

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

В.А. Ломовской[@], заведующий кафедрой

Кафедра прикладной механики и основ конструирования
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: lomovskoy@phychе.ac.ru

Динамическими методами внешнего деформирующего воздействия в диапазоне частот от 10^{-2} до 10^3 Гц и интервале температур от -50 до $+250^\circ\text{C}$ получены спектры внутреннего трения непластифицированного и пластифицированного полиметилметакрилата (ПММА). Выявлены области локальной неупругости и установлены механизмы диссипативных потерь, проявляемых в разных температурных областях спектра. Проведен расчет физико-химических характеристик для каждого из выявленных релаксационных процессов и установлена зависимость этих характеристик от молекулярной массы и от различных доз гамма и нейтронного облучения. Выявлены особые температурные точки в области структурного стеклования и рассмотрены возможные причины их образования с использованием модельных представлений флуктуационной теории плотности. Рассмотрены методы анализа и оценки степени микро неоднородности структуры ПММА с использованием в интегральном уравнении Больцмана-Вольтерра в качестве ядра релаксации дробно-экспоненциальной функции Кольрауша. Проведен теоретический анализ использования понятия «Числа Деборы» при описании процессов неупругости релаксационной природы с использованием феноменологической обобщенной модели Максвелла.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, релаксационные процессы, физико-химические характеристики.

RELAXATION PHENOMENA IN POLY(METHYL METHACRYLATE)

V.A. Lomovskoy[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: lomovskoy@phychе.ac.ru

Spectra of internal friction for plasticized and non-plasticized poly(methyl methacrylate) (PMMA) are obtained by dynamic methods of external distortion effect within a frequencies range from 10^{-2} to 10^3 Hz and within a temperature range from -50 up to $+250^\circ\text{C}$. Areas of local non-elasticity are revealed, and mechanisms of dissipative losses occurring in various temperature areas of the spectra are determined. Calculation of physico-chemical characteristics is made for each of the revealed relaxation processes, and the dependence of these characteristics on molecular mass and various doses of gamma and neutron irradiation is determined. Special temperature points are revealed in the area of structural vitrification, and possible causes of their emergence are discussed considering model representations of the fluctuation theory of density. Methods of analysis and assessment of the microinhomogeneity degree of PMMA structure are considered using the fractional-exponential Kohlrausch function in the Boltzmann-Volterra integral equation as relaxation memory function. Theoretical analysis of "Deborah number" concept application for the description of inelasticity processes of relaxation origin is made using the phenomenological generalized Maxwell model.

Keywords: poly(methyl methacrylate), relaxation processes, physico-chemical characteristics.

I. Введение

Одним из основных теоретических вопросов синтеза новых материалов с заданными свойствами является вопрос о взаимосвязях физико-химических характеристик исследуемых систем с их физико-механическими характеристиками. Это изучение основано на анализе различных характеристик переходных процессов от одного равновесного (или неравновесного) состояния к другому. Характеристики, в свою очередь, оцениваются по коэффициентам (или по изменению этих коэффициентов) переходных функций, описывающих реакцию системы как на определенные изменения внутри системы, так и на изменение внешних воздействий на эту систему. Наличие переходных процессов от неравновесного к равновесному состоянию неконсервативной системы приводит к термодинамической необратимости данного процесса. Переходные процессы в этом случае представляются как процессы установления термодинамического, а, следовательно, и статистического равновесия в рассматриваемой системе. Следствием этого является диссипация в исследуемой системе части энергии внешнего силового воздействия. Степень диссипации зависит не только от вида воздействия, температуры системы и частоты внешнего воздействия, но и от химического строения и структуры, а, следовательно, физико-химических характеристик данной системы. По интенсивности изменения коэффициентов переходных функций может быть получена определенная информация о структуре исследуемых систем и установлена основная связь физико-химической механики: «химическое строение системы – реакция этой системы на внешние механические воздействия при различных температурах и частотах». Диссипация части энергии внешнего механического воздействия связана с превращением механической формы энергии в тепловую форму, которая необратимо рассеивается в объеме исследуемой системы. Этот процесс необратимого рассеяния части механической энергии внешнего механического воздействия и получил название внутреннее трение.

С позиций теории внутреннего трения, исследуемая система представляется как система с распределенными параметрами, или распределенная система, которая в целом состоит из совокупности определенного числа сосредоточенных атомно-молекулярных подсистем. Эти сосредоточенные подсистемы имеют свои резонансные частоты и свои локальные диссипативные и упругие характеристики [1–3]. В этом случае, для каждой сосредоточенной подсистемы распределенной системы может быть применен аппарат интегрального и дифференциального исчисления.

Пространственные масштабы смещения или движения структурных элементов сосредоточенных подсистем распределенной системы соизмеримы с пространственными масштабами, необходимыми для фиксации изменения характеристик этих подсистем.

Следует отметить, что понятие «распределенная система» не является абсолютным. Реакция одних и тех же исследуемых систем по отношению к разным частотам внешнего механического деформирующего воздействия может быть как реакция системы с сосредоточенными параметрами, так и с распределенными параметрами. Именно это положение ранее не учитывалось при анализе одного из фундаментальных положений теории вязкоупругости – построении непрерывных и дискретных спектров времен релаксации [4–11].

Внутреннее трение может быть обусловлено различными механизмами диссипации (релаксационным, гистерезисным, резонансным) части энергии внешнего механического воздействия при реакциях определенных структурно-кинетических подсистем на это воздействие, выводящее все эти подсистемы из состояния механического и термодинамического равновесия. Совокупность реакций на внешнее воздействие всех структурно-кинетических подсистем в целом образует реакцию на это воздействие исследуемой системы. Эта реакция и проявляется в виде набора пиков диссипативных потерь на спектре внутреннего трения и температурно-частотных областей локальной неупругости [12, 13]. Каждый пик потерь характеризует локальную диссипативную подвижность структурных элементов определенной подсистемы. При этом следует отметить, что механизм диссипации при реакции одной и той же структурной подсистемы на внешнее воздействие может изменяться в зависимости от температуры и частоты внешнего воздействия, что раньше практически не исследовалось. Это проявляется в анализе реакции структурной подсистемы, вызывающей появление фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, когда механизм диссипации может изменяться от гистерезисного (при низких температурах) к релаксационному (при температурах стеклования или кристаллизации) [14].

Практически не изученными остаются вопросы влияния малых доз различного вида облучений на механизмы диссипативных процессов, их интенсивность, энергию активации, структурные изменения в подсистемах и т.п. Ранее было установлено, что в процессе облучения твердых тел ультраслабым потоком термализованных нейтронов с интенсивностью $I_n \leq 10^2 \text{ Н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ наблюдается аномальное увеличение захвата нейтронного потока, сопровождающееся измеримой генерацией дефектов в облучаемых кристаллах [15–17]. Регистрируемые под действием

ультраслабого потока термализованных нейтронов эффекты нетривиальны, поскольку с энергетической точки зрения их образование, на первый взгляд, неадекватно нейтронному флюенсу, взаимодействующему с образцом. В связи с этим образование дефектов в кристаллах под действием ультраслабого потока термализованных нейтронов можно отнести к проявлению синергетического в своей основе разрушающего энергетический барьер эффекта «сверхмалых доз» [18]. Природа изменения физико-химических свойств твердых тел при действии ультраслабого потока термализованных нейтронов заключается в эффективной конверсии энергии составного ядра (образованного при захвате теплового нейтрона) в энергию кристаллической решетки, окружающей данное ядро, в виде фононов [17]. В этой связи, велика вероятность того, что при взаимодействии ультраслабого потока термализованных нейтронов с твердыми телами (включая полимеры) будут происходить структурные превращения при разрыве химических связей и образовании активных радикалов. Наиболее интересно и непредсказуемо действие ультраслабого потока термализованных нейтронов на полимерные структуры, где можно ожидать значительных конформационных превращений. Это должно привести к определенным изменениям релаксационных процессов в указанных структурах.

Исследования релаксационных явлений в полиметилметакрилате (ПММА) различной молекулярной массы (ММ) по спектрам внутреннего $\lg \delta = f(T, K)$ трения или $\lambda = f(T, K)^{[1]}$ выявляет несколько локальных диссипативных максимумов потерь части энергии внешнего деформирующего воздействия [19, 20]. Наиболее интенсивным из всех обнаруженных на этих спектрах релаксационных переходов является α -переход, представляющий собой отклик сегментальной структурной подсистемы ПММА на внешнее силовое периодическое воздействие. Наряду с α -максимумом на спектре $\lambda = f(T, K)$ (при постоянной частоте деформирования, т.е. $\nu = \text{const}$) для ПММА наблюдается еще один хорошо выраженный максимум механических потерь [20]. Этот максимум связывается с вращением эфирной группы COOCH_3 относительно оси, нормальной к оси главной валентности полимерной цепи, и обозначается как γ_Σ -процесс. Спектры $\lambda = f(T, K)$ показывают, что γ_Σ -пик локальных диссипативных потерь расположен в области стеклообразного состояния ПММА, т.е. $T_{\gamma_\Sigma \text{ max}} < T_{\alpha \text{ max}}$ (где $T_{i \text{ max}}$ – температура соответствующего максимума потерь $\lambda_{i \text{ max}}$ на спектре). Кроме того, наблюдается еще ряд пиков потерь в области хрупкого стеклообразного состояния ПММА ($T_{xp} = 244 \text{ K}$) [20] и в области высокоэластического состояния при

температурах $T > T_c$ (где T_c – температура структурного стеклования). Эти процессы при исследованиях механической релаксации имеют малую интенсивность $\lambda_{i \text{ max}}$ относительно α - и γ_Σ -релаксации и недостаточно изучены. Следует отметить, что исследования процессов структурной подвижности элементов, ответственных за проявление пиков потерь на спектрах внутреннего трения, другими методами, например, методами диэлектрической релаксации, может изменить соотношение интенсивностей потерь энергии внешнего воздействия для этих процессов [21]. Однако следует отметить, что динамический метод внутреннего трения, или метод релаксационной спектроскопии, является универсальным, так как механическое воздействие на исследуемую систему выводит все структурные подсистемы из положения механического и термодинамического равновесия, в то время как другие методы, например, метод диэлектрической релаксации – только те подсистемы, которые обладают дипольным моментом [7]. К разряду мало изученных процессов механической релаксации относятся процессы, связанные с локальным диполь-дипольным взаимодействием (π -процесс) и надсегментальным упорядочением молекулярных полимерных цепей (χ -процесс).

Изучение влияния различного типа излучений на физико-механические и физико-химические характеристики ПММА различной молекулярной массы показывает, что такие воздействия могут инициировать изменение интенсивностей различных пиков потерь на спектре $\lambda = f(T, K)$. Это вызывается качественными или количественными изменениями в соотношениях вклада структурных подсистем в общий процесс диссипации энергии внешнего воздействия на исследуемую систему. Такое инициирование релаксационных процессов позволяет не только закрыть дискуссионный вопрос о наличии или отсутствии тех или иных малоинтенсивных локальных диссипативных явлений, но и детально их исследовать методами механической релаксации.

В данном обзоре будут рассматриваться вопросы, связанные с теоретическим анализом основной связи между химическим строением и структурой ПММА и реакцией различных структурных элементов этой системы на внешние механические воздействия при различных температурах и частотах. Данный анализ проводится по спектрам внутреннего трения.

II. Спектры внутреннего трения. Методы исследования и образцы

Основной формой внешних полевых воздействий при определении внутреннего трения в ПММА

^[1] δ – угол сдвига фаз между механическим напряжением, возникающим в системе, и деформацией; λ – логарифмический декремент затухания колебательного процесса; T – температура.

является динамический метод. Однако следует отметить, что динамический и статический методы исследования связи между структурой системы и реакцией ее на внешние силовые полевые воздействия дополняют друг друга, хотя между ними имеется весьма существенное различие. Основным отличием является то, что при статических внешних воздействиях реакция исследуемой системы представляется как реакция сплошной однородной сосредоточенной системы (или несущей агрегатной структурной подсистемы [1–3]), независимо от того, исследуется релаксация или ретардация. Данный метод является практически нечувствительным для выявления и, тем более, исследования всех релаксационных процессов, кроме стеклования. Динамический режим внешнего силового воздействия на исследуемую систему в режиме нерезонансных вынужденных изгибных колебаний осуществляется по соотношению вида:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t, \quad (1)$$

где ε_0 и $\varepsilon(t)$ – соответственно амплитудное и текущее значение деформационного прогиба исследуемого образца в точке приложения внешней деформирующей силы; ω – частота внешнего деформирующего воздействия ($\omega = 2\pi\nu$), c^{-1} ; ν – гармоническая частота, Гц;

в режиме свободных затухающих крутильных колебаний – по соотношению:

$$\varphi(t) = \varphi_0 \exp^{-\beta t} = \varphi_0 \exp\left[-\left(\frac{\lambda}{\pi}\right)t\right] \quad (2)$$

где φ_0 и $\varphi(t)$ – соответственно амплитудное и текущее значение угла закручивания незакрепленного конца исследуемого образца; λ – логарифмический декремент процесса; β – коэффициент затухания; T – период колебательного процесса; t – время.

В этом случае реакция системы может быть представлена в виде дифференцированной реакции совокупности структурных подсистем (распределенной системы), образующих данную систему. Каждая структурная подсистема, входящая в образование исследуемой системы, имеет определенную, регистрируемую экспериментально, квазинезависимость своей реакции на внешнее полевое воздействие. Динамические методы позволяют получать спектры потерь, или спектры внутреннего трения в широком температурно-частотном интервале. Это, в свою очередь, позволяет экспериментально наблюдать реакцию каждой структурной подсистемы при определенных температурах и частотах внешнего воздействия, определять энергетические характеристики

диссипативных процессов при подвижности различных структурных подсистем, изменения физико-механических и физико-химических характеристик при изменениях условий внешних воздействий, отождествить каждую подсистему с определенной структурно-кинетической единицей, подвижность которой обуславливает диссипацию энергии в локальном объеме, что и проявляется в виде пика потерь на спектре внутреннего трения [22].

В данном обзоре приводятся спектры внутреннего трения, полученные в режиме нерезонансных изгибных вынужденных колебаний (диапазон частот от 10^{-2} до 10^2 Гц) и свободно затухающих крутильных колебаний (частота $\nu \approx 1$ Гц) [23] для образцов прямоугольного поперечного сечения. В режиме свободно затухающих крутильных колебаний (рис. 1) напряжения по поперечному сечению исследуемого образца распределены следующим образом: на широкой грани $\sigma_{xy_{\max}} \approx 0.9 H \cdot \text{мм}^{-2}$, на узкой – $\sigma_{xy_{\max}} \approx 0.75 H \cdot \text{мм}^{-2}$. Таким образом, при кручении прямоугольного образца имеет место не только неравномерное распределение напряжения по сечению, но и различные величины напряжений на гранях. Наибольшее напряжение будет на поверхности той грани, которая ближе к оси бруса. Максимальное значение напряжения на диагонали по величине меньше, чем напряжения по граням образца.

Для нерезонансных вынужденных изгибных колебаний использовался режим отнулевого колебательного процесса, реализуемый на стандартной установке динамического механического анализа (ДМА) при трехточечном изгибе (рис. 2). В этом случае реализуется внешнее воздействие $F(t) = F_0 \sin(\omega t \cdot 2^{-1})$, а параметры деформации прямого поперечного изгиба исследуемого образца определяются для максимального значения внешней силы F_0 . При выбранном значении силы $F_0 = 1 \cdot 10^{-2} H = \text{const}$, максимальный изгибающий момент в образце возникает в поперечном сечении, проходящем через точку приложения внешней силы $F(t)$. Значение этого момента равно $M_{x_{\max}} = 1.1 \cdot 10^{-1} H \cdot \text{мм}$. Максимальный прогиб образца в данном сечении определяется из дифференциального уравнения упругой линии образца и равен $y_{\max} \approx 4 \text{ мм}$. Максимальное значение нормальных напряжений, возникающих в данном сечении, равно $\sigma_{\max} = 4.4 \cdot 10^{-1} H \cdot \text{мм}^{-2}$. При этом верхние волокна образца, расположенные выше нейтральной линии $n-n$, находятся в режиме сжатия от 0 до $-\sigma_{c_{\max}} = -4.4 \cdot 10^{-1} H \cdot \text{мм}^{-2}$, а нижние – в режиме растяжения от 0 до $+\sigma_{p_{\max}} = 4.4 \cdot 10^{-1} H \cdot \text{мм}^{-2}$. Данный диапазон изменения напряжений находится в интервале, который существенно ниже, чем предел пропорциональности ПММА [19] $\sigma_{np} = 5 H \cdot \text{мм}^{-2}$. Полученные значения максимальных напряжений значительно ниже, чем пределы пропорциональности

σ_{np} и пределы упругости $\sigma_{упр}$, т.е. удовлетворяются соотношения $\sigma_{ij} < \sigma_{np}$ и $\varepsilon_{ij} < \varepsilon_{np}$, или для касатель-

ных напряжений $\sigma_{ij} < \sigma_{np}$ и $\varepsilon_{ij} < \varepsilon_{np}$, и имеет место амплитудно-независимое внутреннее трение [24].

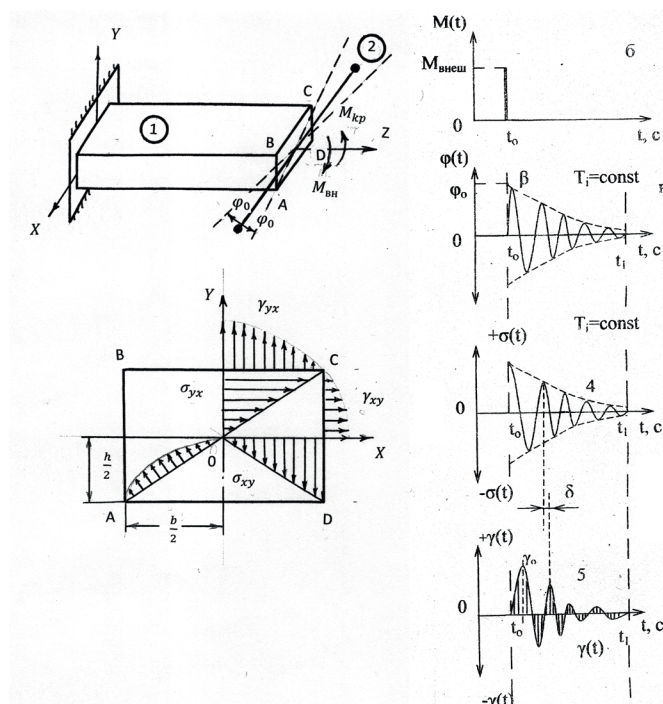


Рис. 1. Возбуждение в образце прямоугольного поперечного сечения ПММА свободных затухающих крутильных колебаний и эпюры распределения напряжений σ_{ij} и деформаций γ_{ij} по сечению.

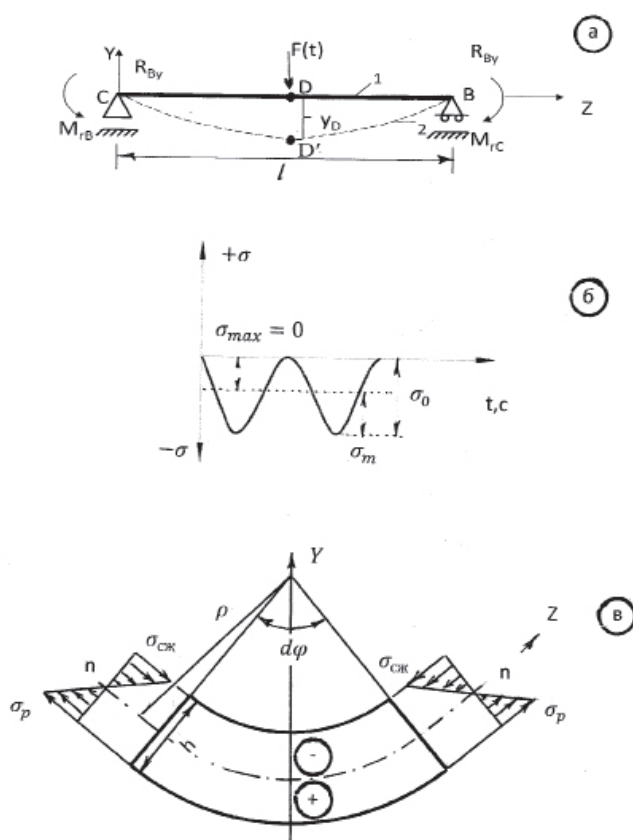


Рис. 2. Возбуждение вынужденных нерезонансных изгибных колебаний в отнулевом режиме и эпюры распределения напряжений в плоскостях образца выше и ниже нейтральной линии $n - n$.

Изменение температуры исследования ПММА в этом режиме практически до температуры стеклования не влияет на выполнение соотношения $\sigma_{ii} < \sigma_{np}$, т.е. система реагирует на внешнее воздействие упруго. При этом следует отметить, что повышение температуры исследуемых систем ведет к понижению значений σ_{np} и σ_{ynp} , т.е. $\sigma_{np} = f(T, K)$ и $\sigma_{ynp} = f(T, K)$. Это приводит к изменению угла наклона линейного участка на диаграмме $\sigma = f(\varepsilon)$ и соответственно уменьшению модуля упругости системы (рис. 3). Однако, если амплитудное значение ε_0 внешнего деформирующего воздействия $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t \cdot 2^{-1})$ меньше, чем предельное значение деформации пропорциональности, т.е.:

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_{np} \Rightarrow \begin{cases} \sigma_{ii} \leq \sigma_{np} \\ \sigma_{ij} \leq \sigma_{np} \end{cases} \quad (3)$$

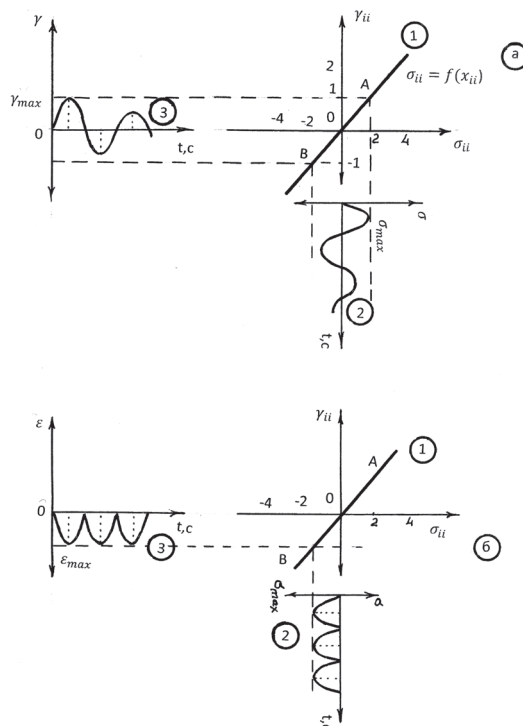


Рис. 3. Режимы определения амплитудно независимого внутреннего трения по сопоставлению зависимости $\sigma_{ii} = f(\gamma_{ii})$ «напряжение – деформация» (прямая 1), полученной в статическом режиме, с максимальными значениями напряжения $\sigma = f(t, c)$ (кривые 2) и деформации $\gamma = f(t, c)$ (кривые 3) по сечению образца в режиме свободных колебаний (а) и вынужденных изгибных колебаний (б). γ и ε – деформация сдвига и растяжения–сжатия соответственно.

Исходя из химической структуры полимерной цепи ПММА (рис. 4) следует ожидать существования ряда мелкомасштабных диссипативных процессов, связанных с внутримолекулярными формами движений атомных групп относительно различных осей, не совпадающих с осью главной цепи. По классификации диссипативных процессов [5] все вращательные движения (степени свободы) атомных групп относительно оси полимерной цепи обозначаются

то система продолжает упруго реагировать на это воздействие. Следует отметить, что соотношение (3) удовлетворяется и для динамического режима исследования выбранных систем, если частоты внешнего воздействия находится в интервале от 10^{-2} до 10^2 Гц.

Исследуемые образцы ПММА различной молекулярной массы синтезированы в НИИ химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина.

На спектрах внутреннего трения для пластифицированного и непластифицированного ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) (рис. 4) наблюдается ряд пиков диссипативных потерь, расположенных при разных температурах [20]. Конкретные температуры $T_{i_{max}}$ проявления наблюдаемых диссипативных процессов определены по максимумам в пиках потерь $\lambda_{i_{max}}$ на спектрах $\lambda = f(T)$.

