаружен, кроме работы [1], и в других работах, где применялись так называемые методы нединамической релаксационной спектрометрии [3–9]. Так, в работах [3–6] использован метод, аналогичный методу релаксации напряжения. Релаксационные переходы наблюдались по температурной зависимости скорости ползучести при деформации одноосного сжатия в условиях постоянного напряжения $\sigma = \text{const}$. Опыты проводили при малых напряжениях и деформациях, что обеспечивало практически полную неизменность структуры по-

лимера, а также линейный режим вязкоупругости. Скорость ползучести ПММА определяли в области $-150^{\circ}\text{C} \dots +200^{\circ}\text{C}$, т.е. ниже и выше $T_g \sim 112^{\circ}\text{C}$. Величину $\dot{\epsilon}$ измеряли с помощью лазерного интерферометра при заданной температуре в интервале времени 10–100 с. В результате наблюдался температурный спектр скоростей ползучести (ССП) с максимумами $\dot{\epsilon}$, указывающими на отдельные релаксационные переходы различной природы. При этом молекулярная природа большинства переходов осталась невыясненной.

В отсутствие периодических силовых полей для обнаружения механической релаксации полимерная система должна выводиться из состояния равновесия либо под действием заданной деформации $\epsilon = \text{const}$ (тогда измеряется релаксация напряжения $\sigma = \sigma(t)$), либо под действием заданного напряжения $\sigma = \text{const}$ (тогда измеряется ползучесть (крип) $\epsilon = \epsilon(t)$).

Если напряжение приложить к полимеру при температуре выше T_g и выждать определенное время, в течение которого релаксационные процессы в полимере пройдут вплоть до равновесного состояния, соответствующего данному напряжению, то в последующем могут иметь место два случая.

1. Если удалить нагрузку при этой высокой температуре, то деформация будет постепенно релаксировать до нуля.

2. Если не снимая нагрузку произвести быстрое охлаждение образца до низких температур, то релаксационные процессы “заморозятся” и после снятия напряжения деформированный образец будет находиться в неравновесном состоянии. Если такой образец нагревать с постоянной скоростью $w = dT/dt = \text{const}$, то будет наблюдаться его постепенный переход к исходным размерам (крип). При этом будут последовательно размораживаться отдельные релаксационные процессы при соответствующих температурах T_i .

Такой процесс размораживания различных форм молекулярной подвижности, который получил название термостимулированного крипа (ТСК) [3, 7–10], лежит в основе одного из методов нединамической механической релаксационной спектрометрии. На спектрах ТСК области релаксации соответствуют максимумам на температурной зависимости скорости деформации восстановления. Из других методов термостимулирования наиболее известным является метод термостимулирования электрической деполяризации (тока деполяризации) [2].

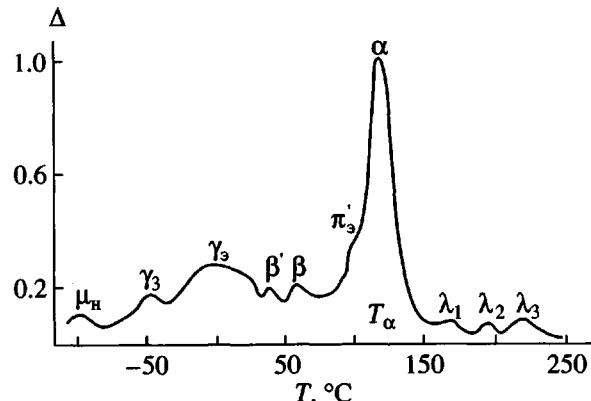


Рис. 1. Спектр внутреннего трения ПММА ($T_g = 109^{\circ}\text{C}$) при частоте $v = 3.5 \times 10^{-2}$ Гц, измеренный при вынужденных крутильных колебаниях. Δ – логарифмический декремент затухания. $\Delta = \pi \operatorname{tg} \delta$.

Спектр термостимулированного крипа для ПММА получен в работе [7] при постоянной скорости нагревания $w \sim 10$ град/мин в интервале температур от -200°C до температуры стеклования. В спектре имеется множество максимумов, которые соответствуют температурам релаксационных переходов T_i . Очевидно, что как сам спектр, так и температуры переходов будут зависеть от скорости нагревания w .