как β -процессы. В цепи ПММА (рис. 4а) имеется две такие группы: $-CH_2$ (β_{CH_2} -процесс) и $C(CH_3)COOCH_3$ (β -процесс). Все вращательные степени свободы относительно осей, перпендикулярных оси полимерной цепи, относящиеся к боковым группам, обозначаются как γ -процессы релаксации. К ним относится вращение метильной группы $-CH_3$ (γ_1 -релаксация) в эфирной группе $COOCH_3$, и α -метильной группы, связанной непосредственно с полимерной цепью (γ_2 -ре-

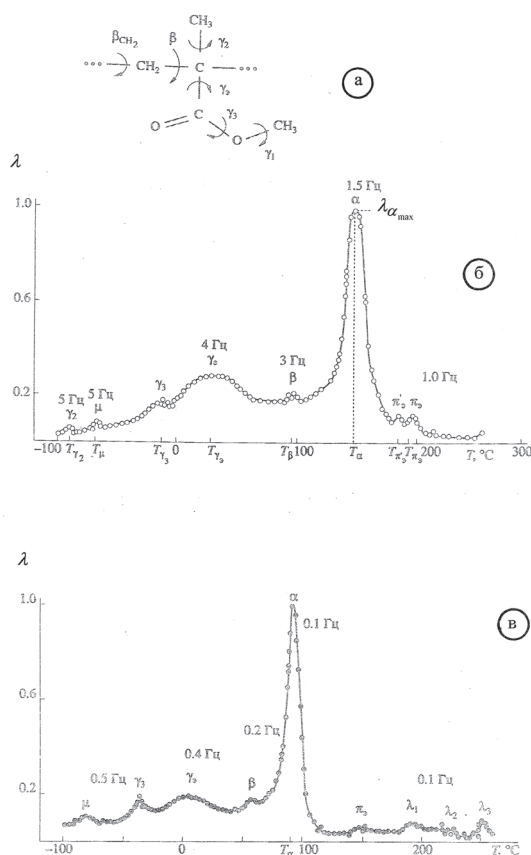


Рис. 4. Структура повторяющегося звена в полимерной цепи ПММА (а); спектр внутреннего трения, полученный методом свободных крутильных колебаний при частоте $\nu = 1.5$ Гц (б) и $\nu = 0.1$ Гц (в). Все обозначения даны по тексту.

лаксации). Более сложные крутильные движения осуществляются полярной группой $-OCH_3$ (γ_3 -релаксация) и всей эфирной группой $COOCH_3$ около поперечной оси цепи (γ_2 -релаксация).

Кроме того, мелкомасштабные процессы релаксации могут наблюдаться вследствие распада локальных физических узлов между полярными эфирными $COOCH_3$ -группами с дипольным моментом 1.9 Д (π_3 -релаксация), а локальные взаимодействия между эфирной и α -метильной группой CH_3 могут приводить к π'_3 -релаксации, близкой к π_3 -релаксации. Из-за случайного характера образования локальных физических узлов только часть боковых групп образует между собой диполь-дипольные связи, распад которых происходит при температурах π_3 - и π'_3 -переходов. Другая часть находится в свободном состоянии и способна совершать различные вращательные движения типа γ_1 -, γ_2 -, γ_3 - и γ_3 -процессов релаксации. Физико-химические характеристики этих мелкомасштабных процессов представлены в табл. 1. В полимерных системах в присутствии растворенной воды возможен еще один мелкомасштабный релаксационный процесс μ_H , возникающий вследствие распада физических узлов — слабых водородных связей между эфирными группами соседних цепей. По данным работ [21, 25, 26], в ПММА этот переход

связан с присутствием растворенной воды. В сухом образце данный переход не наблюдался. При частоте внешнего деформирующего воздействия $\nu = 0.98$ Гц и 50%-ной влажности температура данного релаксационного перехода в атактическом ПММА равна $T_{\mu_H} = -82^\circ\text{C}$, а в изотактическом ПММА при примерно той же частоте ($\nu = 1.14$ Гц) $T_{\mu_H} = -95^\circ\text{C}$. При частотах внешнего деформирующего воздействия $\nu = 3.5 \cdot 10^{-2}$ Гц; 5 Гц и $5 \cdot 10^2$ Гц пик потерь, соответствующий μ_H -процессу релаксации, наблюдается соответственно при температурах -100°C ; -68°C и -29°C . Исследуемый ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$ при частоте свободных затухающих колебаний $\nu \approx 1$ Гц обнаруживает данный релаксационный процесс при температуре $T_{\mu_H} = -80^\circ\text{C}$, что совпадает с данными работ [27–29]. Появление μ_H -перехода характерно для многих гидрофильных полимеров.

Как следует из полученных спектров внутреннего трения, самые интенсивные диссипативные процессы относятся к α - и γ_3 -переходам. Все другие диссипативные процессы имеют относительно слабую интенсивность и требуют для обнаружения на спектрах и своего детального описания дополнительных исследований спектров внутреннего трения в широком температурно-частотном диапазоне.

Таблица 1. Характеристики релаксационных процессов в ПММА

Релаксационный переход	Температура в максимуме потерь $T_{i\max}, ^\circ\text{C}$ $\nu = 1\text{Гц}$	Энергия активации $U_i, \text{кДж/мол}$	Коэффициент $B_i(\pm 20\%), c$	Кинетическая единица, ответственная за процесс
α	140	92	$5 \cdot 10^{-12}$	сегмент
γ_1	-188	7.1	$5.7 \cdot 10^{-6}$	Метильная группа CH_3 в эфирной боковой группе
γ_2	-109	22	$1.3 \cdot 10^{-8}$	Метильная боковая группа CH_3 в главной цепи
γ_3	-17	57	$3.2 \cdot 10^{-13}$	Группа OCH_3
γ_5	20	50	$2.5 \cdot 10^{-10}$	Эфирная группа COOCH_3
β	115	69	$8 \cdot 10^{-11}$	Звено полимерной цепи $\text{CH}_3\text{--C--COOCH}_3$
β_{CH_2}	-142	30	$1.6 \cdot 10^{-13}$	Метиленовая группа CH_2 в главной цепи
μ_H	-80	48	$1.8 \cdot 10^{-14}$	Водородная связь (адсорбированная вода)
π	~190	~110	$5 \cdot 10^{-14}$	Диполь-дипольный физический узел молекулярной сетки
λ_1	250	80	$1.6 \cdot 10^{-8}$	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_2	250	80	$6.1 \cdot 10^{-8}$	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_3	335	80	$2 \cdot 10^{-7}$	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки

III. Процессы α - и γ -релаксации

Температурно-частотные зависимости в координатах $\lg \nu = f\left(\frac{1}{T, K}\right)$ (рис. 5) для α - и γ -диссипативных релаксационных процессов являются криволинейными, что указывает на зависимость энергии активации этих процессов от температуры. Исходя из уравнения Больцмана-Аррениуса для описания температурной зависимости времени релаксации:

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp\left(\frac{U_i}{kT}\right) \quad (4)$$

определяется связь между температурой процесса релаксации T_i и частотой внешнего деформирующего воздействия ν_i в виде [5]:

$$\frac{1}{T_i} = \frac{2.3k}{U_i} \lg \frac{c}{2\pi\tau_{0i}} - \frac{2.3k}{U_i} \lg \nu_i \quad (5)$$

или в виде:

$$\lg \nu_i = \lg \nu_{0i} - \frac{U_i}{2.3kT_i}, \quad (6)$$

где T_i – температура (например, $T_{\max}$), U_i – энергия активации i -го процесса релаксации, k – постоянная

Большмана, τ_{0i} – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса (в дальнейшем этот множитель будет представляться в виде, например, для α -процесса релаксации $\tau_{0i} \equiv B_\alpha$), c – безразмерный коэффициент. Предельная частота активации процесса определяется из соотношения:

$$\nu_{0i} = \frac{c}{2\pi\tau_{0i}}. \quad (7)$$

Температура процесса соответствует температуре максимального значения в пике диссипативных потерь на спектре внутреннего трения для соответствующего процесса релаксации. Из соотношения (7) следует одно из основных уравнений релаксационной спектроскопии, описывающее температурно-частотную взаимосвязь реакции структурно-кинетических элементов процесса на внешнее воздействие:

$$2\pi\nu_{0i}\tau_{0i} = c$$

$$\text{или в общем виде } 2\pi\nu_i\tau_i = c \rightarrow \omega_i\tau_i = c. \quad (8)$$

Данное соотношение в дальнейшем будет называться температурно-частотным соотношением Деборы [30]. Относительно величины безразмерного коэффициента c , в приведенных выше соот-

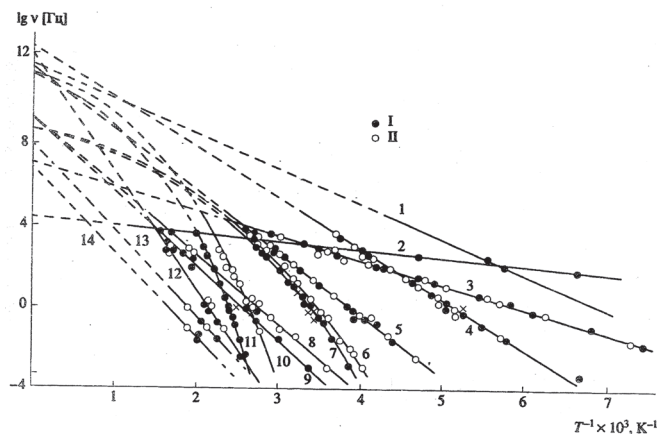


Рис. 5. Температурно-частотные зависимости для непластифицированного (I) и пластифицированного (II) ПММА [20, 21, 26, 27]. Релаксационные процессы: 1 – β_{CH_2} ; 2 – γ_1 ; 3 – γ_2 ; 4 – μ ; 5 – γ_3 ; 6 – γ_3 (пласт.); 7 – γ_3 (непласт.); 8 – β (пласт.); 9 – β (непласт.); 10 – α (пласт.); 11 – α (непласт.); 12 – π_3 и π'_3 ; 13 – χ_1 ; 14 – χ_3 .

ношениях, имеется определенная неоднозначность. В некоторых положениях теории релаксационной спектроскопии величина данного коэффициента связывается с масштабностью процесса релаксации: для крупномасштабных процессов этот коэффициент может принять значение, равное 10, а для мелкомасштабных – единице [5–7].

Данный подход является, в определенной степени, субъективным. Как показывают последние экспериментальные исследования по релаксационным процессам в облученном ПММА, определенный крупномасштабный диссипативный процесс в зависимости от дозы облучения может резко снизить свою интенсивность и стать мелкомасштабным или даже полностью выродиться. С позиций феноменологической теории неупругости, любой упруговязкий процесс, проявляемый на спектре внутреннего трения в виде пика диссипативных потерь, может быть описан уравнением стандартного линейного тела [24]:

$$\lambda_i = 2\lambda_{i_{\max}} \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (9)$$

Из данного соотношения следует, что изменяющаяся по температуре (вследствие температурного изменения τ) величина диссипации λ_i достигает своего максимального значения $\lambda_{i_{\max}}$ при выполнении условия $\omega\tau = 1$. Соотношение (9) не зависит от того, какой интенсивности диссипативный процесс, поэтому и коэффициент не должен зависеть от интенсивности. Таким образом, на основании соотношений (8) и (9) следует в дальнейшем принимать значение коэффициента $c = 1$. Следует отметить, что это справедливо для диссипативных процессов, имеющих релаксационную природу. Относительно процессов диссипации, имеющих другую природу, требуется

дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Стандартная температура стеклования (α -процесс релаксации), определяемая методами релаксационной спектроскопии, при значении времени релаксации процесса $\tau_i = 3 \cdot 10^2$ с или частоте внешнего деформирующего воздействия $\nu = 5.3 \cdot 10^{-3}$ Гц в соответствии с температурно-частотными зависимостями (рис. 5) принимает следующие значения: $T_c = 109^\circ\text{C}$ и $T_c = 75^\circ\text{C}$ для непластифицированного и пластифицированного дибутилфталатом ПММА. Экстраполяция температурно-частотных кривых 10 и 11 (рис. 5) на ось ординат (ось $\lg \nu$) позволяет найти для α -релаксации в соответствии с уравнением (6) при значении $\frac{1}{T_i} = 0$ логарифм предельной частоты колебания релаксирующего элемента на дне потенциальной ямы, т.е. значение $\lg \nu_0$. Экстраполяция экспериментальных зависимостей $\lg \nu_i = f\left(\frac{1}{T, K}\right)$ может быть произведена различными способами (например, по методу Лагранжа [31]), однако следует отметить то, что в данной операции экстраполяция производится на бесконечные температуры ($T \rightarrow \infty$), что является физически бессмысленным, но математически вполне приемлемым. Учитывая, что предельная частота ν_0 и время релаксации τ_0 связаны соотношением (8), определяется предэкспоненциальный коэффициент τ_0 в уравнении Аррениуса для описания температурной зависимости времени релаксации. Как для непластифицированного, так и для пластифицированного ПММА значение $\nu_{0_\alpha} = 3.16 \cdot 10^{11}$ Гц и, следовательно, $\tau_{0_\alpha} = \tau_{0_\alpha} = 5 \cdot 10^{-12} (\pm 20\%)$ с. Такое значение τ_{0_α} характерно для гибкоцепных полимеров [5] и относится к сегменту цепи, как структурно-кинетическому релаксирующему элементу. В данном случае введение пластификатора оказывает влияние только на снижение величины энергии активации U_α

и, следовательно, на снижение значения температуры $T_{\alpha_{\max}}$ диссипативного процесса в максимуме пика потерь $\lambda_{\alpha_{\max}}$ на спектре внутреннего трения.

Из соотношения (5) следует, что энергию активации диссипативного процесса α -процесса релаксации, т.е. $U_i \equiv U_\alpha$, можно рассчитать по величине температуры $T_{\alpha_{\max}}$ и частоте ν внешнего деформирующего воздействия на структурно-кинетический элемент исследуемой системы:

$$U_\alpha = 2.3kT_{\alpha_{\max}} \lg \frac{1}{2\pi\nu\tau_{0\alpha}}. \quad (10)$$

При стандартной температуре стеклования $T_\alpha = T_c = 109^\circ\text{C}$, $U_\alpha = 101 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $T_c = 75^\circ\text{C}$, $U_\alpha = 92 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно. Известное уравнение Фогеля-Фулчера-Таммана (ФФТ):

$$U_\alpha = \frac{U_\infty}{\left(1 - \frac{T_{0\alpha}}{T}\right)} \quad (11)$$

в координатах $\frac{1}{U_\alpha} = f(T, K^{-1})$ представляется в виде прямой линии, что позволяет определить по экспериментальным данным константы U_∞ и $T_{0\alpha}$. Для α -релаксации в ПММА из данного определения следует, что: $U_\infty = 37.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_0 = 250\text{K}$ (непластифицированный) и $U_\infty = 45.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_0 = 168\text{K}$ (пластифицированный).

Экстраполяция зависимостей 6 и 7 температурно-частотной диаграммы (рис. 5) для γ -диссипативного процесса дает для непластифицированного и пластифицированного ПММА значение предельной частоты $\nu_0 = 6.3 \cdot 10^8 \text{ Гц}$, чему соответствует значение $\tau_{0\gamma} = 2.5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. Для γ -релаксации значение стандартной частоты равно $\nu = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ Гц}$, при которой стандартная температура максимума диссипативных потерь на спектре соответственно равна -19°C и -28°C . Значения величины энергии активации γ -релаксации, рассчитанные по уравнению, аналогичному соотношению (10), имеет значение для констант уравнения ФФТ значения $U_\infty = 43.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_0 = 113\text{K}$ и $U_\infty = 48.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T_0 = 92\text{K}$ для непластифицированного и пластифицированного ПММА.

Из экспериментальных спектров внутреннего трения в рассмотренном диапазоне частот внешнего деформирующего воздействия (рис. 4) и температурно-частотных диаграмм (рис. 5) следует, что при частотах ниже 10^4 Гц γ -максимум диссипативных потерь $\lambda_{\gamma_{\max}}$ всегда находится ниже по температурной шкале, чем α -максимум диссипативных потерь $\lambda_{\alpha_{\max}}$ на спектре. Но при высоких частотах ($\nu > 10^6 \text{ Гц}$) максимумы α - и γ -диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, смещаясь в область высоких

температур, теоретически (в соответствии с температурно-частотными диаграммами) могут поменяться своими местами. Сначала на спектре внутреннего трения будет наблюдаться α -процесс релаксации, соответствующей изменению реакции ПММА с упругой (соответствующей стеклообразному состоянию) на неупругую (соответствующую высокоэластическому состоянию). Природа γ -процесса релаксации связывается с вращением эфирной группы вокруг собственной оси, а не вокруг оси цепи вместе с боковой группой CH_3 , что характерно для β -процесса релаксации. Известно, что при замене группы CH_3 на атом водорода ПММА переходит в полиметилакрилат с температурой стеклования $T_c = 8^\circ\text{C}$. Таким образом, роль боковой группы CH_3 в релаксационных свойствах полимера является очень существенной, так как замена атома водорода H на группу CH_3 приводит к повышению температуры T_c максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения примерно на 100 градусов. Если затем группу CH_3 заменить на полярный атом хлора, имеющий такой же объем, что и группа CH_3 , то на спектре наблюдается дальнейшее повышение температуры T_c на 30 градусов. Роль полярного атома хлора видна из сравнения ПП ($T_c = -80^\circ\text{C}$) и ПВХ ($T_c = +80^\circ\text{C}$). Исследование α - и γ -диссипативных потерь в ПММА по спектрам внутреннего трения [27], а также полиэтилметакрилата, поли-н-пропилметакрилата и поли-н-бутилметакрилата, в которых вместо CH_3 -боковой группы соответственно присутствуют группы $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ и $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$, показало, что если у ПММА при частоте $\nu = 1 \text{ Гц}$ температуры максимумов диссипативных потерь для α - и γ -процессов релаксации были соответственно равны $T_\alpha = 131^\circ\text{C}$ и $T_\gamma = 25^\circ\text{C}$, что согласуется с данными, полученными в настоящей работе (табл. 1), то при увеличении числа групп CH_2 в боковом радикале температура $T_{\alpha_{\max}}$ α -процесса релаксации снижается и достигает 50°C для поли-н-бутилметакрилата. При этом смещение температурного положения α -процесса релаксации к более низким температурам приводит к частичному перекрытию на спектре внутреннего трения диссипативного γ -процесса релаксации. При этом с увеличением числа групп CH_2 в боковом радикале температурное положение диссипативного γ -процесса релаксации остается без изменения. Эти результаты являются убедительным доказательством правильности предположения, что природа γ -процесса релаксации связана с вращением эфирной группы вокруг собственной оси.

Исследование γ -процесса релаксации в атактическом и синдиотактическом ПММА [21, 25, 26] показало, что в изотактическом ПММА, у которого температура стеклования равна $T_\alpha \approx 40^\circ\text{C}$, γ -процесс не наблюдается. Это вызвано тем, что α - и γ -макси-

мумы диссипативных потерь на спектре внутреннего трения накладываются и перекрывают друг друга, и на спектре имеет место один размытый максимум потерь. Исследование γ_3 -процесса релаксации [28] согласуются с данными, полученными позднее [20], если учесть зависимость температурного положения максимума T_{γ_3} диссипативных потерь этого процесса на спектре внутреннего трения от частоты ν внешнего деформирующего воздействия.

Следует отметить, что результаты, получаемые методами механической и диэлектрической релаксации, могут различаться вследствие полярности боковой эфирной группы. Температурно-частотные зависимости (рис. 5) прогнозируют, что в области больших частот ν температуры T_{γ_3} и T_{γ_2} для γ_3 - и γ_2 -диссипативных процессов сближаются, и оба перехода на спектре будут представлены одним максимумом потерь. Это наиболее часто наблюдается для диэлектрической релаксации. Другой особенностью является тот экспериментально наблюдаемый факт, что на спектре диэлектрических потерь γ_3 -максимум является самым интенсивным, в то время как на спектре внутреннего трения наиболее интенсивным является α -максимум потерь. Это связано с тем, что дипольный момент эфирной группы весьма значителен, и диэлектрические потери в области максимума пропорциональны не только количеству диполей, участвующих в процессе реакции на внешнее электрическое воздействие, но и квадрату дипольного момента. Анализ данных работ по диэлектрической релаксации [32, 33] показал, что два максимума потерь, наибольший из которых наблюдается при температуре 35°C ($\nu = 20$ Гц) или при 50°C ($\nu = 80$ Гц) и наименьший при 113°C ($\nu = 20$ Гц) или 120°C ($\nu = 80$ Гц), соответствуют γ_3 - и γ_2 -диссипативным процессам, так как температуры T_{α} и T_{β} значительно выше ($\approx 170 \div 180^\circ\text{C}$ при $\nu = 20$ Гц). Из этого следует, что группа ОНЗ является диэлектрически более активной, чем эфирная группа COOCH_3 , что и подтверждается данными по ДЛП [34]. Энергия активации γ_3 -диссипативного процесса равна 49.5 кДж·моль⁻¹ ($T_{\gamma_3} = 20^\circ\text{C}$) при частоте $\nu = 1$ Гц (табл. 1), а при стандартной частоте $\nu = 5.3 \times 10^{-4}$ Гц и температуре $T_{\gamma_3} = -19^\circ\text{C}$ (в соответствии с температурно-частотной диаграммой (рис. 5) расчет по уравнению (10) дает значение энергии активации 58.5 кДж·моль⁻¹. В работе [35] определены потенциальные барьеры релаксационной подвижности эфирной группы для различных микроструктур полимерных цепей. Во всех случаях энергия активации имеет значение 70–95 кДж·моль⁻¹, что выше, чем полученное значение по данным исследований [20, 28]. Данное значение ближе к значению энергии активации для β -процесса релаксации (69 кДж·моль⁻¹). В работе [36] методами механической релаксации ниже температуры стеклования было выявлено два

релаксационных процесса с энергиями активации 15.5 и 71 кДж·моль⁻¹. Данные процессы согласуются с результатами исследований по внутреннему трению и соответствуют γ_2 и β -процессам диссипации.

Особые температурные точки в области стеклования. Детальное исследование спектров внутреннего трения и температурно-частотной зависимости для α -процесса релаксации в непластифицированном ПММА [37] $M_w = 5 \cdot 10^6$ показывает, что в области перехода системы из жидкого в стеклообразное состояние выше температуры стеклования T_g наблюдаются особые температурные точки T_F и T_K . Эксперименты по рассеянию нейтронов [38–42] показали, что в области стеклования линейных полимеров наблюдаются особые температурные точки при переходе из жидкого в стеклообразное состояние.

Характерной особенностью температурно-частотной зависимости для α -процесса релаксации является ее нелинейность, что отличает ее от линейных зависимостей для β - и β_{CH_2} -процессов (рис. 5). Так как значение предэкспоненциального коэффициента $\tau_a \equiv B_a$ (соотношение 4) не зависит от температуры, то нелинейность температурно-частотной зависимости связана с тем, что энергия активации U_a процесса α -релаксации зависит от температуры. Поэтому при различных температурах $T_{a_{\max}}$ (зависящих от частоты ν внешнего деформирующего воздействия) проявления максимального значения пика диссипативных потерь на спектре внутреннего трения величина U_a будет иметь различные значения. Так как температура $T_{a_{\max}}$ зависит от частоты ν , при сравнении релаксационных параметров различных диссипативных процессов как в одной, так и в различных исследуемых системах принимаются определенные стандартные условия. Так и температура $T_{a_{\max}}$ при стандартных условиях, обозначаемая как T_c , определяется термодинамическими методами структурной релаксации при скорости нагревания исследуемой системы, равной 2 градуса в минуту [5, 43].

Тщательный анализ температурно-частотной зависимости для α -процесса релаксации (рис. 5) позволяет предположить, что в ПММА, в области температур перехода из жидкого в стеклообразное состояние, имеются определенные структурные и релаксационные особенности. Из данной температурно-частотной зависимости следует, что при низких частотах внешнего деформирующего воздействия (низкие температуры $T_{a_{\max}}$) на этой зависимости наблюдаются изломы. Более детальная картина проявления этого наблюдается при анализе температурной зависимости энергии активации α -процесса релаксации в координатах $10^2 \cdot U_a^{-1} = f(10^3 \cdot T, K^{-1})$ (участок FKG , рис. 6). Прямая линия на участке LF соответствует расчету температурной зависимости энергии

α -процесса релаксации по уравнению Фогеля-Фулчера-Таммана с коэффициентами $U_{\infty} = 38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_0 = 250 \text{ K}$. Точка F начала отклонения от линейной зависимости соответствует температуре $T_F = 147^\circ \text{C}$. Аномальная область оканчивается точкой K , что соответствует температуре $T_K = 122^\circ \text{C}$, что выше стандартной температуры стеклования на 13 градусов.

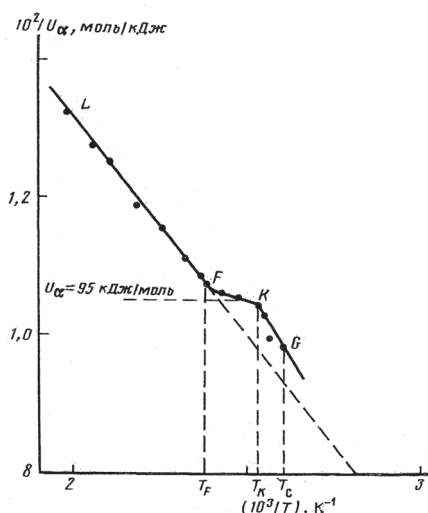


Рис. 6. Температурная зависимость энергии активации α -процесса релаксации в непластифицированном ПММА.

Согласно выводам авторов работ [44–46] по рентгеноструктурному анализу полимерных неорганических стеклообразных систем (на примере стеклообразного B_2O_3), при переходе данных систем из жидкого структурного состояния в стеклообразное может наблюдаться несколько особых температурных точек. Эти точки относятся к структурным изменениям, поэтому положение температурных точек T_F и T_K не зависит от частоты внешних деформирующих воздействий. Считается, что при температуре T_F замораживаются длинноволновые (большие) флуктуации плотности исследуемой системы. Во флуктуационной теории стеклования аморфных систем [47] считается, что при температуре стеклования замораживается подвижность больших флуктуаций плотности. При значительных скоростях охлаждения исследуемых систем замораживание подвижности больших флуктуаций плотности происходит при температуре выше, чем температура T_F . При малых скоростях охлаждения замораживание подвижности больших флуктуаций плотности происходит при температуре T_F , а стеклование происходит при температуре $T_C < T_F$. В теории стеклования [47] большие флуктуации связываются с процессами образования дырок в жидкостях, поэтому для температуры T_F можно принять интерпретацию, что при данной температуре происходит начало замораживания процесса дыркообразования, который заканчивается при

температуре T_K . Таким образом, температура T_K означает окончание процесса дыркообразования и начало перехода системы в неэргодическое состояние. При медленном понижении температуры температура T_C имеет меньшее значение, чем температура T_K и происходит структурный переход исследуемой системы из эргодического в неэргодическое состояние. Таким образом, только при температурах выше температуры T_K равновесная структура жидкости изменяется при изменении температуры.

В соответствии с данными рентгенографических исследований [44–46], равновесная структура исследуемой системы принимает при температуре T_K заверченный характер, и при дальнейшем понижении температуры структура не изменяется, хотя молекулярная подвижность элементов структуры (сегментальная подвижность) сохраняется вплоть до температуры стеклования T_C , при достижении которой замораживается и данный вид структурно-кинетической подвижности. С позиций флуктуационной теории можно считать, что ниже температуры T_K происходит торможение подвижности малых флуктуаций плотности, которые связываются с изменением ближнего межмолекулярного порядка. Вырождение данного типа структурно-кинетической подвижности происходит при достижении температуры стеклования T_C . Однако следует отметить, что и при температурах ниже T_C не все степени структурно-кинетической подвижности полностью вырождены. При температурах $T < T_C$ имеет место изменение ближнего внутримолекулярного порядка, или степени структурно-кинетической внутримолекулярной подвижности. Это может быть отнесено к вращательным и колебательным степеням свободы элементов определенных структурно-кинетических подсистем, образующих исследуемую систему (β - и γ -процессы).

IV. Релаксационные процессы β -группы

К этим процессам относятся β_{CH_2} - и β -процессы. Диссипативный процесс, связанный с локальной подвижностью групп CH_2 , определен как β_{CH_2} -процесс релаксации. Установлено, что в полимерах, у которых в главных цепях имеются CH_2 -группы, при низких температурах (от -120 до -140°C) наблюдается диссипативный процесс, характеризуемый предэкспоненциальным коэффициентом $\tau_0 = 1.6 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. Энергия активации данного процесса равна $U_i = 30 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Этим параметрам соответствует β_{CH_2} -процесс релаксации (табл. 1). Локальная подвижность CH_2 -групп наблюдается у поли- n -пропилметакрилата и поли- n -бутилметакрилата в боковых цепях $\text{CH}_2 \dots \text{CH}_3$ в виде диссипативного β'_{CH_2} -процесса при температуре $T = -180^\circ \text{C}$ [27]. Данный процесс наблюдается при более низких температурах вследствие того, что конец боковой це-

почки свободен, и это облегчает вращение CH_2 -групп по сравнению с полиэтиленом (ПЭ) и другими полимерами, в которых группы CH_2 в полимерных цепях не имеют свободных концов. По данным длинно-волновых ИК-спектров [48], в ПММА наблюдаются полосы поглощения при 95 и 225 $см^{-1}$, что соответствует периодам колебаний кинетических единиц $\Theta_i = 3.5 \cdot 10^{-13}$ с и $\Theta_i = 1.5 \cdot 10^{-13}$ с. Если учесть одно из основных положений релаксационной спектроскопии, что $\Theta_i \equiv \tau_{0_i}$, то эти переходы примерно соответствуют значениям $\tau_0 = 3.2 \cdot 10^{-13}$ с для γ_3 -процесса и $\tau_0 = 1.6 \cdot 10^{-13}$ с для β_{CH_2} -процесса (табл. 1). Следует также отметить, что данные колебательной спектроскопии [49, 50] для водородной связи $O-H...O$ определяют период колебаний $\Theta_i = (1.1 \div 1.4) \cdot 10^{-14}$ с, что согласуется с данными, полученными методами внутреннего трения для μ_H -релаксации ($\tau_0 = 1.8 \cdot 10^{-14}$ с).

Релаксационный β -процесс представляет собой более сложное явление, так как кинетическая единица вращения вокруг оси цепи представляет собой более сложную конструкцию, состоящую из двух боковых радикалов – эфирной группы и метильной группы. Данный тип локальной подвижности структурно-кинетической единицы в ПММА представляет собой единый тип движения, включающий в себя поворотно-изомерные крутильные движения скелета цепи с внутренним вращением в боковых группах [51].

По теоретической оценке энергия активации составляет 71–84 кДж·моль⁻¹, что согласуется с данными по внутреннему трению (69 кДж·моль⁻¹ для β -релаксации).

На температурно-частотных диаграммах (рис. 5) прямые 8 и 9 относятся к β -процессу релаксации соответственно в пластифицированном и непластифицированном ПММА. Экстраполяция этих прямых на ось ординат приводит к одному и тому же значению $\lg \nu_0 = 9.3$ или $\nu_{0\beta} = 2.0 \cdot 10^9$ Гц, что приводит к величине предэкспоненциального коэффициента $\tau_\beta = 8.0 \cdot 10^{-11}$ с. Энергия активации этого процесса равна 69 кДж·моль⁻¹ для непластифицированного и 64 кДж·моль⁻¹ для пластифицированного ПММА. Таким образом, пластификатор влияет на процесс β -релаксации, смещая температуру максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения на 28 градусов (табл. 1). Так как энергия активации β -процесса релаксации не зависит от температуры, то этот процесс может быть отнесен к некооперативному процессу, в отличие от α - и γ_3 -релаксационных процессов. Однако необычной особенностью β -процесса релаксации является его независимость от α -процесса релаксации. При низких частотах максимум диссипативных потерь β -процесса находится в области более низких температур, чем максимум потерь для α -процесса, а при высоких частотах – при более высоких температурах, чем максимум потерь

для α -процесса. Соответственно этому на температурно-частотных диаграммах (рис. 5) прямые 8 и 9 пересекают кривые линии 10 и 11, относящиеся к α -процессу релаксации. Для непластифицированного ПММА точка пересечения соответствует частоте $\nu = 10$ Гц (162°C). При этой частоте β -максимум потерь совпадает с α -максимумом потерь. Эта особенность выделяет ПММА среди других линейных полимеров без объемных боковых групп (ПЭ, ПА-6 и т.д. [52]). Для цепей, содержащих группы CH_2 , при значении частоты $\nu_0 = 1 \cdot 10^{12}$ Гц предэкспоненциальный коэффициент равен $\tau_0 = 1.6 \cdot 10^{-13}$ с. Для ПММА этот процесс соответствует β_{CH_2} -релаксации, который представлен на температурно-частотной диаграмме (рис. 5) прямой линией 1.

Из полученных экспериментальных результатов по внутреннему трению следует вывод, что при низких частотах ($\nu < 10$ Гц) α -процессу релаксации предшествует размораживание подвижности групп CH_2 и $(CH_3)C(COOCH_3)$, а при больших частотах – только групп CH_2 . Следовательно, при высоких частотах внешнего деформирующего воздействия процесс перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое состояние обеспечивается гибкостью цепей вследствие вращения только групп CH_2 . Сравнение предэкспоненциальных коэффициентов τ_0 для β_{CH_2} - и β -процесса релаксации, представляющих по физическому смыслу период вращательных колебаний кинетических единиц около положения равновесия, показывает, что период колебаний метилэфирной группы вокруг оси цепи в 500 раз больше, чем период колебаний группы CH_2 . Относительно медленные движения метилэфирной группы связаны, прежде всего, с ее громоздкостью.

V. Процессы γ -релаксации ниже температуры стеклования

К ним относятся γ_1 , γ_2 и γ_3 -диссипативные процессы. Самой подвижной в эфирной группе является метильная группа CH_3 , поэтому γ_1 -процесс среди них является самым низкотемпературным. На спектрах внутреннего трения (рис. 4) ниже температуры T_α могут проявиться все локальные диссипативные процессы, относящиеся к γ -процессам релаксации, а также процессы β_{CH_2} и μ_H -переходы. В интервале температур между $T_{\beta_{CH_2}}$ и T_{μ_H} проявляется самый низкотемпературный из γ -процессов релаксации, а именно γ_1 -локальный диссипативный процесс. Менее подвижна группа CH_3 , присоединенная к скелету полимерной цепи, поэтому температура γ_2 -диссипативного процесса проявляется при несколько более высоких температурах (при постоянстве частоты внешнего деформирующего воздействия). Как следует из анализа температурно-частотных диаграмм (рис. 5), γ_1 -процесс релаксации характеризуется по-

логий прямой с большим предэкспоненциальным коэффициентом $\tau_0 = 5.7 \cdot 10^{-6}$ с и малым значением энергии активации, а γ_2 -релаксация – более крутой прямой с меньшим предэкспоненциальным коэффициентом $\tau_0 = 1.26 \cdot 10^{-8}$ с и в три раза большей энергией активации. Отношение предэкспоненциальных коэффициентов τ_0 или периодов колебаний Θ_i CH_3 -групп в γ_1 - и γ_2 -релаксациях составляет 450. Так как по своей массе группы CH_3 не различаются, то различие в периодах колебаний $\Theta_i = 2\pi\sqrt{m/k_i}$ происходит из-за разницы в значениях силовых коэффициентов k_i в $2 \cdot 10^5$ раз. Это значит, что γ_2 -релаксации соответствуют высота потенциального барьера и крутизна значительно большие, чем для γ_1 -релаксации.

Вращательные колебания групп OCH_3 (γ_3 -релаксация) характеризуются меньшим значением величины предэкспоненциального коэффициента τ_0 и периодом колебаний Θ_i и значительно большим значением энергии активации U_p , чем для γ_2 - и γ_3 -релаксации. Вероятно, это связано с тем, что данная группа полярна и при ее вращении вокруг валентного угла необходимо преодолевать сильные взаимодействия с другими группами OCH_3 .

VI. Релаксационные процессы выше температуры стеклования

На спектрах внутреннего трения в области температур, больших, чем температура диссипативного процесса для α -процесса релаксации, наблюдается еще несколько локальных, разнесенных по температуре, диссипативных процессов. На температурно-частотных зависимостях (рис. 5) одна группа экспериментальных точек удовлетворительно укладывается на прямую линию 12. Эта прямая характеризует температурно-частотное положение максимумов диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, обозначенных как π_3 - и π'_3 -переходы. Данные процессы относятся к распаду диполь-дипольных узлов. Так как температуры этих переходов различаются незначительно, в пределах разброса данных их невозможно разделить. Поэтому оба процесса определяются единой прямой с усредненными константами $\tau_i = 5 \cdot 10^{-14}$ с и $U_i = 110$ кДж·моль⁻¹. Аналогичный переход наблюдался в других полимерных системах с полярными боковыми группами. Например, в полиакрилонитриле (ПАН) и бутил-акрилонитрильных сополимерах диполь-дипольные узлы, образованные полярными боковыми группами CN , являются причиной появления π_N -диссипативного процесса [6, 53]. Энергия активации этого процесса релаксации, связанного с распадом локальных связей $CN...CN$, не зависит от числа нитрильных групп в сополимере ($U_{\pi_N} = 90$ кДж·моль⁻¹). Стандартная температура данного процесса, проявляемого на спектре внутреннего трения в виде пика диссипативных потерь, равна

$T_{\pi_N} = 90 \pm 5^\circ C$ и также не зависит от числа нитрильных групп в сополимере и имеет такое же значение, как для ПАН с максимальным числом групп CN . Однако увеличение числа групп CN в сополимерах существенно влияет на температуру стеклования. Но даже при максимальном содержании групп в ПАН, температура стеклования $T_c = 72^\circ C$ и остается ниже T_{π_N} . Аналогичное явление наблюдается и для ПММА, что следует из рассмотрения температурно-частотных диаграмм (рис. 5). Прямая линия 12 (π_3 -переходы) при всех значениях частот внешнего деформирующего воздействия находится в области более высоких температур, чем кривая линия 11 (α -процесс релаксации). Стандартная температура π_3 -перехода равна $\approx 95^\circ C$, что очень близко к температуре π_N -перехода. Несомненно, что наличие диполь-дипольных узлов в ПММА существенно влияет на температуру стеклования T_g и энергию активации α -процесса релаксации в ПММА. Одной из причин снижения температуры T_g в пластифицированном ПММА может быть уменьшение диполь-дипольных узлов физической сетки под действием молекул пластификатора, разрывающего эти узлы.

При низких частотах π_3 - и α -пики диссипативных потерь на спектре внутреннего трения сближаются, что следует из анализа поведения температурно-частотных зависимостей для этих релаксационных процессов (линии 11 и 12 на рис. 5). При достаточно низких частотах внешнего деформирующего воздействия π_3 - и π'_3 -максимумы диссипативных потерь на спектре внутреннего трения поглощаются значительно большим по интенсивности α -диссипативным процессом релаксации, как это происходит при частоте $\nu = 3.5 \cdot 10^{-2}$ Гц.

При низких частотах на спектрах внутреннего трения в области высоких температур наблюдается еще три максимума λ_1 , λ_2 и λ_3 . Эти обозначения даны по аналогии с эластомерными системами, у которых в высокоэластическом состоянии наблюдается ряд локальных диссипативных процессов релаксационной природы с аномально большими значениями предэкспоненциального коэффициента τ_0 и с величиной энергии активации примерно той же величины, что и для α -диссипативного процесса. При этом величина энергии активации имеет одинаковое значение для всех процессов λ -релаксации, но, в отличие от α -процесса, величина U_λ не зависит от температуры. На рис. 5 приведены прямые 13 и 14 для λ_1 - и λ_3 -релаксационных процессов, из которых следует, что энергия активации, равная 80 кДж·моль⁻¹, действительно близка к энергии активации α -процесса (82–92 кДж·моль⁻¹), а коэффициенты $\tau_0 = 10^{-7} \div 10^{-8}$ с значительно больше по величине, чем $\tau_{0_\alpha} = 5 \cdot 10^{-12}$ с для α -процесса релаксации. Согласно работам [5, 6], по аналогии с эластомерами, можно считать, что λ -про-

цессы релаксации в ПММА имеют ту же природу и обусловлены распадом микрообъемных физических узлов (ассоциатов) молекулярной сетки, представляющих собой упорядоченные микрообласти, состоящие из связанных сегментов. Эти узлы имеют флуктуационную природу и характеризуются достаточно большими временами релаксации. Считается, что в аморфных полимерах [54] сосуществуют три взаимопроницающие молекулярные сетки и соответственно физические узлы трех видов с большими временами релаксации. В деформированном методом термостимулированной усадки [55] ПММА при высоких температурах выше α -пика диссипативных потерь ($T_\alpha = 107^\circ\text{C}$) было обнаружено два диссипативных процесса. Методом бриллюэновской спектроскопии [56] было проведено исследование поведения акустических фононов в ПММА ($T_\alpha = 105^\circ\text{C}$). Выше T_α был обнаружен медленный процесс релаксации, время релаксации которого при температуре 123°C равно $2.2 \cdot 10^4$ с, что характерно для времен релаксации λ -процессов. При 123°C для ПММА $\lambda_1, \dots, \lambda_3$ -процессы характеризуются временами релаксации от $5 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^4$ с. Сравнивая результаты для ПММА [28] с относительно низкой молекулярной массой $M_w > 10^6$ с данными [20], полученными для λ , можно сделать вывод, что температуры всех диссипативных λ -процессов практически не зависят от молекулярной массы при значении $M_w > 10^5$. Однако низкомолекулярный ПММА дает расщепление β - и α -пиков диссипативных процессов на спектрах внутреннего трения на два близких по температуре процесса: β и β_1 , α и α_1 . Это согласуется с тем фактом, что по данным пиролиза у ПММА с $M_w = 1.5 \cdot 10^5$, кроме сильных, имеются слабые связи C–C. Это может приводить к структурной неоднородности, характерной для многих аморфных линейных полимеров, состоящих из двух структурных составляющих. Расщепление β - и α -пиков потерь на спектрах внутреннего трения наблюдается для многих полимеров [57, 58].

Анализ полученных результатов из спектров внутреннего трения показывает, что молекулы пластификатора практически не оказывают влияния на большинство релаксационных диссипативных процессов (см. рис. 5). Кроме α -, β - и γ -процессов релаксации, все другие процессы для непластифицированного и пластифицированного ПММА описываются едиными прямыми. Эти процессы (за исключением λ -процессов) относятся к мелкомасштабным с кинетическими единицами, намного меньшими, чем размеры молекул пластификатора. Что же касается α -, β - и γ -процессов релаксации, то их кинетические единицы громоздки и сравнимы по размерам с молекулами пластификатора. Характерно, что пластификатор влияет на энергию активации этих переходов, но не на величину коэффициентов τ_0 . Три λ -пика

диссипативных потерь не смещаются под действием пластификатора. Это можно объяснить тем, что громоздкие молекулы дибутилфталата не проникают в микрообъемные физические узлы и тем самым не изменяют времена релаксации λ -процессов и их температуры проявления на спектрах внутреннего трения.

VII. Влияние структурных факторов и различных видов облучения на релаксационные процессы

Влияние β -процессов релаксации на α -релаксацию и стеклование. В линейных полимерах сегментальная подвижность и соответственно процесс α -релаксации связаны с вращательным движением связей C–C и других простых связей в главных полимерных цепях вместе с фрагментами цепи, например, группой CH_2 . В ПММА имеется две формы такой подвижности. Это соответствует двум фрагментам в звене полимера: группе CH_2 и группе $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Как более подвижная группа CH_2 , так и более громоздкая $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ -группа способны к вращению вокруг оси цепи с преодолением потенциальных барьеров. В сегментальном движении в принципе участвуют обе формы вращательного движения в виде кооперативного движения большого числа таких групп, входящих в сегмент. При наиболее низкой температуре (ниже температуры T_C) должна наблюдаться некооперативная подвижность отдельных групп CH_2 , и эта форма движения соответствует мелкомасштабному β_{CH_2} -процессу релаксации [20]. При более высокой температуре следует ожидать более медленного β -процесса релаксации. Таким образом, в ПММА должно наблюдаться два типа β -релаксации, что и подтверждается экспериментально [20]. Представляет интерес выявление роли, которую играет каждый из этих процессов релаксации в стекловании полимера. Рассмотрим температурно-частотные зависимости α -процесса релаксации, а также β - и β_{CH_2} -процессы для ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$ и $T_C = 109^\circ\text{C}$, полученные по экспериментальным спектрам внутреннего трения [20]. Другие температурно-частотные диаграммы остальных локальных диссипативных процессов, выявленных в ПММА, рассматриваться не будут. Как следует из температурно-частотной диаграммы для α -процесса релаксации (рис. 7 а, кривые 1 и 2), эта зависимость оказывается нелинейной, а температурно-частотная диаграмма для β_{CH_2} -процесса релаксации, связанного с подвижностью группы CH_2 в цепи, оказывается линейной (прямая 4).

Релаксационный процесс β_{CH_2} наблюдается у всех линейных полимеров, содержащих в цепях группу CH_2 . Этот процесс является универсальным в том смысле, что характеризуется одной и той же величиной энергии активации $U_\beta = 30 - 32$ кДж·моль⁻¹, что совпадает и с величиной энергии активации этого

релаксационного процесса в ПММА. В отличие от некоторых других полимеров (полибутадиен [59], полистирол [60], полипропиленоксид [61] и др.), прямая β_{CH_2} -релаксации в ПММА не пересекает кривую температурно-частотной зависимости для α -релаксации вплоть до предельной частоты $\nu_0 = 1.0 \cdot 10^{12}$ Гц (β_{CH_2} -релаксация) и $\nu_0 = 3.2 \cdot 10^{11}$ Гц (α -релаксация).

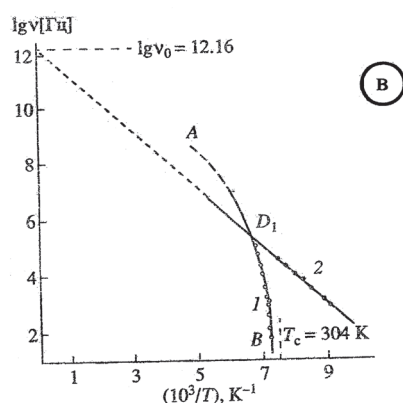
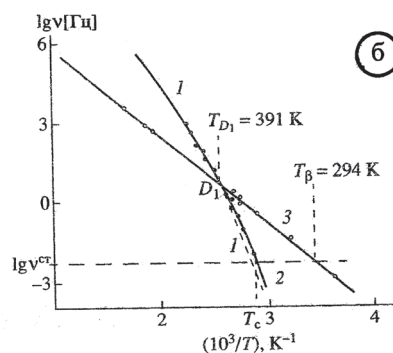
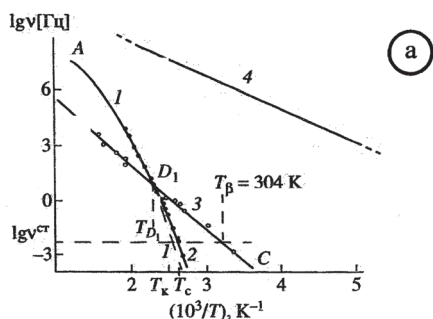


Рис. 7. Температурно-частотные зависимости α -, β - и β_{CH_2} -процессов в ПММА:

а – непластифицированный; б – пластифицированный; в – низкомолекулярное стекло. Все обозначения даны по тексту.

Поэтому во всей высокочастотной области внешнего деформирующего воздействия процессу

α -релаксации предшествует β_{CH_2} -релаксация. В тех же случаях, когда имеется точка пересечения (точка D) температурно-частотных диаграмм этих процессов, то экстраполяция температурно-частотной диаграммы для β_{CH_2} -процесса на ось частот внешнего деформирующего воздействия (ось ординат) дает значение предельной частоты ν_0 , меньшее по значению, чем значение ν_0 для α -релаксации. В этом случае в некотором диапазоне частот внешнего деформирующего воздействия разделения локальных пиков диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения может не наблюдаться. В этом случае на спектре внутреннего трения будет иметь место один относительно широкий пик потерь, включающий в себя одновременное проявление двух релаксационных процессов α и β_{CH_2} . Полученные данные для ПММА свидетельствуют о том, что такое слияние двух диссипативных процессов для этого полимера не наблюдается во всем температурно-частотном интервале исследования областей локальной неупругости.

Для β -процесса релаксации в ПММА, проявление которого обусловлено вращательной подвижностью группы $C(CH_3)COOCH_3$ вокруг оси цепи, так же, как и для β_{CH_2} -процесса характерна линейная температурно-частотная зависимость (рис. 7 а, прямая 3). Энергия активации данного процесса, определенная в соответствии с ходом температурно-частотной зависимости и соотношением (10) имеет значение $U_\beta = 69$ кДж·моль⁻¹, а величина предельной частоты $\nu_0 = 2 \cdot 10^9$ Гц. Сопоставление температурно-частотных зависимостей для β - и β_{CH_2} -процессов релаксации показывает, что смещение по температуре максимума диссипативных потерь в виде пика внутреннего трения на спектре для β_{CH_2} -процесса будет происходить на значительно больший интервал, чем пика для β -процесса релаксации при одинаковом сдвиге частот. Для β -процесса это смещение сопоставимо со смещением для α -процесса. Точка пересечения температурно-частотных диаграмм для β - и α -процессов при частоте $\nu \approx 10$ Гц (точка D₁, рис. 7 а) позволяет сделать вывод, что пик диссипативных потерь $tg \delta_{\beta_{max}}$ на спектре внутреннего трения может проявляться (в зависимости от частоты внешнего деформирующего воздействия ν) как при больших температурах, так и при меньших температурах, чем пик потерь $tg \delta_{\alpha_{max}}$ для α -процесса. Из этого следует, что α - и β -процессы релаксации относительно слабо влияют друг на друга.