Из сказанного следует, что методами нединамической механической спектроскопии [3–7] подтверждено существование множества релаксационных переходов в ПММА. Так как методом динамической механической спектроскопии (ДМС) у ПММА наблюдается до четырнадцати релаксационных переходов различной молекулярной природы (без криогенных переходов, связанных с квантовыми эффектами) [1], то представляет интерес выяснить возможную корреляцию между релаксационными спектрами ПММА, полученными указанными методами, а также возможность прогнозирования релаксационных переходов в полимерах по данным динамической механической спектроскопии.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПММА ПО ДАННЫМ ДИНАМИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО КРИПА

Спектры внутреннего трения аморфного ПММА ($M_w = 5 \times 10^6$ и $T_g = 109^{\circ}\text{C}$), зарегистрированные при низкой (рис. 1) и высокой частоте (рис. 2), позволяют наблюдать все возможные релаксационные переходы в этом полимере, кроме криогенных вблизи абсолютного нуля. При низкой частоте ($v = 3.5 \times 10^{-2}$ Гц) при температурах

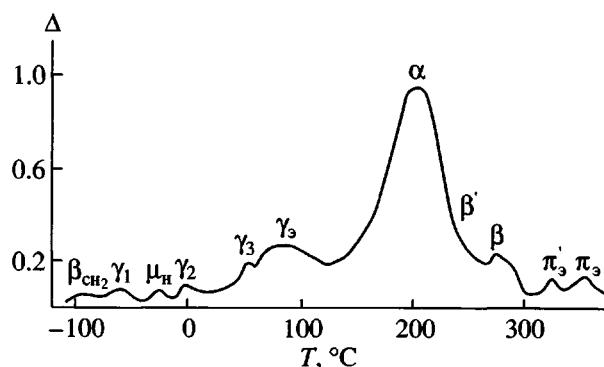


Рис. 2. Спектр внутреннего трения ПММА ($T_g = 109^\circ\text{C}$) при частоте $v = 5 \times 10^2$ Гц, зарегистрированный при резонансных крутильных колебаниях.

выше α -перехода наблюдаются λ -переходы, не проявляющиеся при высокой частоте ($v = 5 \times 10^2$ Гц), так как область спектра с λ -переходами смещается к высоким температурам, где происходит химический распад полимера. Зато при высокой частоте в области низких температур появляются новые максимумы, отсутствующие на рис. 1.

В работе [1] для ПММА получены спектры внутреннего трения при разных частотах от $v = 10^{-3}$ до 10^4 Гц и в широком интервале температур. Анализ этих данных позволил для каждого релаксационного процесса выяснить его молекулярную

природу и те кинетические единицы или структурные группы, которые ответственны за релаксационные переходы (табл. 1 и 2).

Каждому максимуму на спектрах соответствует температура перехода T_i и частота v_i . Условие, при котором наблюдается максимум механических потерь, соответствует соотношению $2\pi v_i \tau_i = c_i$, где τ_i – характерное время релаксации для данного релаксационного процесса, c_i – безразмерная константа (для мелкомасштабных релаксационных процессов принимается, что $c_i = 1$). С учетом этого из уравнения Больцмана–Аррениуса $\tau_i = B_i \exp(U_i/kT)$ после подстановок можно получить уравнение

$$v = v_0 \exp(-U_i/kT) \quad (1)$$

Здесь $v_0 = c_i / 2\pi B_i$ – частота активации, U_i – энергия активации i -го процесса релаксации.

В табл. 1 и 2 приведены значения v_0 и энергии активации U_i по данным [1], позволяющие производить расчет соответствующих температур перехода при данной частоте v по формуле, следующей из уравнения (1):

$$T_i = (U_i/2.3k)/\lg(v_0/v) \quad (2)$$

На спектре термостимулированного крипа ПММА (рис. 3), полученном в работе [7] в области температур ниже T_g , наблюдается шесть максимумов, тогда как на рис. 1 ниже T_g имеется пять

Таблица 1. Релаксационные переходы в ПММА ниже температуры стеклования ($T_g = 109^\circ\text{C}$) по данным ДМС [1] и ТСК [7]