В области частот $\nu > \nu_{D_1}$ процессу α -релаксации предшествует только один β_{CH_2} -процесс релаксации, и он предопределяет сегментальную подвижность на участке AD₁ (кривая 1 для α -процесса). В области частот $\nu > \nu_{D_1}$ α -процессу предшествуют оба диссипативных процесса, т.е. β - и β_{CH_2} . В точке D₁ температурно-частотная диаграмма для α -релаксации имеет незначительный излом, после которого ниже

значения частоты ν_{D_1} ход этой диаграммы несколько иной (рис. 7 а). Особенно отчетливо это проявляется на температурной зависимости энергии активации α -релаксации, построенной в координатах $10^2 \cdot U_\alpha^{-1} = f(10^3 \cdot T, K^{-1})$ (рис. 8). На графике температурной зависимости энергии активации (рис. 8) линейные участки 1 и 2 могут быть описаны известным уравнением Фогеля-Фульчера-Таммана (соотношение 11). Для линейного участка 1 при экстраполяции на ось ординат при математической операции $T \rightarrow \infty$ величина $U_\infty = 38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_0 = 250 \text{ K}$. Для участка 2 $U_\infty = 33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_0 = 250 \text{ K}$. Частотно-температурная зависимость α -процесса релаксации может быть описана соотношением (6), где предельное значение частоты $\nu_0 = 3.2 \cdot 10^{11} \text{ Гц}$. Из соотношений (6) и (11) следует:

$$\lg \nu = \lg \nu_0 - \frac{U_\infty / 2.3k}{T - T_0} \quad (12)$$

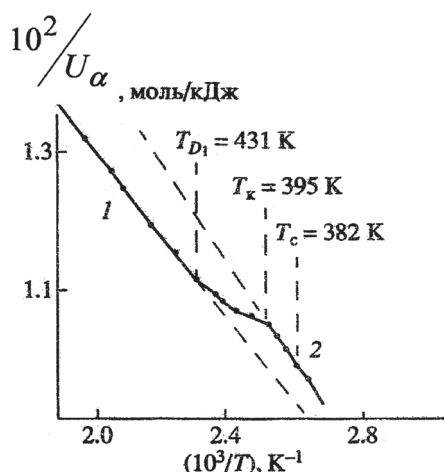


Рис. 8. Температурная зависимость U_α для непластифицированного ПММА в высокочастотной области (1) и низкочастотной области (2).

На рис. 8 участок кривой 1, представленный штриховой линией и представляющий собой продолжение кривой 1, рассчитан по соотношению (12) при значениях $U_\infty = 38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T_0 = 250 \text{ K}$. Таким образом, влияние β -процесса релаксации на α -процесс релаксации проявляется и обнаруживается по некоторому отклонению температурной зависимости энергии активации в области частот, ниже частоты для точки D_1 . Следовательно, температурная зависимость энергии активации для α -процесса релаксации состоит из двух участков: участка 1 и участка 2, где каждый из участков характеризуется своими значениями констант U_∞ и T_0 и своими зависимостями энергии активации $U_\alpha(T)$. Структурная интерпретация такого поведения температурной зависимости энергии активации может быть описана как процесс

включения механизма вращения громоздкого фрагмента $C(CH_3)COOCH_3$ в низкочастотной области внешнего воздействия. Этот процесс и может внести определенный вклад в сегментальную подвижность макромолекулы ПММА. В результате этого температура T_α смещается в сторону более низких значений.

Стандартная температура стеклования для данного ПММА равна $T_g = 382 \text{ K}$, что соответствует стандартной частоте внешнего воздействия $\nu_g = 5.3 \cdot 10^{-3} \text{ Гц}$. Если определить стандартную температуру стеклования при экстраполяции участка 1, то $T_g = 392 \text{ K}$. Таким образом, под влиянием β -процесса релаксации температура стеклования снижается на 10 градусов. Энергия активации процесса механического стеклования соответственно снижается от значения, равного $103 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, до $100.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Из этих экспериментальных данных можно сделать определенные выводы относительно структурных механизмов, вызывающих эти явления. Процесс механического стеклования происходит в два этапа [7, 62, 63], и соответственно энергия активации данного процесса состоит из двух составляющих:

$$U_\alpha = U_1 + U_2(T) \quad (13)$$

где U_1 и $U_2(T)$ – энергия активации первого и второго этапов процесса, соответственно.

На первом этапе необходим переход сегмента в активированное состояние в самой полимерной цепи, что может быть связано с кооперативной конформационной подвижностью последовательности фрагментов цепи и с соответствующей составляющей энергии активации U_1 [64]. Элементарным актом в сегментальной внутрицепной подвижности является тот же акт, который характерен в ПММА для процессов β_{CH_2} -релаксации. Отличие заключается лишь в том, что процесс β_{CH_2} -релаксации является некооперативным внутрицепным процессом, связанным с вращательной подвижностью связей $C-C$, а α -процесс релаксации является кооперативным внутрицепным процессом, связанным с корреляционной вращательной подвижностью последовательности из n -го числа связей $C-C$, входящих в сегмент. Так как конфигурация цепи в данном интервале температур практически не изменяется, поэтому и составляющая энергии активации U_1 практически не зависит от температуры. Это аналогично тому, что энергия активации β_{CH_2} -процесса релаксации U_β не зависит от температуры. Кроме того, для перехода системы из стеклообразного в высокоэластическое состояние необходимо, чтобы сегмент в активированном состоянии переместился в новое положение, преодолев сопротивление окружающих структурных элементов. Такая возможность появляется, если в активационном объеме, окружающем сегмент,

возникают флуктуации плотности, приводящие к конфигурационным изменениям структуры с образованием свободного объема, в который может переместиться сегмент и занять новое положение. Энергия активации U_2 , необходимая для этого, является второй составляющей энергии активации, зависящей от температуры – $U_2(T)$.

Следовательно, можно предположить, что β_{CH_2} -релаксация и соответствующая ей форма внутрицепной молекулярной подвижности обеспечивают первый этап, а флуктуации плотности и образование свободного объема (дырок) обеспечивают второй этап процесса α -релаксации.

Вторая составляющая энергии активации $U_2(T)$ может быть различной для разных полимерных систем при практически одинаковом значении энергии активации U_1 первой составляющей. Например, полимеры, содержащие в цепях группу CH_2 , характеризуются β_{CH_2} -релаксацией практически при одном и том же значении величины энергии активации и температуре максимума потерь на спектрах внутреннего трения, хотя и температуры стеклования могут при этом различаться в несколько раз. При этом температура T_c для неполярных полимеров минимальна (166 К для СКД), а полярных – максимальна (382 К для ПММА). Соответственно U_a при T_c для неполярных полимеров минимальна (44 кДж·моль⁻¹ для СКД), а для полярных – максимальна (100.5 кДж·моль⁻¹ для ПММА). Поэтому считается, что это является результатом различия в межмолекулярных взаимодействиях. ПММА имеет полярные боковые эфирные группы $COOCH_3$ с величиной дипольного момента 1.9 D и характеризуется сильными межмолекулярными взаимодействиями, требующими для реализации флуктуаций плотности больших величин составляющей энергии активации $U_2(T)$.

Для пластифицированного дибутилфталатом (15% мас.) ПММА (рис. 7 б) установлено, что на β_{CH_2} -релаксацию пластификатор не влияет. Температура стеклования пластифицированного ПММА ($T_c = 348$ К) и энергия активации $U_a(T_c) = 92$ кДж·моль⁻¹ указывают на то, что величины T_a и U_a значительно уменьшаются по сравнению с этими характеристиками релаксационного процесса в непластифицированном ПММА. Между тем, пластификатор влияет на β -релаксацию, снижая температуру максимума диссипативных потерь на спектре внутреннего трения $\lambda_{\beta_{max}}$ при стандартной частоте внешнего воздействия с 304 К до 292 К, т.е. на двенадцать градусов, а энергию активации – с 69 до 64 кДж·моль⁻¹. Этот эффект возникает вследствие того, что размеры фрагмента $C(CH_3)COOCH_3$ сравнимы с размерами молекул пластификатора. Для пластифицированного ПММА точка D_1 (рис. 7 б) также разделяет частотно-температурную зависимость α -процесса релаксации

на две ветви. Смысл особой температурной точки T_k был рассмотрен выше и соответствует переходу полимера при понижении температуры из эргодического состояния в неэргодическое. Температуры T_k и T_D являются особыми температурными точками, и их значение не зависит от частоты, но зависит от структуры полимера. В отличие от этого температура механического стеклования T_a зависит от частоты внешнего воздействия. Существование β -процессов релаксации как внутрицепных процессов характерно только для полимеров. В других стеклообразных системах, например, в атомных (металлических) и низкомолекулярных органических, где отсутствуют полимерные цепи, β -процессы не наблюдаются. Кроме того, в этих стеклах механизм процесса стеклования, как процесса перехода из стеклообразного в вязкотекучее состояние, отличается от механизма процесса стеклования в полимерах. В низкомолекулярных органических стеклах с жесткими молекулами переход из стеклообразного в вязкое состояние происходит при температуре T_a вследствие подвижности самих молекул, как целой структурной единицы при отсутствии сегментальной подвижности. Двойственный механизм стеклования отсутствует, так как отсутствует внутрицепной механизм молекулярной подвижности. Поэтому для энергии активации $U_a = U_1 + U_2$ первая составляющая $U_1 = 0$, а вторая составляющая $U_2 = f(T)$ имеет прежний физический смысл и связана с флуктуациями плотности [47]. Поэтому для аморфных веществ необязательно, чтобы α -релаксации предшествовала β -релаксация [64]. В работах [65–67] считается, что для всех аморфных веществ является универсальным явление существования вторичной релаксации общей природы, предшествующей α -релаксации. Это сводится к тому, что в стеклообразной системе имеется набор статистически распределенных локальных областей неплотной упаковки, в которых молекулы могут находиться в неэквивалентных ориентационных положениях. На основе кластерной модели структуры аморфных веществ считается, что вторичная релаксация связана с молекулярной подвижностью в кластерах с рыхло упакованной структурой, которая должна наблюдаться ниже температуры стеклования.

Влияние термодеструкции на стеклование ПММА. Известно, что ПММА при температурах выше, чем температура стеклования $T > T_c$, при термообработке подвергается деполимеризации. Причем его MM постепенно снижается, достигая в пределе значения MM мономера [68]. Так как температура стеклования линейного полимера T_c имеет большее значение, чем температура для ПММА с $MM \approx 10^4$, и практически не зависит от MM [69, 70], то можно было бы ожидать, что для ПММА с $MM = 10^5 - 10^7$

температура T_c не должна зависеть от MM . Если в процессе наблюдаемой деструкции не достигается критическая MM , то и процесс деструкции не должен сказаться на температуре T_c . Исследованные образцы ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$; $5.4 \cdot 10^5$; $3 \cdot 10^5$, у которых значения MM намного выше M_{kp} , находятся в той области, где T_c не должна зависеть от MM линейного полимера. Однако экспериментальные данные показали, что температура T_c для них имеет различные значения [71]. Стандартные температуры стеклования, полученные при скорости нагревания $q = 2$ град мин⁻¹ или при эквивалентной частоте $\nu = 5.3 \cdot 10^{-3}$ Гц, заметно различаются, а именно, T_c соответственно равны 109, 122, 78°C.

В зависимости от условий полимеризации ПММА могут иметь разную микроструктуру макромолекул – изотактическую, синдиотактическую и атактическую. Для промышленных образцов ПММА наиболее характерным значением температуры является $T_c = 105^\circ\text{C} (\pm 2^\circ\text{C})$ [72], что соответствует ~80% мономерных звеньев, входящих в синдиотактические последовательности [68]. Обобщенные результаты [72] позволяют сделать вывод, что температура стеклования *изо*-ПММА равна $44^\circ\text{C} (\pm 2)$. Для температуры стеклования *синдио*-ПММА данные противоречивы и $115 < T_c < 160^\circ\text{C}$. Если принять значение $T_c = 130^\circ\text{C}$ [73, 74], то по правилу аддитивности на 1% содержания синдиотактических звеньев приходится повышение температуры стеклования на 0.86 градуса. Следовательно, температуре $T_c = 105^\circ\text{C} (\pm 2)$ соответствует 71% синдиотактичности. Для трех образцов ПММА $M_w = 5 \cdot 10^6$; $5.4 \cdot 10^5$; $3 \cdot 10^5$ соответственно $T_c = 122$, 109, 78°C и 91, 75, 40% синдиотактичности. Исследование влияния термообработки на релаксационные явления производилось для ПММА с $M_w = 3 \cdot 10^5$. Время термообработки составляло до 12 ч при температурах $T_* = 20$, 120, 150°C . Зависимость температуры α -релаксации $T_{\alpha_{\max}}$ от времени термообработки t_* при частоте внешнего деформирующего воздействия $\nu = 1.5$ Гц (рис. 9) показывает, что при $T_* = 20^\circ\text{C}$ снижения температуры $T_{\alpha_{\max}}$ не происходит. При $T_* = 120^\circ\text{C}$ наблюдается слабое, а при $T_* = 150^\circ\text{C}$ сильное снижение $T_{\alpha_{\max}}$. Аналогичные результаты получены и для других частот. При $T_* = 150^\circ\text{C}$ наиболее резкое снижение температуры происходит в течение первых 4 ч термообработки. Следовательно, деполимеризация ПММА, приводящая к уменьшению MM полимера, начинает заметно протекать выше температур 140–150°C.

Одновременно со снижением температуры $T_{\alpha_{\max}}$ происходит изменение интенсивности диссипации процесса α -релаксации (рис. 10). При $T_* = 20^\circ\text{C}$ (рис. 10 а, кривая 1) спектр процесса совпадает со спектром исходного ПММА, так как при этой температуре термодеструкция практически не происходит и $T_{\alpha_{\max}} = 103^\circ\text{C}$. При $T_* = 120^\circ\text{C}$ спектр незначительно

смещается в область низких температур $T_{\alpha_{\max}} = 101^\circ\text{C}$ (рис. 10 а, кривая 2). При $T_* = 150^\circ\text{C}$ спектр смещается $T_{\alpha_{\max}} = 82^\circ\text{C}$ и значительно расширяется в температурном интервале. Аналогичная картина наблюдается с увеличением времени изотермической обработки при $T_* = 150^\circ\text{C}$ (рис. 11).

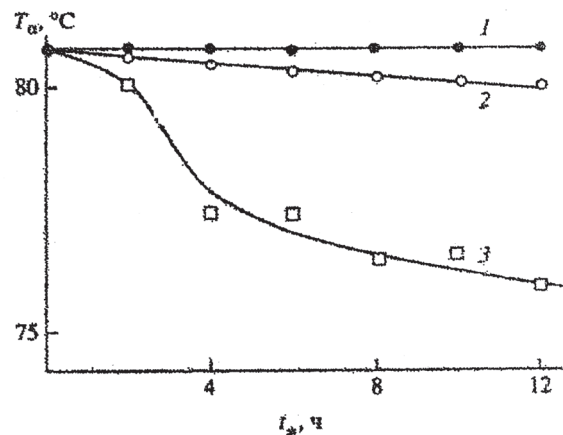


Рис. 9. Температура стеклования в зависимости от времени изотермической обработки ПММА ($M_w = 3 \cdot 10^5$) при $T_* = 20^\circ\text{C}$ (1); 120°C (2); 150°C (3).

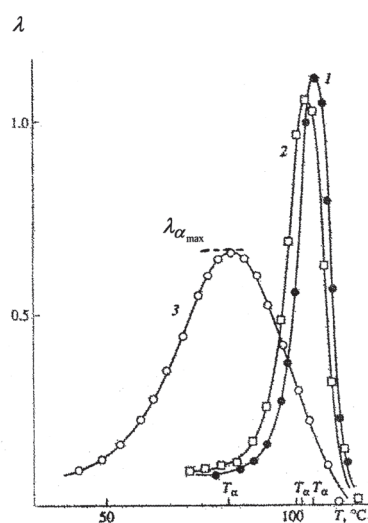


Рис. 10. Спектры внутреннего трения в области α -релаксации ПММА при $\nu \approx 1.5$ Гц после изотермической термообработки в течение 10 ч при $T_* = 20^\circ\text{C}$ ($T_\alpha = 103^\circ\text{C}$) (1); $T_* = 120^\circ\text{C}$ ($T_\alpha = 101^\circ\text{C}$) (2); $T_* = 150^\circ\text{C}$ ($T_\alpha = 82^\circ\text{C}$) (3).

Энергия активации, рассчитывается по соотношению (10), в котором величина $\tau_0 \equiv B_\alpha = 5 \cdot 10^{-12} \text{ с} = \text{const}$ при всех значениях $MM > 10^3$ (т.е. олигомеров). Это обусловлено тем, что константа B_α связана с подвижностью сегмента, а MM сегмента примерно равна $MM_s = (5 - 6) \cdot 10^2$. Поэтому снижение температуры $T_{\alpha_{\max}}$ (рис. 9) происходит за счет энергии активации U_α (рис. 12). Изменение энергии U_α может быть связано с процессом изменения стереорегулярности цепей

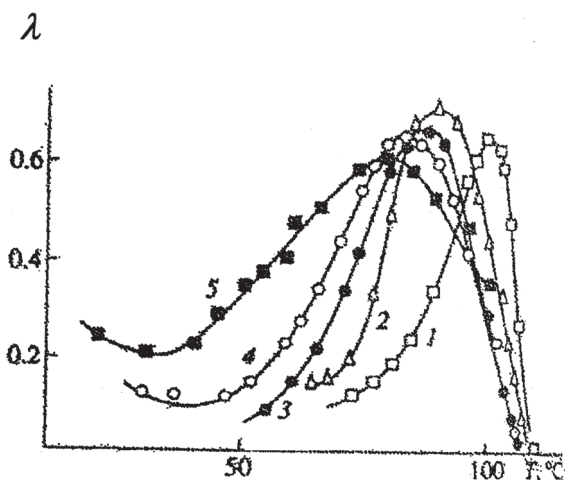


Рис. 11. Спектры внутреннего трения в области α -релаксации ПММА при $\nu \approx 1.5$ Гц после изотермической термообработки при $T^* = 150^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (1); 4 ч (2); 10 ч (3) и 12 ч (4).

полимера при деполимеризации. При этом частичный переход из синдиотактического в более устойчивое изотактическое (или атактическое) состояние [68] может объяснить снижение $T_{\alpha\text{max}}$. Образование при деструкции новых концов макромолекул может привести к такому переходу вследствие того, что концы являются свободными и подвижными, и нет препятствий для перехода отрезков цепи, прилегающих к концам, от синдио- к атактической микроструктуре.

Влияние молекулярной массы и стереорегулярности структуры на α -релаксацию. Для определения влияния молекулярной массы на вязкоупругие характеристики использовались образцы с молекулярной массой от $9 \cdot 10^4$ до $5 \cdot 10^6$, синтезированные методом радикальной полимеризации.

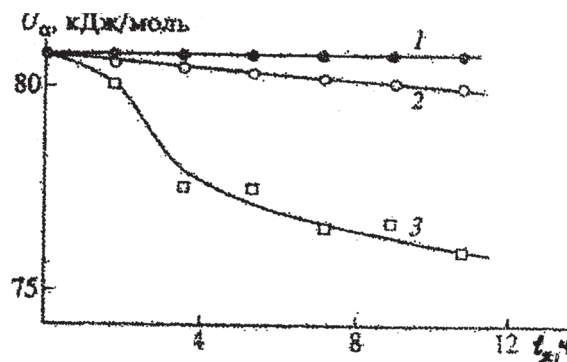


Рис. 12. Зависимость энергии активации α -процесса релаксации при $\nu = 1.5$ Гц от времени термообработки при температурах термообработки 20°C (1); 120°C (2); 150°C (3).

Оценка молекулярной массы вискозиметрическим методом и методом гель-проникающей хроматографии позволила определить молекулярно-массовое распределение исследуемых образцов ПММА [75]

(табл. 2). Отношение $\rho_d = \frac{M_w}{M_n}$ является мерой по

лидисперсности ПММА, и значение $\rho_d > 1.5$ соответствует широкому молекулярно-массовому распределению. При этом следует отметить, что величина M_w является характеристикой присутствия в структуре ПММА макромолекул с более высокой молекулярной массой, а M_n – с более низкой. Данные образцы имеют молекулярную массу большую, чем молекулярная масса сегмента, и большую, чем масса начала организации флуктуационной сетки структуры $M_{fc} = 3.75 \cdot 10^4$.

Таблица 2. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение ПММА (по данным вискозиметрии M_η и гель-проникающей хроматографии M_n ; M_w)

№	M_η	M_n	M_w	M_w/M_n
1	90 990	63 000	101 000	1.603
2	183 500	115 000	198 000	1.722
3	625 200	418 000	640 000	1.531
4	971 800	641 000	980 000	1.529

Спектры внутреннего трения для данных образцов ПММА показывают, что при величине $M_w > 10^4$ температурное положение максимумов диссипативных потерь T_α и T_{γ_2} практически не изменяется. При $M_w < 10^4$ температура T_α уменьшается с понижением величины молекулярной массы. Термомеханические

исследования зависимости обратимой деформации от времени, т.е. $\varepsilon_{обр} = f(T, K)$ (рис. 13), показывают, что при величине деформации образца в пределах (0.3 – 0.4%) и температуре меньшей, чем температура стеклования ($T < T_g$), обратимая деформация имеет очень маленькую величину, и ПММА реагирует на

внешнее воздействие как упругая сплошная система. При температуре $T \approx T_c$ энергия тепловой подвижности сегментов оказывается достаточной для преодоления сил межмолекулярного взаимодействия. При этом температура T_c исследуемых образцов ПММА зависит от молекулярной массы (табл. 3), и для одних образцов резкое увеличение деформируемости происходит при одних температурах, а для других – при других.

Таблица 3. Температура стеклования для ПММА различной молекулярной массы

№	M_w	T_c
1	$9.9 \cdot 10^4$	102°C
2	$1.835 \cdot 10^5$	106°C
3	$6.252 \cdot 10^5$	109°C
4	$9.718 \cdot 10^5$	109°C

Если предположить, что температура стеклования T_c определяется только подвижностью сегмента, то для исследованных образцов ПММА она не должна зависеть от молекулярной массы вследствие того, что исследуемые образцы имели молекулярную массу, значительно большую, чем молекулярная масса сегмента. Повышение температуры стеклования T_c от 102 до 109°C с увеличением MM связывается как с подвижностью сегмента, так и с изменением соотношения тактичности в структурных составляющих, а также и с изменением параметров формирующейся флуктуационной сетки. При $MM = 3.75 \cdot 10^4$ начинается процесс организации флуктуационной сетки, параметры которой изменяются с увеличением молекулярной массы до определенного ее значения, равного для ПММА $M_{kr} \approx 3 \cdot 10^5 - 4 \cdot 10^5$. При $MM > 4 \cdot 10^5$ предполагается, что флуктуационная сетка полностью сформировалась и далее температура T_c с увеличением MM практически не изменяется ($T_c = 109^\circ\text{C}$). При температурах выше, чем, структурная подвижность проявляется во взаимных перемещениях сегментов макромолекул. В ПММА макромолекулы находятся в форме статистического клубка. Под действием приложенной внешней силы происходит смещение сегментов и деформация всего клубка в целом. Это приводит к возникновению внутренних напряжений, противодействующих внешней силе. Деформация прекращается, когда эти силы уравниваются. На зависимости $\varepsilon_{обр} = f(T, K)$ в этом случае появляется плато, которое характеризуется предельной для данного напряжения величиной деформации макромолекулярных клубков – плато высокоэластической деформации. Протяженность этого плато изменяется с ростом MM (рис. 13), что связывается с деформацией статистических клубков и флуктуационной сетки ПММА. Плато высокоэластичности для ПММА практически отсутствует при $MM = 9.09 \cdot 10^4$ и появ-

ляется только при $MM = 1.835 \cdot 10^5$ и затем увеличивается с ростом MM .