Переход	v_0 , Гц	$U_i(\pm 2)$, кДж/моль	$T_i^{\text{ДМС}}$, К ($v_{\text{ЭКВ}} = 3.5 \times 10^{-3}$ Гц)	$T_i^{\text{ТСК}}$, К ($w \sim 10$ град/мин)	Кинетическая единица, ответственная за переход
γ_1	2.5×10^4	7.1	53	–	CH_3 в эфирной боковой группе
β_{CH_2}	1.0×10^{12}	32	117	113	Группа CH_2 в главной цепи
γ_2	1.26×10^7	22	120	113	Боковая CH_3 -группа в главной цепи
μ_H	9.0×10^{12}	48	160	156	Межмолекулярная водородная связь (адсорбированная вода)
γ_3	5.6×10^{11}	57	213	233	Группа OCH_3 в эфирной группе
γ_3'	6.3×10^8	50 ($v = 1$ Гц)	260	255	Эфирная боковая группа COOCH_3
β'	2.0×10^9	61	273	273	Группа $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ в главной цепи
β	2.0×10^9	69	310	313	

Таблица 2. Релаксационные переходы в ПММА выше температуры стеклования по данным ДМС [1] и ССП [6]

Переход	v_0 , Гц	$U_i(\pm 2)$, кДж/моль	$T_i^{\text{ДМС}}$, К ($v = 10^{-2}$ Гц)	$T_i^{\text{ССП}}$, К ($v_{\text{экв}} \sim 10^{-2}$ Гц)	Кинетическая единица, ответственная за переход
α	3.16×10^{11}	99 ($v = 10^{-2}$ Гц)	385	388	Сегмент цепи
π'_3	3.2×10^{12}	113	411	—	Диполь-дипольные узлы молекулярной сетки
π_3	3.2×10^{12}	118	428	—	
λ_1	1.0×10^8	80	416	418	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_2	2.6×10^7	80	446	433	
λ_3	8.0×10^6	80	470	456	

максимумов β , β' , γ_3 , γ_3 и μ_H . Ниже -100°C ожидается появление еще трех максимумов β_{CH_2} , γ_1 и γ_2 , которые в результате смещения спектра видны на рис. 2. Таким образом, спектр внутреннего трения ПММА ниже T_g для низкой частоты на рис. 1 должен характеризоваться восемью релаксационными переходами вместо пяти.

В работе [2] показано, что в методах термостимулирования скорость нагревания w соответствует некоторой эквивалентной частоте $v_{\text{экв}}$ при динамической механической релаксации

$$v_{\text{экв}} = (c_i/c_0)/(w/2\pi), \quad (3)$$

где c_0 – константа с размерностью температуры, определяемая соотношением $wT_i = c_0$ [11, 12], представляющим собой условие наблюдения релаксационных процессов в отсутствие силовых полей. Согласно теории Волькенштейна и Птицына [13], для таких процессов релаксации константа c_0 выражается как

$$c_0 = kT_i^2/U_i \quad (4)$$

Для полимеров характерные значения c_0 составляют 5–10 К, что при $w = 10$ град/мин и $c_i = 1$ по формуле (3) дает значения $v_{\text{экв}} = 2.5 \times 10^{-3}$ – 5.0×10^{-3} Гц. Например, для β_{CH_2} -перехода T_i , рассчитанная по уравнению (2) при указанных значениях $v = v_{\text{экв}}$, составляет 115 и 118 К соответственно, что находится в пределах точности измерений температур переходов ± 2 К. Поэтому в дальнейшем для расчетов будем принимать средние значения $c_0 = 7.5$ К и $v_{\text{экв}} = 3.5 \times 10^{-3}$ Гц, считая эту частоту эквивалентной скорости нагревания $w = 10$ град/мин.

В табл. 1 для переходов ниже температуры стеклования ($T_g = 109^\circ\text{C}$) представлены темпера-

туры переходов T_i при $v_{\text{экв}} = 3.5 \times 10^{-3}$ Гц, рассчитанные по данным для v_0 и U_i , полученным методом динамической механической спектроскопии.

Сравнение этих значений T_i и температур максимумов T_i в спектре термостимулированного крипа (табл. 1) показывает, что имеет место хорошее согласие между ними для переходов μ_H , γ_3 , γ_3 , β' и β и соответствующих им максимумов, обозначенных на спектре ТСК (рис. 3). На этом спектре отсутствует максимум, соответствующий γ_1 -переходу, так как T_i для этого перехода по данным ДМС находятся при -220°C , т.е. ниже, чем наиболее низкая температура в эксперименте.

Другая особенность табличных данных относится к переходам β_{CH_2} и γ_2 . Эти переходы отчетливо разделены на спектре внутреннего трения (рис. 2) при $v = 5 \times 10^2$ Гц, но при частоте $v_{\text{экв}} =$

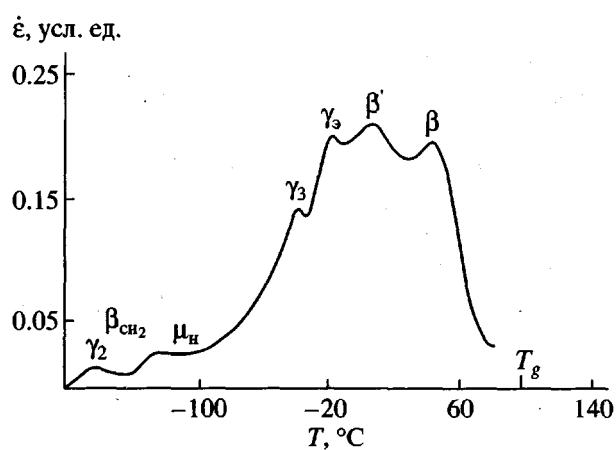


Рис. 3. Спектр термостимулированного крипа ПММА, по данным [7], при скорости нагревания $w \sim 10$ град/мин.

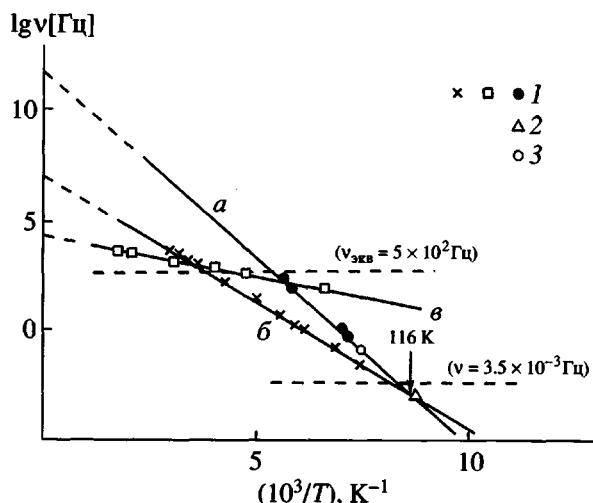


Рис. 4. Частотно-температурные зависимости для низкотемпературных релаксационных переходов в ПММА по данным ДМС [1] (1), ТСК [7] (2) и диэлектрической спектроскопии [10] (3). Переходы: β_{CH_2} (а), γ_2 (б) и γ_1 (в).

$= 3.5 \times 10^{-3}$ Гц они ложатся на один и тот же максимум, что следует из совпадения значений T_i при указанной частоте (табл. 1).

Ситуацию поясняет частотно-температурная диаграмма (рис. 4) для трех переходов – γ_1 , γ_2 и β_{CH_2} . Видно, что прямые а и б, соответствующие β_{CH_2} - и γ_2 -переходам, с понижением частоты и температуры сближаются и пересекаются при $T_* = 116.5$ К. Это значит, что температуры β_{CH_2} - и γ_2 -переходов совпадают при частоте, очень близкой к $v_{\text{экв}} = 3.5 \times 10^{-3}$ Гц, и оба максимума совмещаются в одном максимуме – самом низкотемпературном на рис. 3.

Что касается спектров внутреннего трения в случае высокой частоты $v = 5 \times 10^2$ Гц (рис. 2), то из рис. 4 видно, что при самой низкой температуре должен наблюдаться β_{CH_2} -переход – в точке пересечения прямой а с горизонтальной прямой $v = 5 \times 10^2$ Гц. При более высокой температуре должен наблюдаться γ_1 -переход: точка пересечения прямой в с тем же уровнем частоты (рис. 4) соответствует положению γ_1 -максимума на спектре внутреннего трения (рис. 2). Точка пересечения прямой б с тем же уровнем частоты на рис. 4 соответствует переходу γ_2 , наблюдаемому при еще более высокой температуре (рис. 2).

Следует отметить, что на диаграмме переходу β_{CH_2} соответствует прямая а, на которую ложатся

точки, полученные тремя методами: внутреннего трения, термостимулированного крипа и диэлектрических потерь [1, 7, 10].