На рис. 14 приведены все имеющиеся на сегодняшний день данные о зависимости температуры структурного стеклования T_c , следовательно, и температуры механической релаксации T_a от величины молекулярной массы M_w для ПММА. Из графической зависимости $T_c = f(M_w)$ [81] следует, что изменение молекулярной массы исследуемых образцов с $M_w > 10^4$ не должно заметно отразиться на температуре T_g , а следовательно, и на температуре T_a на спектре внутреннего трения (при одинаковой частоте внешнего деформирующего воздействия).

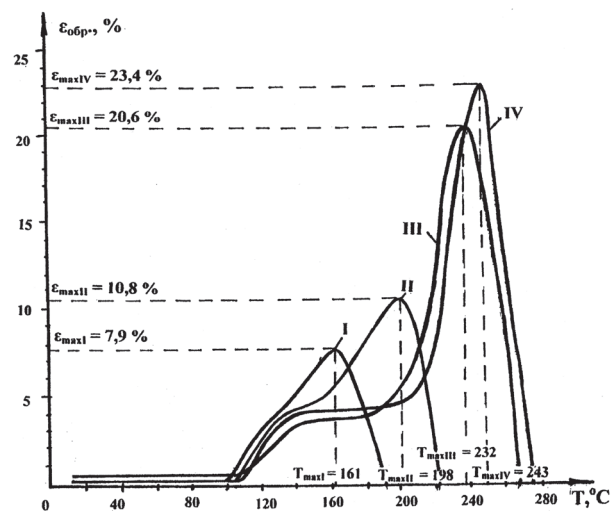


Рис. 13. Зависимость обратимой деформации от температуры $\varepsilon_{обр} = f(T, K)$ для ПММА различной M_w .

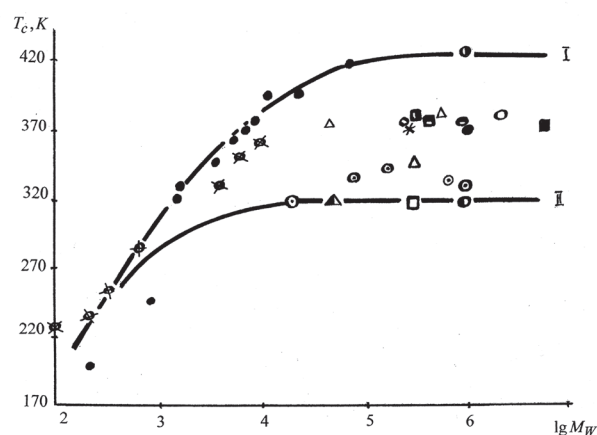


Рис. 14. Зависимость температуры структурного стеклования T_c и механической релаксации T_a от степени тактичности структуры ПММА и M_w . I – синдио-; II – изо-тактическая структура.

Экспериментальные точки – по данным работ [19–21, 25–28, 69, 70, 76–86].

Влияние малых доз гамма-облучения на релаксационные процессы. Исследования влияния гамма-облучения на физико-химические характеристики ПММА проводились в основном при больших дозах [82, 83] $D > 5 \text{ кГр}$. При дозах облучения $D > 100 \text{ кГр}$ в ПММА наблюдаются интенсивные структурные перестройки, приводящие к снижению упругих характеристик [82]. Исследование кинетики ползучести и деформации при сжатии ПММА, облученного дозой $D > 100 \text{ кГр}$, показало, что значение предельной деформации, которой соответствует разрушение исходной системы межмолекулярных взаимодействий, уменьшается, т.е. в облученном материале раньше начинается необратимое разрушение исходной структуры [83, 84]. Исследование влияния гамма-облучения дозой $D > 500 \text{ кГр}$ на релаксационные свойства ПММА показало, что число максимумов на спектрах скоростей малых неупругих деформаций одинаково для облученного и необлученного образцов [85, 86]. При этом у облученного образца температура α -процесса релаксации снижается от 110 до 90°C. Температурное положение мелкомасштабных процессов релаксации, обнаруживаемых ниже на температурной оси, изменяется в сторону больших значений при облучении образца ПММА. К сожалению, данных о величине молекулярных масс и молекулярно-массовом распределении исследованных образцов ПММА в данных работах не приводится. О стереорегулярности образцов приходится судить по способу получения ПММА. Проведенные исследования локальных диссипативных потерь в ПММА различной молекулярной массы показывают, что на спектрах внутреннего трения у всех образцов обнаруживается присутствие крупномасштабного α -процесса релаксации. Кроме этого процесса на спектрах имеется еще несколько пиков диссипативных потерь в области низких температур. Следует отметить, что структурное происхождение, природа, да и само существование этих локальных диссипативных процессов остается дискуссионным вопросом и требует дальнейших тщательных исследований реакции системы ПММА на внешнее деформирующее воздействие, проводимое в широком температурно-частотном интервале. Вследствие этого основное внимание до настоящего времени уделялось влиянию различных доз гамма-облучения только на α -релаксацию в ПММА различной молекулярной массы [87].

При воздействии на ПММА любой молекулярной массы дозами гамма-облучения в интервале $10 < D < 10^4 \text{ Гр}$ обнаруживается новое для этой полимерной системы явление, заключающееся в расщеплении на спектре внутреннего трения пика диссипативных потерь для α -процесса релаксации. Расщепление происходит на три составляющих пика различной интенсивности (рис. 15). Это, собственно, основной

α -пик диссипативных потерь; α'' -пик, проявляющийся на низкотемпературной ветви основного пика α -процесса релаксации, и α' -пик, проявляющийся на высокотемпературной ветви основного пика α -процесса релаксации. Полученное расщепление свидетельствует о наличии в структуре цепи макромолекулы трех квазинезависимых релаксирующих подсистем [1–3].

Следует отметить, что одинаковые дозы гамма-облучения по-разному влияют на поведение трех составляющих диссипативных пиков потерь α -процесса релаксации в разных по молекулярной массе образцах ПММА. Общим, однако, является то, что интенсивность основного α -процесса релаксации убывает как для ПММА с $M_w = 9.099 \cdot 10^4$ (рис. 16 а, кривая 1), так и для ПММА с $M_w = 6.252 \cdot 10^5$ (рис. 16 б, кривая 1). При этом характер и степень снижения интенсивности диссипативных потерь α -процесса релаксации для них различны. Различно в этих образцах и перераспределение интенсивностей α , α' , α'' -процессов, проявляемых на спектрах внутреннего трения.

В исходном ПММА с $M_w = 9.099 \cdot 10^4$ на спектре внутреннего трения наблюдается неявное присутствие α' -процесса и полное отсутствие диссипативных потерь α'' -релаксационного процесса (рис. 16 а). Повышение дозы гамма-облучения до величины $\approx 10^2 \text{ рад}$ приводит к возникновению и увеличению интенсивности α'' -пика потерь на низкотемпературной ветви основного α -пика потерь на спектре. При этом наблюдается одновременное снижение интенсивностей как α -, так и α' -процессов (рис. 16 а). В интервале доз от 10^2 до 10^3 рад продолжается уменьшение интенсивности α -процесса, но интенсивность α' -процесса начинает возрастать, достигая экстремума при дозе 10^4 рад . Следует отметить, что и интенсивность α -процесса релаксации после дозы 10^3 рад начинает возрастать и также достигает экстремума при дозе 10^4 рад . Дальнейшее повышение дозы облучения до 10^6 рад ведет к снижению интенсивности диссипативных потерь всех составляющих α -процесса, проявляемых на спектре внутреннего трения. Совершенно иначе ведут себя составляющие α -процесса релаксации для ПММА с $M_w = 6.252 \cdot 10^5$. До дозы 10^2 рад наблюдается снижение интенсивности диссипативных потерь основного α - и сателлитного α' -процессов (рис. 16 б, кривые 1 и 2). При дозе $10^2 \dots 10^3 \text{ рад}$ наблюдается резкое падение интенсивности α - и α'' -пиков потерь с одновременным увеличением интенсивности потерь высокотемпературного сателлитного α' -процесса. Наблюдается перераспределение интенсивностей потерь всех составляющих с трансформацией по условной схеме $\alpha + \alpha'' \rightarrow \alpha'$, т.е. на спектре внутреннего трения при дозах более 10^6 рад наблюдается один диссипативный пик потерь α' -процесса. Интенсивность потерь этого

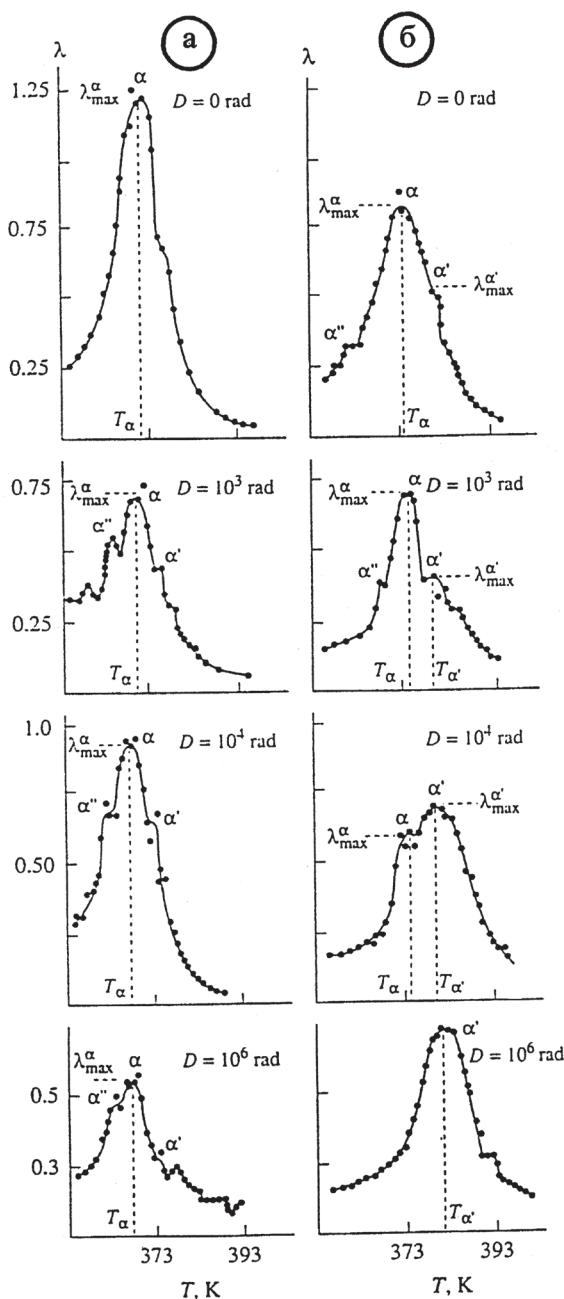


Рис. 15. Влияние дозы гамма-облучения на спектры внутреннего трения α -процесса релаксации в ПММА различной молекулярной массы: $9.099 \cdot 10^4$ (а); $6.252 \cdot 10^3$ (б).

процесса при этом стала меньше, чем интенсивность исходного основного α -процесса (рис. 16 б).

Из полученных экспериментальных данных следует, что при перераспределении интенсивностей диссипативных потерь и трансформации пиков на спектрах внутреннего трения температура наиболее интенсивного пика на спектре изменяется незначительно. Приведенная зависимость $T_g = f(M_w)$ (рис. 14) сохраняется и для ПММА с $M_w > 10^4$, подвергнутых гамма-облучению дозами до 10^4 Гр. Ранее было установлено [88], что температура структурного сте-

клования T_g , а соответственно и температура T_α на спектре внутреннего трения для α -процесса релаксации, пропорциональны модулю упругости (сдвига). Модуль упругости (сдвига) в данном интервале температур не должен значительно изменяться независимо от того, какая из структурных подсистем превалирует в диссипативных потерях α -процесса релаксации. Из феноменологических представлений теории вязкоупругости следует, что пик диссипативных потерь на спектре внутреннего трения может быть описан дифференциальным уравнением модели стандартного линейного тела [24] (соотношение 9).

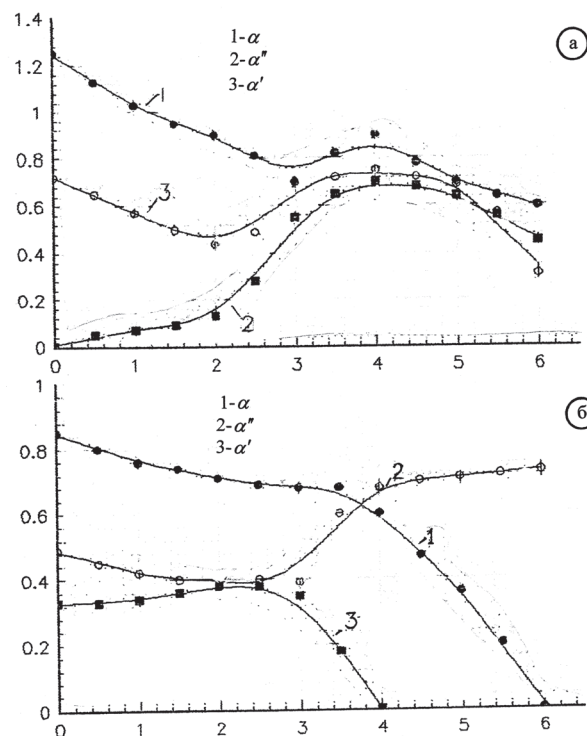


Рис. 16. Зависимость интенсивности пиков диссипативных потерь $\lambda_{\max}$ для основного α -и спутных α' - и α'' - процессов релаксации в зависимости от дозы гамма-облучения ПММА с $M_w: 9.099 \cdot 10^4$ (а); $6.252 \cdot 10^3$ (б).

В этом соотношении максимальная величина интенсивности диссипативных потерь связана с модулем упругости (сдвига) соотношением:

$$\lambda_{\max} = \frac{\pi}{2} \cdot \Delta G = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{G_H - G_P}{G_P}, \quad (14)$$

где $\Delta G = \frac{G_H - G_P}{G_P}$ – дефект модуля упругости (сдвига); G_H и G_P нерелаксированное и релаксированное значение модуля соответственно. Таким образом, уменьшение интенсивности потерь $\lambda_{\max}$ на спектре внутреннего трения вызывается уменьшением значения дефекта модуля ΔG . Уменьшение ΔG может быть

вызвано двумя причинами: уменьшением значения нерелаксированного модуля G_H или увеличением значения релаксированного модуля G_p . Чем больше температура T_a , тем больше величина модуля G или, в данном случае, G_H . Для ПММА с $M_w = 9.099 \cdot 10^4$ температура основного процесса, т.е. α -релаксации, незначительно зависит от дозы гамма-облучения и уменьшается примерно на 6 градусов при увеличении дозы от 10 Гр до 10^4 Гр [89]. Из этого следует, что величина G_H для этого образца в данном диапазоне облучения уменьшается. Уменьшение величины дефекта модуля ΔG в данном случае происходит как за счет уменьшения нерелаксированного значения модуля G_H , так и за счет увеличения значения релаксированного модуля G_p . Таким образом, произошло уменьшение межцепных взаимодействий в ПММА за счет уменьшения G_H , а с другой стороны, одновременно с этим уменьшился дефект модуля ΔG (в основном, за счет увеличения значения G_p), что является характерным признаком уменьшения локальных диссипативных потерь, т.е. величины λ_{max} . Для ПММА с $M_w = 6.252 \cdot 10^5$ температура основного процесса α -релаксации (рис. 16 б) практически не зависит от величины дозы облучения в интервале 10 Гр до 10^4 Гр [52]. Из этого следует, что и величина $G_H = const$. Однако интенсивность λ_{max} для этой α -составляющей по мере увеличения дозы облучения снижается весьма значительно (рис. 16, кривая 1). Уменьшение значения дефекта модуля ΔG в данном случае происходит за счет увеличения значения G_p (соотношение 14). Уменьшение интенсивности процесса на спектре внутреннего трения (практически до нуля) с одновременным уменьшением дефекта модуля свидетельствует о вырождении или исчезновении данного механизма локальных диссипативных потерь, что и наблюдается на спектре (см. рис. 15 б).

Исследование структурных особенностей ПММА по анализу спектров внутреннего трения [81] показало, что в области температур проявления локальной сегментальной подвижности ПММА имеется три релаксирующие структурные подсистемы, которые в зависимости от дозы гамма-облучения изменяют свою интенсивность (рис. 16). Соответственно этому каждая из этих подсистем будет иметь свои значения дефекта модуля, зависящего от дозы облучения и линейно изменяющегося в зависимости от максимальной интенсивности потерь λ_{max} . Но взаимная трансформация пиков α -потерь в ПММА различной молекулярной массы оказывает малое влияние на конечную величину модуля G независимо от того, какая из составляющих α -релаксации является преобладающей.

Трансформация, или взаимное преобразование одного пика диссипативных потерь на спектре внутреннего трения в другой, родственный по происхо-

ждению, но отличающийся по физико-химическим характеристикам (интенсивность диссипативных потерь, энергия активации процесса, температурное положение и т.п.), возможна при явлениях разрыва и восстановления разорванной цепи макромолекулы в полимерах. Это наблюдается как в экспериментах на механическое разрушение ПММА, так и в экспериментах при гамма-облучении, когда происходит разрыв молекулярных цепей с образованием макро-радикалов, что подтверждается сравнением спектров ЭПР макро-радикалов, полученных механическими методами, и спектров макро-радикалов, возникающих в процессе полимеризации [90] или при гамма-облучении [91].

При разрушении цепи макромолекулы ПММА возможно образование трех типов радикалов [90]: 1 – радикал с активным центром на оборванной связи атома углерода в цепи; 2 – перекисный радикал, возникающий при окислении кислородом атмосферы активного радикала первого типа; 3 – радикал с активным центром на атоме углерода метиленовой группы. Радикалы третьего типа являются стабильными при температурах $T < 77 \text{ К}$ и при больших температурах являются настолько активными, что сразу же после возникновения реагируют с кислородом или следами метиметакрилата и превращаются в более стабильные радикалы первого или второго типа. При гамма-облучении характерным является образование перекисных радикалов [91], которые являются более долгоживущими по сравнению с радикалами первого типа, причем последние сами рекомбинируют с течением времени в перекисные радикалы. Однако следует отметить, что и перекисные радикалы с течением времени рекомбинируют в цепь макромолекулы. Скорость рекомбинации повышается с повышением температуры, и в области T_g они рекомбинируют в цепь практически мгновенно [90].

Теоретический анализ экспериментальных данных по спектрам внутреннего трения в ПММА позволяет дать возможное объяснение преобразования и трансформации составляющих пиков диссипативных потерь α -процесса релаксации. Это объяснение основано на возникновении в результате гамма-облучения радикалов с последующей их рекомбинацией в цепь макромолекулы. При этом молекулярная масса ПММА, в общем случае, может изменяться незначительно, так как происходит восстановление цепей макромолекул и температура перехода изменяется незначительно, что и наблюдается на спектрах внутреннего трения. Однако это восстановление может привести и, судя по приведенным экспериментальным данным по спектрам внутреннего трения, приводит к определенным изменениям конформаций в цепи макромолекулы. Аналогичные явления, связанные с конформационными изменениями в цепи

макромолекулы в результате гамма-облучения, выявлены на спектрах механической релаксации полиэтилена различной плотности [92], где эти изменения также связываются с химическими модификациями и морфологическими изменениями структуры цепи.

Как уже упоминалось выше, для ПММА известно, что в зависимости от условий полимеризации цепи макромолекул могут иметь различную микроструктуру: изотактическую, синдиотактическую и атактическую. Каждая из этих микроструктур в определенных количествах (пусть даже незначительных) содержится и в ПММА, полученном методом радикальной полимеризации, и каждая из этих микроструктур характеризуется своими физико-химическими характеристиками (температура стеклования, энергия активации, времена релаксации и т.п.). Таким образом, одной из возможных причин триплетного расщепления пика диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения для α -процесса релаксации и трансформационного преобразования этих пиков в результате воздействия облучением могут являться структурные изменения, которые приводят к изменению соотношения конформационных структурных составляющих ПММА. Такие преобразования структуры или конформационные перестройки возможны на стадии возникновения и рекомбинации в цепь макромолекулы радикалов всех перечисленных выше типов. Причем эти конформационные преобразования идут не по всей цепи макромолекулы, а в местах обрыва цепи, возникновения и рекомбинации радикала. Эта гипотеза подтверждается данными по дипольно-радикальной поляризации [92], которые показывают, что дипольно-радикальные потери локализуются в объеме, охватывающем несколько мономерных единиц в цепи, а энергия активации конформационных перестроек равна 30...40 кДж·моль⁻¹. Механизмом дипольно-радикальных потерь является переход радикала из одного положения равновесия в другое с преодолением внутрицепного взаимодействия. В неразорванной под действием гамма-облучения цепи макромолекулы основной вклад в величину потенциального барьера при вращении бокового радикала вокруг оси, фиксированной относительно оси макромолекулы, дают стерические взаимодействия. При разрыве цепи макромолекулы под действием гамма-облучения и образовании радикалов с активными центрами стерические взаимодействия резко уменьшаются. При этом возможно влияние электростатического поляризационного взаимодействия между дипольными моментами, которое для синдио- и изотактических конформаций дает асимметричную потенциальную функцию [93] с наименьшей высотой барьера порядка 35 кДж·моль⁻¹. Однако, учитывая высокую реакционную способность образующихся в

результате гамма-облучения радикалов, потенциальные барьеры могут снизиться до величины порядка 10 кДж·моль⁻¹, что соответствует вращениям вокруг C–C-связей [94] и, возможно, приводит к незначительным конформационным изменениям в ПММА, что и отражается на спектрах внутреннего трения в области α -процесса релаксации.

Таким образом, температурное положение α -пика диссипативных потерь на спектре внутреннего трения является взаимосвязанным с конфигурационными особенностями цепи структуры ПММА. Из этих экспериментальных данных следует, что в результате гамма-облучения имеют место конформационные преобразования атактической и изотактической структурных составляющих цепи макромолекул ПММА и переход их в синдиотактическую конфигурацию за счет рекомбинации радикалов, возникающих при гамма облучении [95].

В отличие от α -процесса релаксации, из экспериментальных данных следует, что температурное положение γ_3 -процесса релаксации, обусловленного вращением эфирной группы вокруг оси, нормальной к оси полимерной цепи, практически не зависит от M_w и стереорегулярности цепи макромолекул. Однако воздействие гамма-облучения уже при незначительных дозах (10 Гр) приводит к изменению других релаксационных характеристик γ_3 -процесса в ПММА. Это следует из сравнения нормированных кривых спектра γ_3 -пиков диссипативных потерь для необлученного и облученного образцов ПММА одной и той же степени синдиотактичности [81]. Сравнение показывает, что происходит изменение спектра времен релаксации данного процесса с изменением энергии активации. Данный эффект к настоящему времени изучен недостаточно, однако в качестве одного из возможных объяснений этого может быть принято предположение о рекомбинации эфирных групп. Известно, что при столь незначительных дозах облучения в ПММА эффективно идет процесс отщепления боковых эфирных групп [96], в результате чего возникают радикалы $\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\sim$. Эти радикалы, в свою очередь, могут распадаться на $\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ и $\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Учитывая, что облучение проводилось на воздухе, а также, что при температурах проявления процесса γ_3 -релаксации, рекомбинация эфирных групп проходит весьма эффективно. По-видимому, наблюдаемые изменения обусловлены стерическими затруднениями, возникающими как вследствие присутствия кислорода в межцепном пространстве полимера, так и наличием продуктов взаимодействия кислорода с радикальными частицами. Таким образом, подвижность эфирных групп при проявлении на спектре внутреннего трения γ_3 -процесса оказывается связанной как с диполь-дипольным взаимодействием, так и с локальными структурными особенностями ПММА.

Влияние нейтронного облучения на релаксационные процессы. Сопоставление исходных спектров внутреннего трения для ПММА с различной M_w (рис. 17) со спектрами соответствующих облученных образцов (рис. 18) [97] показывает, что: интенсивность γ_β -процесса релаксации после n -облучения не изменилась для образцов всех M_w ; температура γ_β -перехода на спектре $\lambda = f(T, K)$ увеличилась для всех образцов ПММА, независимо от M_w ; температура α -процесса релаксации при данных дозах n -облучения для образцов ПММА с $10^4 < M_w < 10^6$ стремится

к $T_\alpha \approx 380$ K; интенсивность процесса α -релаксации после n -облучения уменьшается для всех образцов ПММА с различной M_w ; температура π -процесса релаксации для всех образцов ПММА уменьшилась, а интенсивность – резко возросла; интенсивность пика потерь $\lambda_{\pi_{\max}}$ для π -релаксации имеет экстремум в интервале $M_w \approx 2 \cdot 10^5 - 7 \cdot 10^5$ (рис. 19).