Таким образом, из сравнения двух методов следует, что спектр термостимулированного крипа хорошо согласуются со спектрами внутреннего трения ПММА, а температуры релаксационных переходов, наблюдаемые методом термостимулированного крипа, могут быть предсказаны по данным динамической механической спектроскопии.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПММА ПО ДАННЫМ ДИНАМИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРА СКОРОСТЕЙ ПОЛЗУЧЕСТИ

В методе ССП [3–6] деформация ползучести приближенно соответствует циклической деформации несинусоидальной формы с некоторой эквивалентной частотой. Если считать время наблюдения ползучести t примерно равным полупериоду циклической деформации $t = \theta/2$, то можно оценить частоту циклической деформации как $v = 1/\theta = 1/2t$.

В экспериментах [6] ниже $T_g = 112^\circ\text{C}$ скорость ползучести $\dot{\epsilon}$ измерялась за время опыта до 100 с, что соответствует $v_{\text{экв}} = 1/2t = 5 \times 10^{-3}$ Гц. В спектре отчетливо наблюдались максимумы при -100 , -65 и -20°C . Эти температуры близки к температурам $T_i^{\text{ДМС}}$, рассчитанным при $v = 5 \times 10^{-3}$ Гц из спектров внутреннего трения для переходов μ_H , γ_3 и γ_1 (табл. 1).

Выше температуры стеклования ползучесть представляет собой высокоэластическую деформацию с модулем одноосного сжатия E порядка 5 МПа. При $\sigma = 0.14$ МПа в экспериментах [6] деформация сжатия $\epsilon \sim \sigma/E \sim 2.8 \times 10^{-2}$. Наблюданная скорость "ползучести" равна $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-4}$, что приводит к оценке $v_{\text{экв}} = \dot{\epsilon}/2\epsilon \sim 1 \times 10^{-2}$ Гц. В табл. 2 для ПММА выше температуры стеклования приведены температуры переходов $T_i^{\text{ДМС}}$, найденные из спектров внутреннего трения при $v = 10^{-2}$ Гц, и температуры переходов $T_i^{\text{ССП}}$, определенные из спектров скоростей ползучести при $v_{\text{экв}} \sim 10^{-2}$ Гц (рис. 5). Как видно, из табл. 2, для а- и λ -переходов совпадение данных хорошее, а максимумы π_3' и π_3 -переходов не проявляются, так как накладывается на λ_1 - и λ_2 -максимумы (рис. 5).

Для α -релаксации, ответственной за динамическое стеклование полимера, данные ССП для ПММА с $T_g = 109^\circ\text{C}$ [1] и ПММА с $T_g = 112^\circ\text{C}$ [3–6] показывают (табл. 2), что при $v_{\text{экв}} = 10^{-2}$ Гц значение $T_\alpha = 115^\circ\text{C}$, тогда как при $v = 10^{-2}$ Гц из спектров внутреннего трения следует, что $T_\alpha = 112^\circ\text{C}$. Следовательно, имеется отличное соответствие между методами ДМС и ССП.

Наглядное представление о согласии всех данных, полученных для ПММА разными авторами как методом динамической механической спектроскопии, так и двумя методами нединамической механической спектроскопии, дает рис. 6. Видно, что температуры переходов T_i , определенные нединамическими методами и температуры T_i , найденные динамическим методом хорошо коррелируют между собой.

При рассмотрении последовательности расположения температур переходов на температурной шкале при заданной частоте $v = \text{const}$ видно, что хотя некоторые процессы релаксации характеризуются меньшими (большими) энергиями активации, переходы для них наблюдаются при более высокой (низкой) температуре. Иначе говоря, в отличие от других релаксационных процессов, они ведут себя аномально: чем меньше энергия активации U_i , тем выше температура перехода.

Это связано с тем, что на T_i влияет не только энергия активации, но и частота активации $v_0 = c_i/2\pi B_i$ или предэкспоненциальный коэффициент B_i , имеющий для мелкомасштабных процессов релаксации смысл периода колебаний кинетической единицы около положения равновесия до ее перехода через потенциальный барьер.

Согласно уравнению (2), температура перехода смещается с увеличением частоты v в сторону увеличения. Но скорость этого смещения dT/dv зависит от двух факторов: U_i – энергия активации (потенциального барьера) и v_0 – частоты активации, т.е. периода колебаний кинетической единицы на дне потенциальной ямы.

Многие релаксационные процессы ведут себя нормально: при увеличении частоты температура перехода с большой энергией активации всегда опережает температуру перехода с меньшей энергией активации. Такие релаксационные переходы характеризуются одинаковыми или близкими значениями частоты активации. Например, переходы β_{CH_2} ($\lg v_0 = 12.0$), γ_3 ($\lg v_0 = 11.75$) и α -релаксация ($\lg v_0 = 11.50$). Если значения v_0 су-

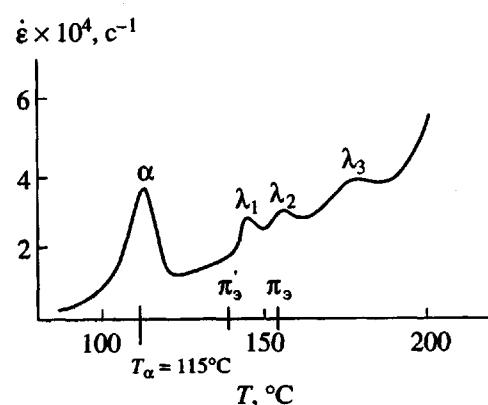


Рис. 5. Спектр скоростей ползучести ПММА ($T_g = 112^\circ\text{C}$) при высоких температурах при $v_{\text{экв}} \sim 10^{-2}$ Гц по данным [6].

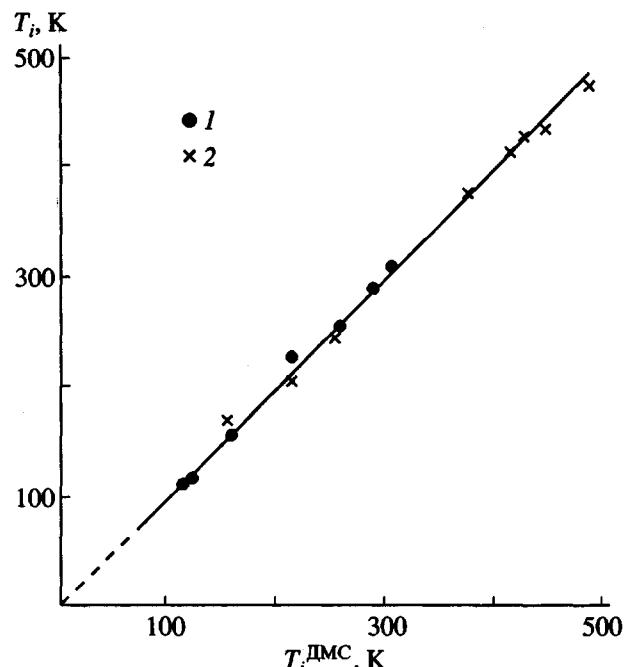


Рис. 6. Корреляция между температурами релаксационных переходов T_i и $T_i^{\text{ДМС}}$, определенными методами нединамической и динамической механической спектроскопии при одинаковых частотах. 1 — ТСК и ДМС при $v_{\text{экв}} = 3.5 \times 10^{-3}$ Гц; 2 — ССП и ДМС при $v_{\text{экв}} = 2 \times 10^{-2}$ Гц ($T_i < 300$ К) и $v_{\text{экв}} = 1 \times 10^{-2}$ Гц ($T_i > 300$ К).

щественно различаются, то и скорости смещения T_i с увеличением v будут сильно различаться и релаксационные переходы будут обгонять друг друга и, следовательно, меняться местами.

В качестве примера рассмотрим данные на рис. 4. Прямые a и b , характеризующие β_{CH_2} - и γ_2 -переходы, при температуре $T_* = 116.5$ К и частоте $v_* = 10^{-3}$ Гц пересекаются. Это значит, что при высоких частотах $T_{\beta_{\text{CH}_2}} < T_{\gamma_2}$. С понижением частоты β_{CH_2} -процесс начинает обгонять γ_2 -процесс релаксации и при низких частотах $v < 10^{-3}$ Гц $T_{\beta_{\text{CH}_2}} > T_{\gamma_2}$. На рис. 4 также видно, что γ_1 - и γ_2 -переходы сближаются при уменьшении частоты и соответствующие прямые пересекаются при $v_* = 10^3$ Гц и $T_* = 286$ К. При $v < v_*$, $T_{\gamma_2} > T_{\gamma_1}$, а при $v > v_*$ – наоборот.