В табл. 4 приведены соответствующие результаты количественных изменений перечисленных выше параметров.

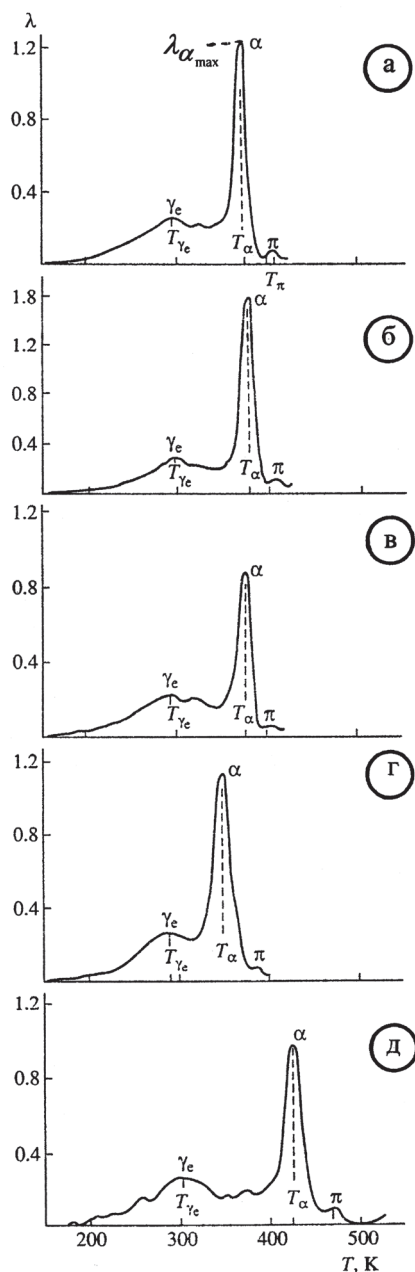


Рис. 17. Спектры внутреннего трения для необлученных образцов ПММА различной M_w : $9.099 \cdot 10^4$ (а); $1.85 \cdot 10^5$ (б); $6.252 \cdot 10^5$ (в); $9.81 \cdot 10^5$ (г); $5 \cdot 10^6$ (д). Частота $\nu \approx 1.5$ Гц. Свободные затухающие колебания.

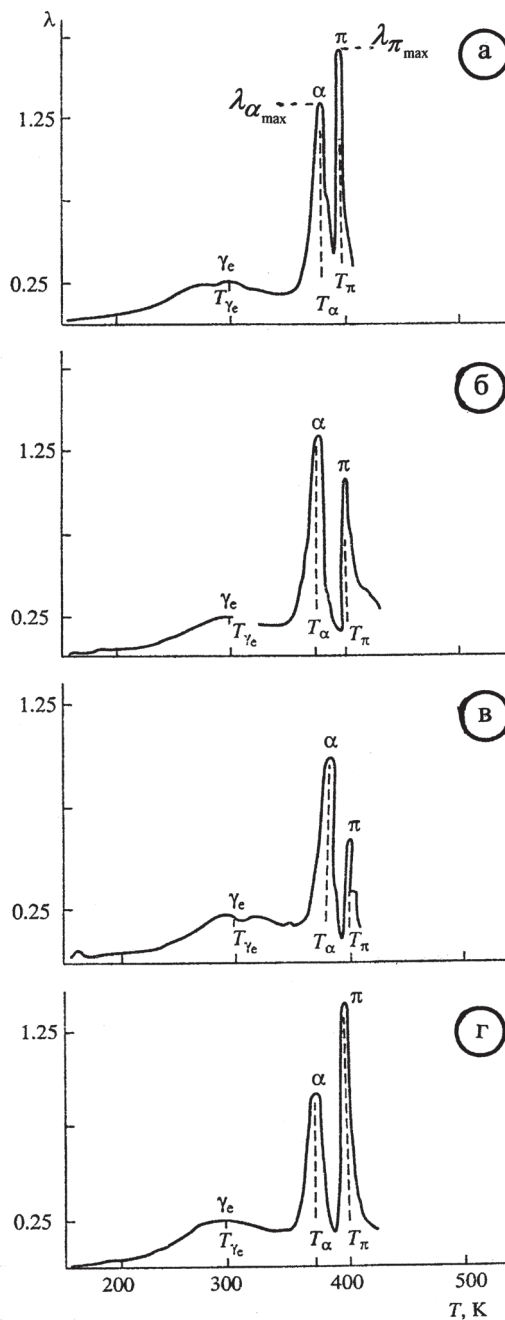
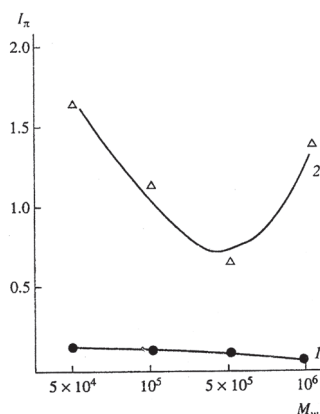


Рис. 18. Спектры внутреннего трения для облученных нейтронами образцов ПММА различной M_w : $9.099 \cdot 10^4$ (а); $1.85 \cdot 10^5$ (б); $6.252 \cdot 10^5$ (в); $9.81 \cdot 10^5$ (г).

Таблица 4. Значения температур и интенсивностей релаксационных переходов на спектрах $\lambda-f(T)$ для ПММА различных M_w до и после n -облучения*

M_w	$9.099 \cdot 10^4$	$1.85 \cdot 10^5$	$6.25 \cdot 10^5$	$9.81 \cdot 10^5$
T_{γ_3} (K)	293/300	293/300	293/300	293/300
I_{γ_3}	0.35/0.25	0.35/0.25	0.35/0.25	0.35/0.25
T_{α} (K)	375/380	375/375	375/380	345/365
I_{α}	1.3/1.3	1.6/1.35	0.9/0.9	1.15/0.9
T_{π} (K)	405/395	410/395	405/395	390/395
I_{π}	0.1/1.65	0.1/1.1	0.08/0.6	0.05/1.4

*Числитель – до облучения, знаменатель – после n -облучения.**Рис. 19.** Зависимость интенсивности $\lambda_{\pi_{\max}}$ локальных диссипативных потерь на спектре внутреннего трения для π -процесса релаксации от молекулярной массы необлученного (кривая 1) и облученного нейтронами (кривая 2) ПММА.

Данные по ИК-спектроскопии [98] исходных образцов с $M_w = 6.25 \cdot 10^5$ обнаруживают присутствие кристаллической фазы, о чем свидетельствует наличие дублета при частотах 1560; 1580 см^{-1} . Различия в ИК-спектрах исходного и облученного образцов касаются, в основном, областей спектра, где проявляются

колебания групп, чувствительных к конформационным преобразованиям структуры цепей макромолекул. Эти различия выражаются либо в незначительных изменениях частот, либо относительными изменениями интенсивности полос. Из данных по ИК-спектрам (рис. 20) необходимо отметить следующее: участки спектра в области частоты 1050 см^{-1} , ответственные за колебания углеродного скелета, различаются тем, что у облученного образца отсутствует расщепление пика поглощения; полоса в области 842 см^{-1} , где проявляется маятниковое колебание группы CH_2 , у облученного образца имеет пониженную интенсивность и меньшее значение частоты – 839 см^{-1} ; имеется различие в интенсивностях и значениях частот в области 1483 см^{-1} , где проявляются колебания $\alpha\text{-CH}_3$ -группы; наблюдается различие пика поглощения в области частоты 1730 см^{-1} , где в облученных образцах эта полоса, связанная с валентными колебаниями, проявляется при более высоких частотах; наблюдается изменение в поглощении в области 3000–3400 см^{-1} .

В табл. 5 приведены экспериментальные данные по ИК-спектрам для n -облученных и исходных образцов ПММА.

Таблица 5. Данные по ИК-исследованиям облученных и необлученных образцов ПММА с $M_w = 6.25 \cdot 10^5$ (частоты, см^{-1})

Необлученный образец	Облученный образец	Изотактический образец	Синдиотактический образец	Примечание (тип колебаний)
1474	1479	1483	1483	$\delta_a(\alpha\text{-CH}_3)$
1446	1451	1445	1452	δCH_2
1387	1387	1388	1388	$\delta_s(\alpha\text{-CH}_3)$
1356	1362	1370	1370	
1267	1264	1295	1270	$\nu_a(\text{C-C-O})$
		1260		
1241	1247	1252	1240	$\nu(\text{C-O})$
1076	1194	1190	1190	$\nu(\text{C-C})$
1170	1063		1063	
1160 1062	1158	1150	1150	
990	990	996	988	
		951	967	
		842	842	
		825	828	

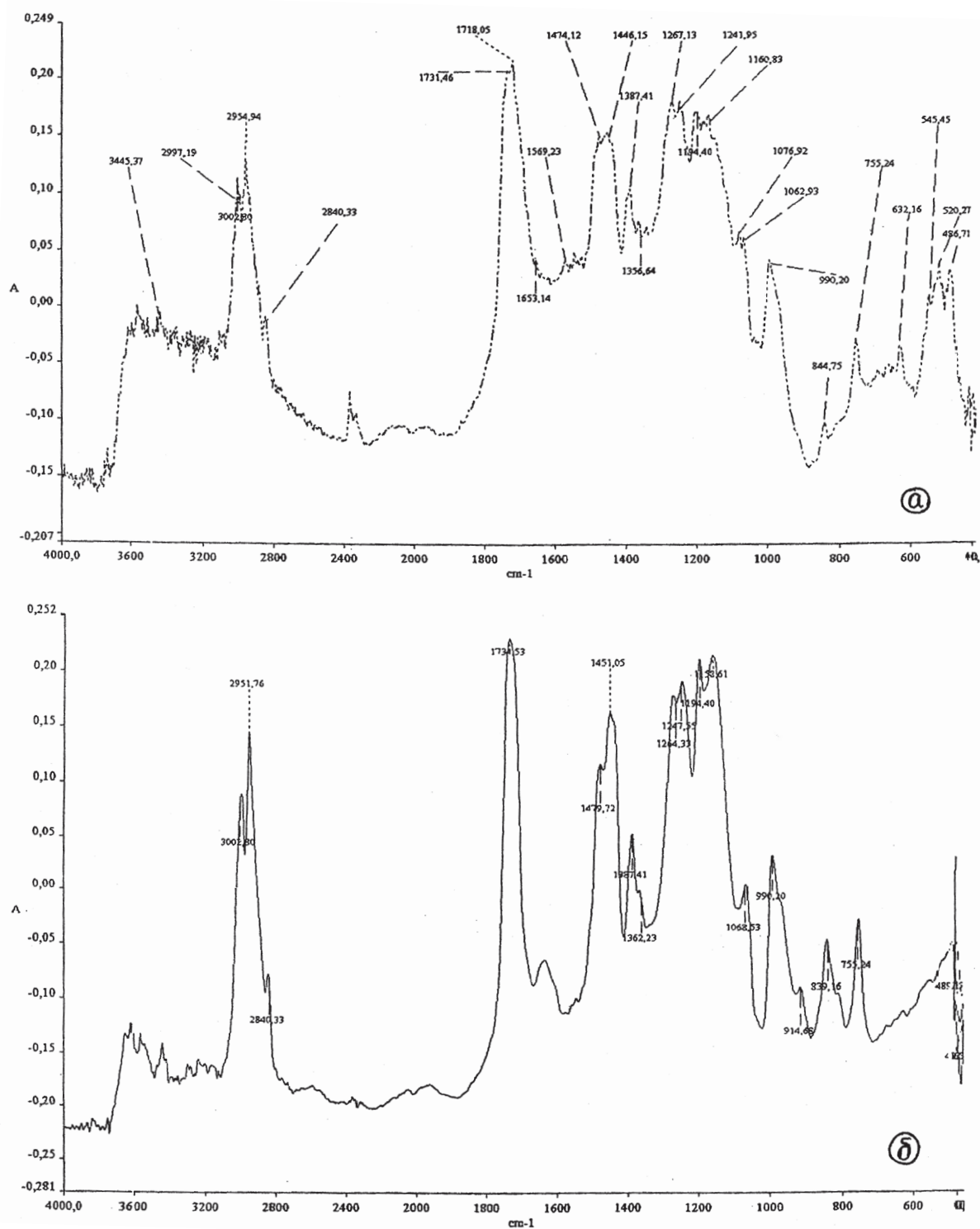


Рис. 20. ИК-спектры необлученного (а) и облученного нейтронами (б) ПММА.

Проведенные ранее исследования по влиянию гамма-облучения на ПММА [87, 95] показали, что воздействие гамма-облучения на ПММА различной M_w ($M_w > 10^4$) в интервале доз до 10^6 Rad приводит к отчетливому триплетному расщеплению пика потерь на спектре внутреннего трения в области температур проявления α -релаксации. В результате облучения изменяется и перераспределяется интенсивность

потерь всех трех наблюдаемых на спектре пиков. Максимально это выражено в диапазоне доз $10^3 - 10^5$ Rad. Одной из возможных причин триплетного расщепления пика потерь на спектре внутреннего трения для α -релаксации и преобразования этих пиков в результате воздействия облучения могут быть структурные изменения, приводящие к изменению соотношения конфигурационных структурных со-

ставляющих ПММА. Следует отметить, что в результате трансформации пиков температура наиболее интенсивного пика потерь на спектре внутреннего трения изменяется незначительно и, в общем случае, зависимость $T_a = f(M_w)$ сохраняется и для образцов ПММА с $M_w > 10^4$, подвергнутых гамма-облучению дозами до 10^6 Rad . Облучение этого типа практически не влияет на γ - и π -процессы релаксации.

Основное различие исходных и гамма-облученных от n -облученных образцов ПММА в использованном интервале доз нейтронного облучения состоит в новом для этого материала явлении, а именно, резком возрастании интенсивности процесса релаксации в области высокой эластичности. Это подтверждает наличие в спектрах механических потерь одного из двух, вызывающих дискуссию, релаксационных переходов: или так называемого π -процесса релаксации, или λ -процесса релаксации [20, 99].

Физическая сущность π -процесса релаксации состоит в распаде молекулярной сетки линейного полимера, образованной диполь-дипольными локальными связями между цепями макромолекул или физическими узлами между боковыми полярными группами [100–105]. Физической сущностью λ -процесса релаксации является термофлуктуационный процесс медленной физической релаксации, связанной с распадом и восстановлением надсегментальных локально упорядоченных образований [20]. В ПММА π -узлы могут образовываться в результате взаимодействия эфирных групп [20, 99] COOCH_3 . Полярная эфирная группа в ПММА ответственна за проявление на спектре $\lambda = f(T, K)$ двух релаксационных переходов: γ и π [20, 99]. Это вызвано тем, что в ПММА не все эфирные группы связаны диполь-дипольными взаимодействиями с образованием физических узлов между цепями. Согласно модельным представлениям [100–106] теории диэлектрических релаксационных процессов в аморфных полимерах^[2], устанавливающим корреляцию между ДРП и ДЭП, часть групп COOCH_3 может находиться в так называемом свободном, а другая часть – в связанном состоянии. Свободное состояние полярных групп дает на спектрах диэлектрических потерь пики ДРП ниже T_c , а ДЭП – выше T_c . На спектрах внутреннего трения γ -переход наблюдается в стеклообразном состоянии ПММА, а π -переход – в высокоэластическом. Механизм γ -потери связан с диссипацией энергии при вращении эфирной группы относительно оси, нормальной к оси полимерной цепи, а для π -потери характерной является не вращательная, а колебательная степень свободы [99].

Таким образом, имеются две структурные подсистемы, образованные одними и теми же структур-

ными единицами, но имеющими квазинезависимую реакцию на внешнее воздействие, вследствие нахождения их в различных локальных условиях взаимодействия с другими окружающими их структурными элементами системы [107].

Экспериментальные данные показывают, что при повышении температуры сначала происходит размораживание вращательной подвижности свободных, а затем в высокоэластическом состоянии – связанных полярных групп. Такая последовательность структурно кинетических явлений, связанных с подвижностью групп COOCH_3 , не зависит от дозы n -облучения и, как было показано ранее, не зависит от дозы гамма-облучения [87]. Распад физических узлов, образованных связанными группами COOCH_3 , соответствует переходу указанных групп в свободное состояние с изменением формы молекулярной подвижности эфирных групп, ранее входивших в физические узлы сетки, т.е. переходу от колебательной к вращательной структурно-кинетической подвижности. Это подтверждается результатами исследования ДРП диэлектрическими методами, при которых в ПММА дипольно-радикальные потери при высоких частотах внешнего воздействия наблюдали при $T_{\text{ДРП}} = 463 \text{ K}$ (190°C), т.е. в области высокоэластичности ($T_{\text{ДРП}} > T_c$). Процесс π -релаксации в ПММА при любых частотах внешнего воздействия наблюдается при температурах $T_\pi \geq T_a$. При этом процесс π -релаксации начинает наблюдаться на спектре $\lambda = f(T, K)$ в высокотемпературной области проявления α -потери (рис. 17).

Таким образом, подвижность связанных групп COOCH_3 и сегментальная подвижность макромолекул цепи ПММА реализуются в одном и том же диапазоне температур. В этом случае возможна аддитивность диссипации энергии внешнего воздействия для α - и π -процессов, так как высокотемпературная область проявления α -релаксации на спектре $\lambda = f(T, K)$ при частоте $\nu \approx 1 - 10 \text{ Гц}$ полностью перекрывает область проявления π -релаксации (рис. 17). Образование физических узлов между цепями макромолекул ПММА в результате диполь-дипольных взаимодействий между эфирными и α -метильными полярными группами приводит к некоторой локальной упорядоченности структуры, т.е. к образованию новой структурной подсистемы.

Диполь-дипольные локальные взаимодействия между боковыми эфирными группами ПММА могут служить дополнительным фактором, способствующим образованию надсегментальных структур, которые ответственны за реализацию λ -процесса механической релаксации. При этом часть сегментов цепей макромолекул является структурно-связан-

^[2] На спектрах внутреннего трения и спектрах диэлектрических потерь процесс механической γ -релаксации соответствует процессу дипольно-радикальных потерь (ДРП), а процесс π -механической релаксации – процессу дипольно-эластических потерь (ДЭП).

ной. Одновременно с распадом надсегментальных образований наблюдается переход связанных групп COOCH_3 в свободное состояние, т.е. реализация π -процесса релаксации. Поэтому процесс релаксации, интенсифицированный в результате n -облучения, по-видимому, оказывается сложным, состоящим из размораживания структурной подвижности связанных в упорядоченных узлах сегментов и распада диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий. Это $(\pi + \lambda)$ -процесс релаксации. Исходя из данных работы [108], связанный сегмент может включать в себя три-четыре метиленовые группы. В этом случае часть свободных сегментов цепи макромолекулы, которая ответственна за проявление на спектре $\lambda = f(T, K)$ α -релаксации, уменьшается, что должно приводить к понижению интенсивности потерь данного процесса на спектре. Как следует из экспериментальных данных (рис. 17, 18 и табл. 4), при n -облучении ПММА это имеет место независимо от $M_{\text{вр}}$.

VIII. Спектры времен релаксации и микро-неоднородность

Числа Деборы и релаксационные процессы [30]. Изучение процессов молекулярной релаксации в полимерах диэлектрическими [92, 106, 109, 110] и механическими [13, 22] методами показало, что на температурных зависимостях $\text{tg} \delta = f(T, K)$ [3] в изочастотном режиме исследований ($\nu = \text{const}$) наблюдается несколько локальных пиков потерь энергии внешнего воздействия. Феноменологический механизм диссипации части энергии внешнего воздействия (внутреннее трение) этих пиков потерь имеет релаксационную природу. Микроскопический (структурный) механизм этих процессов обусловлен различными типами подвижности структурно-кинетических единиц, участвующих в тепловом движении как квазинезависимые подсистемы, совокупность которых образует исследуемую систему. Релаксационные процессы, обнаруживаемые методами диэлектрических потерь и поляризации, могут быть разделены на два основных типа [111]: релаксация полярных радикалов и релаксация этих же полярных радикалов в составе сегментов. При этом предполагается, что релаксационные процессы, связанные с подвижностью боковых полярных радикалов, могут наблюдаться в стеклообразном состоянии полимера (при $T < T_g$), а процессы, связанные с подвижностью радикалов в составе сегментов – в высокоэластическом состоянии (при $T > T_g$). Как упоминалось выше, согласно модельным представлениям теории диэлектрических релаксационных процессов [112] в аморфных полимерах, устанавливающим корреляцию между ДРП и ДЭП, часть групп COOCH_3

может находиться в «свободном», а другая часть – в «связанном» состоянии. При этом на спектрах диэлектрических потерь пики ДРП расположены при температурах ниже T_g , а ДЭП – выше T_g . Относительная независимость этих релаксационных процессов на внешнее воздействие подтверждается тем, что релаксацию полярных радикалов в ПММА удалось обнаружить в области температур порядка 190°C при повышении частоты внешнего электромагнитного воздействия до значения $\nu = 5 \cdot 10^6$ Гц. Учитывая то, что для ПММА $T_g = 105^\circ\text{C}$, следует вывод – процесс релаксации, связанный с подвижностью «свободных» полярных радикалов, может наблюдаться при определенных условиях не только в области стеклообразного состояния ПММА, но и в высокоэластической области, т.е. при температурах $T > T_g$. Все исследования в той или иной степени подтверждают то, что часть диссипативных процессов (или пиков потерь на спектрах внутреннего трения) обнаруживается ниже температуры структурного стеклования, а другая часть – выше (см. рис. 4).

Следует отметить, что одной из основных физико-химических характеристик высокомолекулярных соединений является температура структурного стеклования $T_c \equiv T_g$ как параметр, отделяющий высокоэластическое состояние от стеклообразного. Числа Деборы D_N также были введены в теорию стеклования как параметр, по которому можно было бы в первом приближении определить состояние высокомолекулярной системы [10, 113, 114]. При этом предполагалось, что если величина этого параметра больше единицы, т.е. $D_N > 1$, то система находится в стеклообразном, т.е. в твердом агрегатном состоянии, а если $D_N < 1$ – то в метастабильном жидком или вязкоупругом состоянии. Число Деборы D_N определялось в виде отношения времени релаксации структуры к времени наблюдения за процессом структурной релаксации t , т.е.:

$$D_N = \frac{\tau}{t}. \quad (15)$$

Величина числа D_N изменяется (в соответствии с соотношениями 4 и 15) по экспоненциальному закону и может принимать значения от $D_N = 10^{-10}$ при малых временах релаксации, что характерно для расплавов, до значения $D_N = 10^{10}$, что соответствует значениям вязкости системы $\eta \approx 10^{17}$ Пз [114]. В этом контексте числа Деборы D_N предполагалось применять для характеристики процесса структурной релаксации, причем при температуре структурного стеклования T_g значение $D_N = 1$. Таким образом, определив значение числа Деборы, можно было бы в первом прибли-

[3] $\text{tg} \delta$ – тангенс угла потерь, где угол потерь δ характеризует сдвиг по фазе между напряжением, возникающим в образце, и деформацией ϵ этого образца.

жении определить агрегатное состояние системы. Однако такое чисто технологическое определение не нашло широкого применения. Это вызвано тем, что значение числа $D_N = 1$ соответствует определенным условиям проведения процесса структурного стеклования [114] (скорость охлаждения системы, химическая структура системы и т.п.). При нарушении этих условий число Деборы могло принять другое значение, сильно отличающееся от 1.

Из изложенного выше следует, что число Деборы D_N в той или иной мере применимо к процессу структурной релаксации. Однако в исследуемых стеклообразующих системах наблюдается не только явление структурной релаксации, но и как следует из спектров внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ для систем различного химического состава и строения характерно присутствие нескольких процессов механической релаксации. Естественно возникает вопрос, в какой мере к процессам механической релаксации является приемлемым такой параметр, как «числа Деборы D_N ». Кроме того, из сказанного выше следует, что каждый максимум потерь на спектре $\lambda = f(T, K)$ характеризуется своими наивероятнейшими временами релаксации, поэтому небезынтересно также определить эти времена τ_i для каждого из наблюдаемых максимумов λ_{max} при $v = const$. Для определения дискретного времени релаксации τ_i для каждой из набора релаксирующих структурно-кинетических подсистем, образующих исследуемую систему, необходимо задать граничные условия внешнего деформирующего воздействия. Это необходимо для того, чтобы режим исследований определялся рамками амплитудно-независимого внутреннего трения [14] и возможностью корректного использования феноменологических соотношений теории линейной вязкоупругости. Данный режим (в соответствии с соотношениями 1 и 2) определяется величиной амплитудной деформации ε_0 или φ_0 . При амплитуде $\varphi_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ и $\varphi_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ максимальное значение касательных напряжений в точках главной плоскости на расстоянии $b/2$ (где b – ширина образца ПММА) составило соответственно $\sigma_{max} = 7.5 \cdot 10^5$ Па и $\sigma_{max} = 1.5 \cdot 10^6$ Па [30]. Частота переходного колебательного процесса равна $\nu \approx 1 - 5$ Гц. Изменение амплитуды относительной деформации φ_0 и соответственно возникающих максимальных касательных напряжений σ_{max} обусловлено необходимостью проверки зоны амплитудно-независимого внутреннего трения. При этом следует отметить, что проверка амплитудно-независимого внутреннего трения проводилась по отношению к наиболее интенсивному пику потерь на зависимости $\lambda = f(T, K)$ (рис. 4), т.е. к процессу α -релаксации. Эти границы амплитудной независимости от величины внешнего деформирующего воздействия для α -релаксирующей подсистемы могут

совершенно не соответствовать для других подсистем этой же системы ПММА (например, для γ - или β -процессов). Данный вопрос к настоящему времени еще не рассматривался не только для органических систем, но и для других систем (неорганических, металллических или биологических полимерных).

Наиболее простым способом определения амплитудной независимости внутреннего трения α -релаксации является методика статических исследований:

$$\varphi(t) = \varphi_0 \cdot h(t) = \begin{cases} 0 & (t \leq t_0) \\ \varphi_0 = const & (t \geq t_0) \end{cases} \quad (16)$$

где $h(t)$ – единичная ступенчатая функция.

Для ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$ данное исследование проведено в изотермическом режиме при температуре $T = 420$ К ($T_c = 413$ К). На рис. 21 представлены соответствующие экспериментальные зависимости релаксации напряжения $\sigma_{yx} = f(t, c)$ при двух различных значениях относительной деформации $\varphi_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ (кривая 1) и $\varphi_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ (кривая 2). Построение кривой функции релаксации $\psi(t) = \frac{\sigma_{yx}(t)}{\sigma_0}$ для этих значений φ_0 показывает, что расчетные данные для $\varphi_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ (темные точки на рис. 21 б) и для $\varphi_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ (светлые точки на рис. 21 б) удовлетворительно укладываются на одну кривую. Это является прямым доказательством того, что при данных значениях относительной деформации ε_0 (при статических исследованиях) или данных значениях амплитуды φ_0 (при динамических деформациях) для α -процесса релаксации исследуется амплитудно-независимое внутреннее трение.

В области амплитудно-независимого внутреннего трения, т.е. в области линейной вязкоупругости функция $\psi(t)$, полученная нами в статическом режиме для α -процесса релаксации, может быть аналитически представлена в виде функции Кольрауша:

$$\psi(t) = \frac{\sigma_{yx}(t)}{\sigma_0} = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^b \right], \quad (17)$$

где время релаксации τ определяется как время релаксации напряжения в феноменологической модели Максвелла, т.е.:

$$\tau = \frac{\eta}{G} = \frac{\sigma/\varepsilon'}{\sigma'/\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}, \quad (18)$$

где η и G – соответственно вязкость системы и ее упругость; σ и ε – напряжение и деформация; ε' –

скорость изменения деформации; b – коэффициент, характеризующий ширину непрерывного спектра времен релаксации ($0 \leq b \leq 1$).

Релаксация напряжения в ПММА при этой температуре происходит полностью, т.е. $\sigma(\infty) = 0$.

Функция релаксации является безразмерной величиной, значение которой в момент времени $t = t_0$ равно $\psi(t) = 1$. Из соотношения (17) определяется связь функции $\psi(t)$ и времени релаксации τ . Действительно, если в момент времени t_0 функция $\psi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t_0}{\tau}\right)^b\right] = 1$,

тогда в момент времени $t = (t_0 + \tau)$, значение

$$\psi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right] = \exp\left[-\left(\frac{t_0 + \tau}{\tau}\right)^b\right] = \exp\left[-\left(\frac{t_0}{\tau}\right)^b\right] \cdot \exp[-(1)^b] = 1/e^b$$

с учетом того, что $\exp\left[-\left(\frac{t_0}{\tau}\right)^b\right] = 1$.

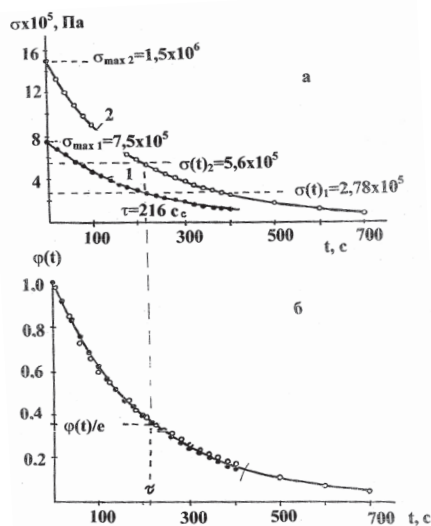


Рис. 21. а – кривые релаксации напряжения $\sigma = f(t, c)$ для ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) при $T = 420$ K и $\phi_0 = 7.5 \cdot 10^{-4}$ (кривая 1), $\phi_0 = 1.5 \cdot 10^{-3}$ (кривая 2); б – функция релаксации $\psi(t) = \sigma(t)/\sigma_0$, построенная по кривым 1 и 2 релаксации при $T = 420$ K.

Временные зависимости $\sigma(t)$ и $\psi(T)$ (рис. 21), обосновывающие амплитудную независимость внутреннего трения α -релаксации в ПММА, получены в изотермическом режиме. Для этого же процесса релаксации в ПММА, исследуемого в динамическом режиме на зависимости $\lambda = f(T, K)$, наблюдается пик потерь, расположенный не при какой-то определенной температуре, а в некоторой области температур (рис. 4). Из этого следует, что хотя значения деформации $\phi_0 \equiv \epsilon_0$ при воздействии на образец ПММА по зависимостям (1) и (16) одинаковы, но из этого непосредственно нельзя сделать вывод о том, что в динамическом режиме в интервале температур проявления на спектре $\lambda = f(T, K)$ пика α -потерь имеет место амплитудно-не-

зависимое внутреннее трение, или область линейной вязкоупругости. Для этого необходимо установить степень эквивалентности непрерывного спектра времен релаксации $H(\tau)$ для α -процесса в ПММА, полученного в статическом и динамическом режимах.

Спектры $H(\tau)$ для α -релаксации в ПММА удовлетворительно описываются функцией Кольрауша (соотношение 17) [115]. В этом случае степень эквивалентности спектров $H(\tau)$ определяется разбросом параметра распределения b дробно-экспоненциальной функции.

Для определения параметра b из данных статических исследований уравнение (17) представляется в виде $\ln[-\ln\psi(t)] = b \ln t + b \ln \tau + \ln(lhe)$, что графически изобразится в виде прямой линии, угол наклона которой дает величину параметра b . Полученное значение $b \approx 0.85$ для α -релаксации в ПММА для режима по соотношению (16) удовлетворительно согласуется с значением $b \approx 0.8$, полученным по соотношению (1) [115].

Таким образом, при деформировании образца ПММА на величину $\phi_0 \leq 1.5 \cdot 10^{-3}$ при любом режиме изменения внешнего механического воздействия имеет место амплитудно-независимое внутреннее трение, или область линейной вязкоупругости для α -релаксации.

Время релаксации, определенное по расчетной зависимости $\psi(t)$ для α -релаксации в ПММА при $T = 420$ K, равно $\tau = 216$ с (рис. 21 б), что совпадает со значением времени релаксации, определенным из экспериментальных кривых $\sigma = f(t, c)$ (рис. 21 а). Таким образом, время релаксации τ в данном случае не зависит от величины ϕ_0 , а, следовательно, и от величины $\sigma_0 \equiv \sigma_{max}$, что характерно только для амплитудно-независимого внутреннего трения, или области линейной вязкоупругости.

Полученный спектр внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ при частоте $\nu = const$ для ПММА с $M_w = 5 \cdot 10^6$ (рис. 4) показывает, что пики потерь располагаются в областях различных температур: области твердого упруго-хрупкого состояния данной системы ($T_{xp} = 244$ K); области вынужденно-эластического состояния при температурах $T_{kcp} \leq T \leq T_c$ ($T_{kcp} = 325$ K)^[4]; области высокоэластического состояния при $T > T_c$. Наиболее интенсивным процессом является α -процесс механической релаксации, который условно разделяет все наблюдаемые на спектре $\lambda = f(T, K)$ процессы на низкотемпературные и высокотемпературные. Относительно этого деления следует, что низкотемпературные релаксационные процессы расположены в области твердого упругого состояния системы, а высокотемпературные – в области высокой эластичности и вязкотекучести. С позиций теории линейной вязкоупругости твердое стеклообразное упругое состо-

^[4] Значения температур T_{xp} и T_{kcp} для ПММА определены в работе [19], где, к сожалению, не приведено значение M_w .

ание системы характеризуется соотношением вида:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \psi(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} \right] = A = \text{const} \neq 0, \quad (19)$$

а для высокоэластического и вязкотекучего состояния системы:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \psi(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} \right] = 0, \quad (20)$$

где константа A определяется из соотношения:

$$A = \begin{cases} 1 & \text{для упругих систем} \\ 0 \leq A \leq 1 & \text{для упруговязких систем} \\ 0 & \text{для вязкоупругих и вязких систем} \end{cases} \quad (21)$$

То есть, напряжения σ , возникающие в стеклообразном состоянии системы, или не релаксируют совсем, или релаксируют до определенного, отличного от нуля, значения A , а напряжения, возникающие в вязкоупругой жидкости или высокоэластическом состоянии, релаксируют до нуля. Соотношение (19) имеет место в том случае, когда исследуемая система состоит, как минимум, из двух структурных подсистем, отличающихся физико-химическими характеристиками, и структурно-кинетическая подвижность которых проявляется при различных температурах. Если система состоит из одной структурно-кинетической подсистемы (агрегатная или несущая подсистема [1–3, 12, 107, 116], то в области температур $T \ll T_c$ подсистема (и система в целом как сплошная) не релаксирует. Ее реакция на внешнее деформирующее воздействие остается упругой, т.е. $A = 1$. Если исследуемая система состоит из двух структурно-кинетических подсистем, и одна из которых реагирует на внешнее деформирующее воздействие упруго (несущая подсистема), а вторая – неупруго, то в этом случае феноменологическое поведение данной системы описывается дифференциальным уравнением стандартного линейного тела:

$$\dot{\sigma} + \sigma \tau^{-1} = (G_1 + G_y) \dot{\varepsilon} + G_y \varepsilon \tau^{-1} \quad (22)$$

где $\dot{\sigma}$ и σ – соответственно скорость изменения напряжения и напряжение, $\dot{\varepsilon}$ и ε – соответственно скорость деформации и деформация системы, G_1 и G_y – соответственно модули упругости неупругой и упругой подсистем в системе, η – вязкость неупругой подсистемы, τ – время релаксации, определяемое по

соотношению (18).

Систему по уравнению (22) можно представить как совокупность двух подсистем, одна из которых описывается соотношением (20), а для второй подсистемы функция $\psi(t)$ описывается соотношением (19). Вязкость η и модули G_1 и G_y являются функциями температуры, т.е. $\eta = f(T, K)$, $G_1 = f(T, K)$ и $G_y = f(T, K)$, поэтому в зависимости от температуры T общее напряжение системы σ будет определяться преобладающей ролью той или другой подсистемы. Получить релаксационную кривую, удовлетворяющую соотношению (20) для процессов, расположенных ниже T_c , практически невозможно вследствие того, что α -релаксация (или релаксация несущей подсистемы) является доминирующим процессом, нивелирующим диссипативные мелкомасштабные^[5] релаксационные процессы модифицирующих подсистем. Таким образом, если рассматривать только α - и γ_s -переходы (рис. 4), то невозможно получить кривую функции релаксации $\psi(t)$ для механической релаксации элементов, ответственных за проявление γ_s -процесса. Температуры «замораживания» структурно-кинетической подвижности подсистем определяются соотношением $T_{\gamma_s} < T_{\alpha}$ ^[6], и в этом случае подсистема α представляется в виде упругой матрицы, в которой распределены элементы подсистемы γ_s , которые находятся в состоянии локальной вязкоупругости. При температурах $T < T_{\gamma_s}$ реакция структурной подсистемы γ_s также переходит в упругое состояние.

В общем случае, функция релаксации всей системы должна определяться соотношением

$$\psi(t) = \psi(t)_{\gamma_s} + \psi(t)_{\alpha}, \quad (23)$$

где индекс указывает соответствующую подсистему.

Но при всех температурах определяется только $\psi(t)_{\alpha}$ (рис. 21), т.к. преобладающей является релаксация несущей матричной структурообразующей подсистемы элементов главной валентности, т.е. α -релаксация. Подсистема, ответственная за реакцию на внешнее воздействие и сегментальную подвижность структурных элементов макромолекул, т.е. α -подсистема, является основной для системы ПММА. Переход стеклообразующей системы из жидкого вязкоупругого или высокоэластического состояния в твердое стеклообразное состояние при понижении температуры приводит к замораживанию диффузии и различных флуктуаций до такой степени, что течение вязкой фазы (наблюдаемое в реальном масштабе времени) уже происходить не может. Это обусловлено тем, что $\eta \rightarrow \infty$, скорость деформации $\dot{\varepsilon} \rightarrow \infty$ и

^[5] Деление процессов на мелкомасштабные и крупномасштабные основано на классификации, предложенной Г.М. Бартеневым.

^[6] Для релаксационных процессов это обусловлено еще и зависимостью от частоты внешних полевых воздействий на всю систему в целом.

напряжение (в соответствии с уравнением 22) $\eta \rightarrow \infty$. В этом случае значительные деформации ε системы (независимо от продолжительности их воздействия) приводят к значительным нерелаксирующим в системе (α -подсистеме) напряжениям и, как следствие этого, к ее хрупкому разрушению. Это и не позволяет использовать метод исследования низкотемпературных или локальных явлений механической релаксации.

Однако следует отметить, что хотя и не удастся статическими методами (соотношение 16) определить $\psi(t)_{\gamma_s}$, но в γ_s -подсистеме, подвижность структурных элементов которой проявляется при температурах $T < T_{\alpha}$, локальная релаксация напряжения имеет место, что и проявляется в наличии пиков потерь на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ (рис. 4), полученных методами динамической механической релаксации.

Решение уравнения (22) относительно диссипативных потерь представляется в виде соотношения (9), из которого следует, что максимальное значение потерь $\lambda_{i_{\max}}$ на спектре $\lambda = f(T, K)$ наблюдается при выполнении условия $\omega\tau_i = 1$ (где i – индекс любого релаксационного процесса). Это условие представляет собой частотно-временное соотношение Деборы:

$$D_i = \omega\tau_i = 2\pi\nu\tau_i = 1. \quad (24)$$

На основании соотношения (24) можно записать:

$$D_{\alpha} = \omega\tau_{\alpha}; D_{\gamma_s} = \omega\tau_{\gamma_s}; D_{\beta} = \omega\tau_{\beta}; D_{\pi} = \omega\tau_{\pi}; D_{\chi} = \omega\tau_{\chi} \text{ и т.д.} \quad (25)$$

т.е. соотношение (24) применимо к любому релаксационному пику потерь на спектре $\lambda = f(T, K)$, где τ_i – время релаксации любой i -той подсистемы в пике потерь, т.е. при $\lambda_i = \lambda_{i_{\max}}$. В этом случае τ_i является дискретным временем релаксации i -того процесса. На основании соотношений (24) и (25) можно записать:

$$\omega\tau_{\alpha} = \omega\tau_{\gamma_s} = \omega\tau_{\beta} = \omega\tau_{\pi} = \omega\tau_{\chi} = \omega\tau_{\gamma_2} = \dots = \omega\tau_i \quad (26)$$

Учитывая, что частота внешних воздействий постоянна, т.е. $\omega = 2\pi\nu = \text{const}$, из (26) следует:

$$\tau_{\alpha} = \tau_{\gamma_s} = \tau_{\beta} = \tau_{\pi} = \tau_{\chi} = \tau_{\gamma_2} = \dots = \tau_i, \quad (27)$$

откуда:

$$D_{\alpha} = D_{\gamma_s} = D_{\beta} = D_{\pi} = D_{\chi} = D_{\gamma_2} = \dots = D. \quad (28)$$

Соотношение (28) доказывает инвариантность частотно-временного соотношения Деборы, а соотношение (27) показывает, что дискретные времена

релаксации в максимумах потерь $\lambda_i = \lambda_{i_{\max}}$ всех пиков релаксационной природы на спектре $\lambda = f(T, K)$ равны между собой и не зависят от химической природы структурно-кинетических единиц, подвижность которых и вызывает пики потерь.

Дискретные спектры времен релаксации. Частотно-временное соотношение Деборы позволяет конкретизировать суть и понятие дискретного спектра времен релаксации $D(\tau)$. Если принять положение, что дискретное время релаксации – это время релаксации структуры исследуемой системы (или подсистемы) при определенной температуре, то для каждой температуры будет свое дискретное время τ_i . Температурная зависимость этого дискретного времени релаксации описывается уравнением Аррениуса (соотношение 4). Если исследуемая система состоит из нескольких, квазинеzáвисимо реагирующих на внешнее воздействие, подсистем, то каждая подсистема описывается своим дискретным временем релаксации и своей температурной зависимостью. Для ПММА на спектрах внутреннего трения обнаруживается ряд локальных диссипативных процессов, имеющих релаксационную природу (рис. 22 а). Интенсивность $\lambda_{i_{\max}}$ каждого локального диссипативного процесса релаксационной природы, обнаруживаемого на спектре $\lambda = f(T, K)$, зависит от частоты ν внешнего деформирующего воздействия. Повышение частоты приводит к смещению пика потерь $\lambda_{i_{\max}}$ в область более высоких температур, что приводит к уменьшению величины дискретного времени релаксации τ_i (рис. 22 б). При одной постоянной частоте внешнего воздействия $\nu = \text{const}$ (например, $\nu = 1$ Гц, рис. 22 а) имеются определенные температуры $T_{i_{\max}}$ максимумов потерь $\lambda_{i_{\max}}$ на спектре. Данные температуры существенно различаются, т.е.:

$$T_{\alpha_{\max}} \neq T_{\gamma_{\max}} \neq T_{\beta_{\max}} \neq T_{\pi_{\max}} \neq T_{\chi_{\max}}. \quad (29)$$

Соотношения (4), (27) и (29) могут быть совместно удовлетворены тогда, когда соответствуют условиям:

$$\begin{aligned} U_{\alpha} \neq U_{\gamma_s} \neq U_{\beta} \neq U_{\pi} \neq U_{\chi} \neq U_{\gamma_2} \\ B_{\alpha} \neq B_{\gamma_s} \neq B_{\beta} \neq B_{\pi} \neq B_{\chi} \neq B_{\gamma_2} \end{aligned} \quad (30)$$

где $B_i \equiv \tau_{0_i}$ в соотношении (4).

Соотношения (24)–(30) являются признаком релаксационной независимости температурного поведения дискретных времен релаксации различных структурно-кинетических элементов подсистем при их реакции на внешнее воздействие [30]. На рис. 22 в показаны температурные зависимости дискретных времен релаксации $\tau_i = f(T, K)$ для ряда наблюдаемых в ПММА релаксационных процессов. Инвариантность частотно-временного соотношения Деборы (соотно-

шение 28) приводит к тому, что дискретные времена релаксации для всех структурных подсистем, имеющих различное химическое строение, в максимуме пиков потерь $\lambda_{i_{\max}}$ на спектре $\lambda = f(T, K)$ равны между собой (соотношение 27). Повышение частоты

$\omega = 2\pi\nu$ внешних воздействий приводит согласно соотношению (24) к уменьшению дискретного времени релаксации τ_i , однако и в этом случае соотношение (24) продолжает удовлетворяться, а следовательно, удовлетворяются и соотношения (24)–(30).

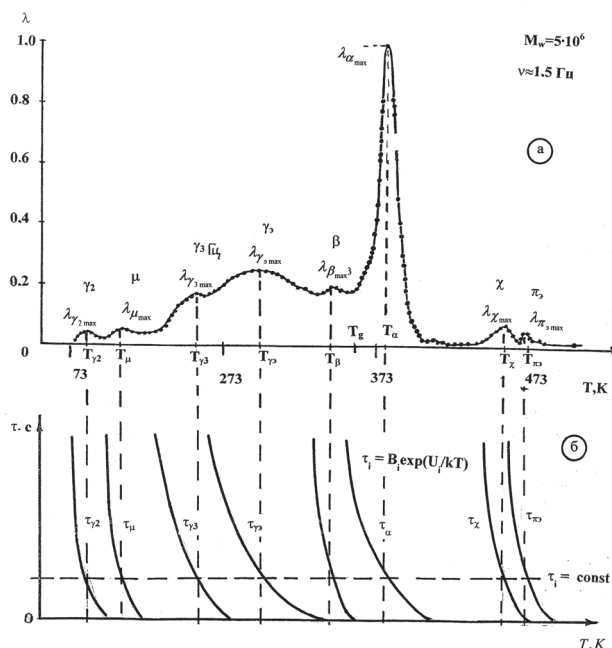


Рис. 22. Температурная зависимость диссипативных потерь в ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) (а) и дискретного времени релаксации τ_i (б) для различных релаксационных процессов.

Все обозначения даны по тексту.

Из изложенного выше следует важный вывод, что дискретные времена релаксации для релаксирующих структурных подсистем, образующих исследуемую систему, равны между собой, хотя максимумы $\lambda_{i_{\max}}$ локальных диссипативных потерь находятся при разных температурах. Этот вывод справедлив при постоянной частоте внешнего деформирующего воздействия на все подсистемы исследуемой системы.

В теории релаксационной спектроскопии [5–7] дискретный спектр времен релаксации всей системы определяется как линейчатый спектр в виде набора разных по численному значению дискретных времен релаксации для разных процессов. Однако дискретные времена релаксации τ_i структурных подсистем одной системы равны между собой. Это равенство дискретных времен релаксации для всех релаксационных переходов, наблюдаемых на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$, приводит к ревизии понятия дискретного спектра времен релаксации, представляемого в виде набора разных по численному значению дискретных времен релаксации. Рассмотренная инвариантность частотно-временного соотношения Деборы и соответствующие выводы показывают, что дискретный спектр времен релаксации $D(\tau)$ всей исследуемой системы, состоящей из любого числа релаксирующих структурных подсистем, должен

«вырождаться» в одну прямую линию, численное значение которой соответствует температуре исследуемой системы и давлению на данную систему. Это приводит к тому, что понятие дискретного спектра времен релаксации $D(\tau)$, в котором все дискретные времена различных процессов сливаются в одну линию, не является информативным с позиций релаксационной спектроскопии.

Непрерывный спектр времен релаксации. В теории неупругости и, в частности, теории релаксационной спектроскопии при описании локальных диссипативных процессов используются такие понятия, как непрерывный спектр времен релаксации $H(\tau)$ и дискретный спектр времен релаксации $D(\tau)$. Дискретный спектр времен релаксации $D(i)$ представляется в виде набора линий различной длины, что должно указывать на то, что дискретные времена τ_i для различных релаксационных процессов должны существенно различаться между собой. Это противоречит выводам при теоретическом анализе температурно-частотной зависимости пиков диссипативных потерь на спектрах внутреннего трения. Если описывать пик потерь на базе дифференциального уравнения феноменологической модели стандартного линейного тела, то дискретные времена релаксации для релаксационных процессов, обнаруживаемых

в одной системе, должны иметь одинаковые (или почти одинаковые) значения. Это следует из рассмотрения температурно-частотного соотношения Деборы при описании реакции исследуемой системы на внешнее динамическое механическое деформирующее воздействие. Однако использование такого понятия как дискретный спектр времен релаксации позволяет рассматривать исследуемую систему как систему с распределенными параметрами. В этом случае система может быть представлена как система, состоящая из совокупности квазиезависимых структурно-кинетических подсистем, различным образом реагирующих на внешнее воздействие, но при разных температурах имеющих одинаковое значение времени релаксации.

С другой стороны, рассмотрение реакции исследуемой системы в широком температурно-частотном интервале внешних воздействий, использование с позиций непрерывного сплошного тела привело к тому, что одновременно все релаксационные процессы, наблюдаемые в данной системе, описывались одним непрерывным спектром времен релаксации $H(\tau)$, в виде «клинов», «ящичков» и т.п. Такой подход отрицает существование квазиезависимых структурно-кинетических подсистем и рассматривает систему, как сплошную сосредоточенную. И тот, и другой подходы оказываются недостаточными для описания механизмов возникновения локальных диссипативных процессов как релаксационной, так и нерелаксационной природы. Как было показано выше, каждый диссипативный процесс должен описываться своими физико-химическими характеристиками (температурой максимума пика потерь, энергией активации, температурной зависимостью времени релаксации, предэкспоненциальными коэффициентами, квазиупругими и локальными диссипативными характеристиками). В этом случае каждый релаксационный процесс, проявляемый на спектре внутреннего трения, будет характеризоваться своим непрерывным спектром времен релаксации $H(\tau)_i$. И тогда появляется возможность количественного описания степени микронеоднородности структуры каждой структурно-кинетической подсистемы, имеющей релаксационную природу. А также появляется возможность теоретического анализа изменения степени как структурной, так и релаксационной микронеоднородности при воздействии на всю систему или одну из структурных подсистем различными видами термических и ионизирующих облучений.