На спектрах внутреннего трения (рис. 1 и 2) обращают на себя внимание два максимума γ_3 и π_3 . Температуры этих переходов подчиняются неравенству $T_{\gamma_3} > T_{\pi_3}$, хотя соотношение энергий активации, казалось бы, противоречит этому. Как видно из табл. 1, $U_{\gamma_3} = 50$ кДж/моль, а $U_{\pi_3} = 57$ кДж/моль и, следовательно, T_{γ_3} должна быть выше T_{π_3} . Однако, если учесть сильное различие в частотах активации ($v_0 = 6.3 \times 10^8$ Гц для γ_3 и $v_0 = 5.6 \times 10^{11}$ Гц для π_3), то очевидно, что большое различие в значениях v_0 перекрывает различие в энергиях активации, и это является причиной кажущейся аномалии.

Из-за того, что значения v_0 для π_3 -переходов выше, чем для λ -переходов (табл. 2), температуры T_{π_3} с увеличением частоты растут медленнее, чем температуры λ -переходов. При низкой частоте (рис. 1) λ -переходы находятся несколько выше α -максимумов, а при высокой частоте (рис. 2) они смещены в сторону высоких температур за пределы области измерений. Что касается π_3 -переходов, то при низкой частоте (рис. 1) их слабые максимумы, попадая в область α -релаксации, поглощаются сильным α -максимумом. При высокой частоте (рис. 2) π_3 - и λ -переходы находятся выше α -максимума, но ниже λ -переходов, смещенных далеко вправо по температурной шкале.

При частоте $v_{\text{экв}} = 10^{-2}$ Гц на спектре скоростей ползучести (рис. 5) выше T_α наблюдаются λ -переходы, которые маскируют π_3 -переходы, почти совпадающие с λ_1 - и λ_2 -переходами.

Что касается расщепления π_3 -релаксации на два перехода π'_3 и π_3 , а также расщепления β -релаксации (на β' и β), то одна из причин рассмотрена на примере ПВХ в нашей работе [14]. Там высказано предположение, что расщепление некоторых переходов происходит из-за влияния микротактичности цепей полимера, так как участки цепи с изотактическими и синдиотактическими звеньями по-разному влияют на межмолекулярные взаимодействия и на дипольные моменты диэлектрически активных групп в цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карадашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.
2. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
3. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Степанов В.А. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 4. С. 1202.
4. Песчанская Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1181.
5. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 402.
6. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Sinani A.B., Bershtein V.A. // Macromol. Symp. 1997. V. 119. P. 79.
7. Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б., Руднев С.Н., Шеногин С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1819.
8. Monpagens J.C., Chatain D., Lacabanne C., Gautier P. // Solid State Commun. 1976. V. 18. № 11/12. P. 1611.
9. Lacabanne C., Chatain D.G., Monpagens J.C. // J. Macromol. Sci., Phys. 1977. V. 13. № 4. P. 537.
10. Demont P., Chatain D., Lacabanne C. // Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. № 2. P. 127.
11. Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 76. № 2. С. 227.
12. Mavroyannikis E.G. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1982. V. 2. № 3. P. 551.
13. Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 10. С. 2204.
14. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1893.

Relaxation Transitions in Poly(methyl methacrylate) As Evidenced by Dynamic Mechanical Spectroscopy, Thermostimulated Creep, and Creep Rate Spectra

G. M. Bartenev

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

Abstract—As evidenced by the data on the relaxation transitions in PMMA obtained in a wide temperature range from -200 to +450°C by the methods of dynamic spectroscopy (inner friction spectra) and nondynamic mechanical spectroscopy (thermostimulated creep spectra and creep rate spectra), multiplicity of relaxation transitions as observed in the inner friction spectra is also typical of the data of nondynamic mechanical spectroscopy. In this case, relaxation transition temperatures and maxima in thermostimulated creep spectra and creep rate spectra coincide with the transition temperatures and maxima in the inner friction spectra at frequencies equivalent to the time regimes applied in the non-dynamic testing of polymers. The molecular nature of relaxation transitions in PMMA as established by the methods of dynamic mechanical spectroscopy allows one to unequivocally identify the nature of maxima and transition temperatures in the spectra of nondynamic mechanical spectroscopy.