Однако остается нерешенным вопрос о виде и возможности применения (в качестве ядра релаксации) той или иной функции, описывающей релаксационный процесс в каждой из распределенных структурно-кинетических подсистем. По-видимому, нет универсальной функции релаксации для приме-

нения ее в качестве ядра уравнения Больцмана-Вольтерра для всех релаксационных процессов, даже наблюдаемых в одной системе, состоящей из совокупности структурно-кинетических подсистем. Данный вопрос остается пока неразрешенным и требует дальнейших тщательных исследований локальных диссипативных процессов, проявляемых на спектрах внутреннего трения в широком температурно-частотном интервале внешнего динамического воздействия [117]. Практически все наблюдаемые в стеклообразных и стеклообразующих системах диссипативные процессы имеют релаксационную природу, однако форма пиков диссипативных потерь, их ширина и интенсивность могут существенно различаться. Это вызывает определенные вопросы при анализе непрерывных спектров времен релаксации каждого локального процесса неупругости. Основным вопросом в этом анализе является вопрос о выборе функции или ядра релаксации для каждого локального диссипативного процесса релаксационной природы. Для аналитического представления функции релаксации $\psi(t)$ используются различные математические выражения. Это могут быть функция Кольрауша, функция Работного, функция Ржаницына, функция Больцмана-Слонимского или функция Гаврильяка-Негами. К настоящему времени с достаточной уверенностью можно сказать, что непрерывный спектр времен релаксации α -процесса в ПММА, т.е. $Y(\tau)_\alpha$, может быть удовлетворительно описан с использованием в качестве ядра релаксации в уравнении Больцмана-Вольтерра дробно-экспоненциальной функции Кольрауша [115] (соотношение 17).

Данная функция является несколько более сложной по сравнению с максвелловской. В функции Кольрауша (соотношение 31) параметр дробности изменяется в пределах $0 < b \leq 1$. Время релаксации τ и величина параметра дробности b определяются графическим способом по экспериментальным данным. Для определения параметра b необходимо произвести двойное логарифмирование функции Кольрауша, т.е.:

$$\ln \psi(t) = b \left[-\left(\frac{t}{\tau} \right) \right] \Rightarrow \ln[-\ln \psi(t)] = b(\ln t - \ln \tau) \Rightarrow b = \frac{\ln[-\ln \psi(t)]}{(\ln t - \ln \tau)}. \quad (31)$$

В этом случае данная зависимость является линейной зависимостью между функцией релаксации $\psi(t)$ и временем t при условии, что $\tau = const$ и $b = const$. Таким образом, принимается условие, что в изотермическом режиме исследования время релаксации остается постоянным в течение всего времени процесса релаксации. Это время является наиболее вероятным или дискретным временем релаксации напряженного состояния исследуемой системы при данной температуре. Однако не все структурно-ки-

нетические элементы исследуемой системы, вследствие своих локальных структурных особенностей, имеют одинаковые времена релаксации, совпадающие с дискретным временем релаксации. Эти времена релаксации могут быть как больше, так и меньше дискретного времени τ_i , хотя температура системы везде постоянна. Это отклонение времен релаксации приводит к тому, что процесс описывается не дискретным временем релаксации, а неким непрерывным спектром времен релаксации $H(\tau)$. Этот спектр тем шире, чем больше отклонение времен релаксации отдельных структурно-кинетических элементов от дискретного времени релаксации. Величина отклонения характеризует ширину спектра $H(\tau)_a$ и определяется величиной параметра дробности b . Для характеристики релаксационного процесса, а, следовательно, и физико-механических и физико-химических характеристик исследуемых систем, параметр дробности b играет существенную роль, т.к. может служить параметром, определяющим степень отклонения синтезируемой системы от требуемой. При значении коэффициента $b = 1$ дробная экспонента преобразуется в обычную максвелловскую экспоненту.

Сравнение экспериментального пика диссипативных потерь на спектре внутреннего трения для α -релаксации в ПММА $M_w = 5 \cdot 10^6$ с теоретическим пиком диссипативных потерь, рассчитанным по решению (соотношение 9) дифференциального уравнения стандартного линейного тела (соотношение 22), показывает, что эти кривые не совпадают друг с другом при их наложении (рис. 23). Расчет теоретической кривой произведен для дискретного времени τ_a с учетом его температурного изменения по соотношению (4) и энергии активации (соотношение 10). Сравнение показывает, что экспериментальные приведенные кривые внутреннего трения для пластифицированного и непластифицированного ПММА шире по температурному интервалу, чем теоретическая кривая. Из этого следует, что реальный α -процесс релаксации описывается не одним временем релаксации τ_a , а непрерывным спектром времен релаксации $H(\tau)_a$.

Для выявления связи между параметрами пика локальных диссипативных потерь α -релаксации на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ и спектром $H(\tau)_a$ необходимо рассматривать зависимость напряжения σ , возникающего в исследуемой системе, и деформации ε этой системы. Так как интенсивность диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, т.е. $\lambda_{i_{\max}}$, зависит от угла сдвига фазы δ между σ и ε , то и характеристики $H(\tau)_a$ должны зависеть от соотношений между σ и ε . Основой обобщенной теории неупругости и линейной взаимосвязи $\sigma(t) = f(\varepsilon; t)$ является теория вязкоупругости или теория наследственности Больцмана (теория упругого последействия). Основой теории наследственности Больцма-

на-Вольтерра являются следующие положения:

1 – величина напряжений в вязкоупругих средах зависит не только от мгновенно полученных, но и от предшествующих деформаций, приложенных к исследуемой среде в различные моменты времени. Таким образом, переменная величина $\sigma(t)$ определяется линейной функциональной зависимостью от полной предыдущей истории изменения соответствующей ей другой переменной величины $\varepsilon(t)$;

2 – мгновенное значение переменной величины $\sigma(t)$ в большей степени зависит от изменения переменной величины $\varepsilon(t)$ в более близкие моменты времени изменения, чем в более отдаленные (основное положение в теории затухающей памяти);

3 – влияния всех напряжений, возникших в предшествующие времена, аддитивно складываются, а результирующая деформация системы в текущее значение времени равна сумме деформаций, отвечающих каждому внешнему воздействию в предшествующие времена с учетом уменьшения напряжений за истекшее время.

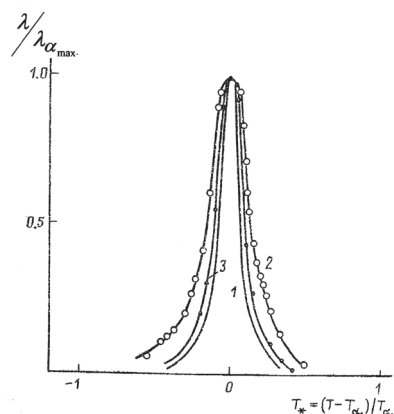


Рис. 23. Зависимость относительного логарифмического декремента $\lambda/\lambda_{\max}$ от приведенной температуры $T_* = (T - T_a)/T_a$ для α -процесса релаксации при частоте $\omega = 9.4 \text{ с}^{-1}$: (1) – кривая, рассчитанная для стандартного линейного тела; (2) и (3) – кривые, построенные по экспериментальным данным для ПММА ($M_w = 5 \cdot 10^6$) при $T_a = 421 \text{ K}$ для непластифицированного и $T_a = 380 \text{ K}$ пластифицированного соответственно.

Данные гипотезы аналитически могут быть представлены в виде:

$$\sigma(t) = G\varepsilon(t) - \int_0^t \psi(t - \Theta) \varepsilon(\Theta) d\Theta, \quad (32)$$

где $\psi(t - \Theta)$ – ядро релаксации; Θ – время, предшествующее моменту начала наблюдения.

Ядро $\psi(\vartheta) \equiv \psi(t - \Theta)$, представляемое функцией Кольрауша, связано со спектром $H(\tau)_a$ следующим соотношением [115, 117]:

$$H(\tau)_\alpha = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n \left[\tau(T, K) / \tau_\alpha \right]^n}{n! \Gamma(-nb)} \quad (33)$$

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = G_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (\omega \tau_\alpha)^n \Gamma\left[\frac{(n+1)}{b}\right]}{b \Gamma(n+1)} \left[\cos \frac{\pi}{2}(n+1) + i \sin \frac{\pi}{2}(n+1) \right], \quad (34)$$

где $G^*(\omega)$ – комплексный модуль сдвига, зависящий от частоты ω .

По действительной $G'(\omega)$ и мнимой $G''(\omega)$ составляющим комплексного модуля определяются частотные зависимости $\lambda = \pi \left[G''(\omega) / G'(\omega) \right]$. Для определения величины параметра по данным спектров внутреннего трения строятся расчетные нормированные зависимости вида $\lambda_\alpha(T, K) / \lambda_{\alpha \max} = f[\lg(\omega \tau_\alpha)]$

для различных значений параметра b (рис. 24).

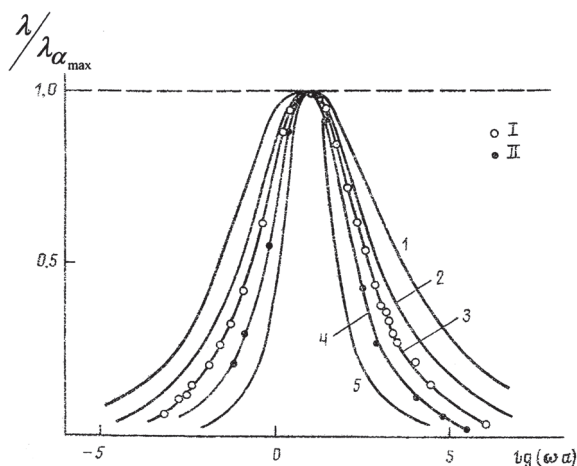


Рис. 24. Приведенные спектры внутреннего трения в области α -релаксации, построенные по соотношению (36) для значений параметра $b = 0.5$ (1); $b = 0.7$ (2); $b = 0.8$ (3); $b = 0.9$ (4); $b = 1.0$ (5).

Точки I и II приведены соответственно для непластифицированного и пластифицированного ПММА полученным из данных по спектрам внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$ и максимумам $\lambda_{\max}$ при частоте $\nu \approx 1.5$ Гц при различных значениях дискретного времени релаксации τ_i .

Кроме теоретических кривых, приведены отдельные точки из экспериментальных пиков локальных диссипативных потерь для α -релаксации в ПММА при частоте $\omega = 9.4$ с⁻¹. Эти точки соответствуют различным значениям температуры, которым, в свою очередь, соответствуют разные значения дискретного времени релаксации τ_α , рассчитываемого по соотношению (4). Эти точки для ПММА располагаются на теоретических кривых, соответствующих значениям параметра $b = 0.8$ (непластифицирован-

ный) и $b = 0.9$ (пластифицированный). Рассчитанные по уравнению (34), при указанных значениях параметра b , непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)_\alpha$ показывают, что для непластифицированного ПММА этот спектр шире, чем для пластифицированного (рис. 25). Дискретное время релаксации τ_α в обоих случаях равно 0.98 с при $\nu = 1.5$ Гц. Это значение дискретного времени τ_α соответствует разным температурам $T_{\alpha \max}$ в соответствующих максимумах $\lambda_{i \max}$ пиков потерь на спектрах внутреннего трения $\lambda = f(T, K)$. Для непластифицированного ПММА $T_{\alpha \max} = 148^\circ\text{C}$, а для пластифицированного $T_{\alpha \max} = 107^\circ\text{C}$ (рис. 4) при $\nu = 1.5$ Гц.

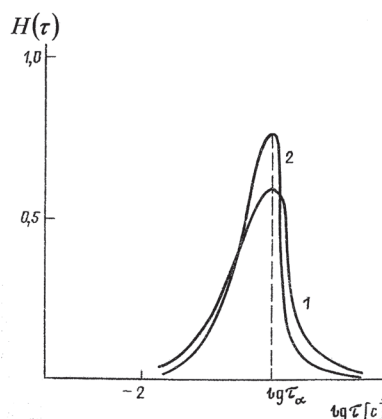


Рис. 25. Нормированные непрерывные спектры времен релаксации $H(\tau)$, рассчитанные по соотношению (34) при $\nu \approx 1.5$ Гц. (1) – непластифицированный ПММА при $b = 0.8$ и $\tau_i = 0.98$ с ($T_\alpha = 148^\circ\text{C}$); (2) – пластифицированный ПММА при $b = 0.9$ и $\tau_i = 0.98$ с ($T_\alpha = 107^\circ\text{C}$).

Сужение спектра $H(\tau)_\alpha$ при переходе от непластифицированного ПММА ($b = 0.8$) к пластифицированному ($b = 0.9$) связано с тем, что спектр времен релаксации (соотношение 33), соответствующий функции Колярауша, при $b \rightarrow 1$ переходит в δ -функцию, т.е. описывается одним дискретным временем релаксации (максвелловским). Приближение параметра b к единице можно интерпретировать как переход к более микрооднородной структуре материала. При этом следует понимать под микрооднородностью структуры однородность реакции большинства структурно-кинетических единиц релаксирующей

подсистемы на внешнее воздействие. Это определяется тем, что практически все релаксирующие структурные элементы подсистемы имеют одинаковые времена релаксации (при постоянстве температуры и частоты), равные величины энергии активации и других физико-химических характеристик.

Для ПММА параметр b определен при различных частотах и температурах. Полученная зависимость $b = f(T, K)$ (рис. 26) показывает, что для ПММА (пластифицированного и непластифицированного) до температуры термической деструкции $T = T_{\text{дестр}}$ ($145-150^\circ\text{C}$) величина этого параметра не зависит от температуры. Это связывается с неизменностью структуры полимера в этой области температур. При температурах $T > T_{\text{дестр}}$ (выше 150°C) величина параметра и уменьшается, вероятно из-за термодеструкции полимера и увеличения микронеоднородности ПММА, например, за счет увеличения числа концов полимерных цепей. По-видимому, деструкция макромолекул идет по слабым химическим связям C–C в цепях и завершается при $T \approx 220^\circ\text{C}$, когда остаются только прочные связи. Поэтому при $T > 220^\circ\text{C}$ параметр b достигает вновь постоянного значения $b = 0.65$.

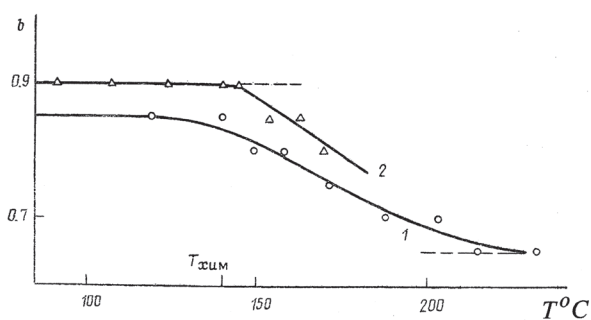


Рис. 26. Температурные зависимости параметра b в уравнении Кольрауша для непластифицированного (1) и пластифицированного (2) ПММА.

Таким образом, на параметр b , характеризующий физико-химическую структурную однородность релаксирующей подсистемы, влияет как введение пластификатора, так и процесс химической деструкции, но это влияние противоположно. При введении пластификатора параметр b увеличивается, стремясь к единице, а в результате процесса деструкции параметр b уменьшается. Таким образом, величина параметра b может служить в качестве показателя микронеоднородности аморфных полимеров.

IX. Заключение

В данном обзоре рассмотрены вопросы, связанные с теоретическим анализом связи между температурно-частотной зависимостью локальных диссипативных процессов, имеющих различную

интенсивность, проявляемых на спектрах внутреннего трения в различных температурных областях, и химическим строением и структурой ПММА. Акцентируется внимание на дискуссионных вопросах выявления различных релаксационных процессов и показано, что внешние ионизирующие воздействия (малые дозы облучения) могут активизировать и выявить те диссипативные процессы, которые слабо проявляются при исследованиях реакции структурно-кинетических подсистем, образующих систему ПММА, на внешние динамические воздействия. Показано, что описание явлений локальной неупругости (вязкоупругости) в различных исследуемых системах с позиций структурного микронеоднородного строения требует определения для каждого релаксационного процесса, обнаруживаемого при реакции структурных элементов данной системы на внешнее воздействие, вида функции релаксации (ядра релаксации) при использовании аппарата Больцмана-Вольтерра. Разные структурно-кинетические подсистемы, входящие в систему ПММА (например, подсистемы, отвечающие за проявление γ - и α -процессов релаксации), описываются различными функциями релаксации, поэтому и для каждого диссипативного процесса требуется свое отдельное описание в рамках непрерывных спектров времен релаксации. В отличие от «чисел Деборы», с помощью которых в первом приближении возможно описывать процессы структурной релаксации в стеклообразующих системах, частотно-временное соотношение Деборы D является строго фиксированной инвариантной и универсальной величиной, применение которой возможно ко всем процессам механической релаксации как в расплаве, так и стекле. Частотно-временное соотношение Деборы показывает, что дискретный спектр времен релаксации всей стеклообразующей системы как спектр из совокупности наиболее вероятных времен релаксации каждой структурной подсистемы, входящей в систему, не может быть реализован в виде линейчатого спектра на температурных зависимостях физико-химических характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 14-08-00806-а).

Список литературы:

1. Ломовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 2. С. 3–10.
2. Ломовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 3. С. 3–12.
3. Ломовской В.А. // Материаловедение. 2007. № 4. С. 1–9.
4. Гольберг И.И. Механическое поведение полимерных материалов. М.: Химия, 1970. 191 с.

5. Бартнев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 288 с.
6. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.
7. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 383 с.
8. Кристенсен Р. Введение в теорию вязкоупругости. М.: Мир, 1974. 338 с.
9. Тобольский А.В. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964. 322 с.
10. Вязкоупругая релаксация в полимерах / Сост. М. Шен. М.: Мир, 1974. 176 с.
11. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
12. Ломовской В.А. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 3. С. 382–384.
13. Ломовской В.А. // В кн. Современные проблемы физической химии наноматериалов. М.: Изд-во «Граница», 2008. С. 287.
14. Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б., Хлебникова О.А. // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29–34.
15. Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. Вып. 10. С. 805–810.
16. Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саунин Е.И. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 22. Вып. 15. С. 42–47.
17. Липсон А.Г., Бардышев И.И., Кузнецов В.А., Ляхов Б.Ф. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 2. С. 254–259.
18. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. // Успехи физ. наук. 1988. Т. 155. Вып. 1. С. 3–45.
19. Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 246 с.
20. Бартнев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карандашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659–1667.
21. Gall W.G., McCrum N.G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 4. Р. 489–495.
22. Горшков А.А., Грусков А.Д., Ломовской В.А. // Материалы V Междунар. симп. «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред». М.: МАИ, 1999. С. 90–93.
23. Ломовской В.А., Синицына Г.М., Бартнев Г.М. Устройство для определения релаксационных характеристик материалов: пат. 1778627 Рос. Федерация. № 4851438/25; заявл. 17.07.1990; опубл. 30.11.1992. Бюл. № 44.
24. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969. 330 с.
25. Sinnot K.M. // SPE Transaction. 1962. V. 1. P. 65–73.
26. Sinnot K.M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 35. № 128/129. P. 273.
27. Heijboer J. Mechanical properties and molecular structure of organic polymers // In: Physics of non-crystalline solids / Ed. by J.A. Prins. Amsterdam: North Holland Publ., 1965. P. 231–253.
28. Бартнев Г.М. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67–73.
29. Михайлов Г.П., Борисова Т.И., Дмитроченко Д.А. // Журн. техн. физики. 1956. Т. 26. № 9. С. 1924–1926.
30. Петрухин А.А., Ломовской В.А. // Материаловедение. 2001. № 3. С. 3–10.
31. Уиттекер Э., Робинсон Г. Математическая обработка результатов наблюдений. М.-Л.: ГТТИ, 1933. 364 с.
32. Hong Su-Don, Chung S.Y., Fedors R.F., Moacanin J. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 1647–1660.
33. Deutsch K.E., Hoff A.W., Reddish W. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. № 115. P. 565–573.
34. Bruckner R. // Glastechn. Ber. 1958. V. 31. P. 417–422.
35. Cowie J.M.G., Ferguson R. // Polym. 1987. V. 28. № 3. P. 503–508.
36. Johnson F.A., Radon J.C. // Eng. Fracture Mech. 1972. V. 4. № 3. P. 555–576.
37. Бартнев Г.М., Ломовской В.А. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 36–46.
38. Frick B., Farago B., Richter D. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 24. P. 2921–2924.
39. Perez J. // 33rd IUPAC Intern. Symp. Macromol. Montreal. July 8–13 1990. P. 557.
40. Frick B., Zorn R., Richter D., Farago B. // J. Non-Cryst Solids. 1991. V. 131–133. № 1. P. 131–133.
41. Richter D., Zorn R., Frick B., Farago B. // Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 9. P. 1111–1118.
42. Colmenero J. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131–133. P. 860–869.
43. Бартнев Г.М., Сандитов Д.С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск: Наука, 1986. 276 с.
44. Титов А.П., Голубков В.В., Порай-Кошиц Е.А. // В кн. Стеклообразное состояние. Л.: Химия, 1983. С. 48.
45. Василевская Т.Н., Голубков В.В., Титов А.П., Порай-Кошиц Е.А. // В кн. Стеклообразное состояние. Л.: Химия, 1983. С. 43.
46. Голубков В.В., Титов А.П., Василевская Т.Н., Порай-Кошиц Е.А. // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4. № 6. С. 633–642.
47. Иржак В.И., Ростиашили В.Г., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия 1987. 190 с.
48. Берштейн В.А., Егоров В.М., Рыжов В.А. // Высокомолекуляр. соед. Сер. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 268–273.
49. Scholze H. // Glastechn. Ber. 1959. V. 32. S. 81–89.
50. Jenekhe S.A., Roberts M.F. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4981–4983.
51. Готлиб Ю.Я. Релаксационные явления в полимерах. Л.: Химия, 1972. С. 7.
52. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 36–46.

- лек. соед. Сер. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629–633.
53. Бартенев Г.М., Баглюк С.В., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 821–828.
54. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Механика полимеров. 1966. № 2. С. 163–169.
55. Kato T., Yanagihara N. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2139.
56. Kruger J.K., Roberts R., Unruh H., Fruhand K. // Progr. Colloid Polymer Sci. 1985. V. 71. P. 77–85.
57. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
58. Бартенев Г.М., Карасев М.В. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2465–2471.
59. Бартенев Г.М. // Высокомол. соед. Сер. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 995–1001.
60. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Баглюк С.В., Рупышев В.Г. // Высокомол. соед. Сер. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2294–2300.
61. Marthy S.S.N. // J. Chem. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 6. P. 581–596.
62. Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 6. С. 1401–1404.
63. Бартенев Г.М., Савранский С.Д. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 385–389.
64. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Бартенева А.Г., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1302–1307.
65. Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 6. P. 2372–2388.
66. Johari G.P. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 4. P. 1766–1770.
67. Hayler L., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 11. P. 4736–4744.
68. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. Энциклопедия. 1974. Т. 2. С. 203.
69. Yoshida H., Kobayashi Ya. // Polym. Ehg. Sci. 1983. V. 23. № 16. P. 907–909.
70. Yoshida H., Kobayashi Ya. // Polym. J. 1982. V. 14. № 11. P. 925–926.
71. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529–1534.
72. Bartenev G.M. // Plaste und Kautschuk. 1989. B. 36. № 12. S. 440–442.
73. Gourari A., Bendaud M., Lakabanne C., Boyer R.F. // Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. P. 889–916.
74. Sauer B.B., Avakian P. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5128–5142.
75. Симонов-Емельянов И.Д., Ломовской В.А., Полюваная Е.Н., Трофимов А.Н., Шембель Н.Л. // Пластические массы. 2008. № 12. С. 9–13.
76. Ueberreiter K., Naghizadch J. // Koll.-Z und Z. Polimere. 1972. Bd. 250. S. 927.
77. Захаров С.К., Медведева Л.И., Арбузова И.А., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 9. С. 1554–1560.
78. Тагер А.А., Суворова А.И., Голдырев Л.Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 6. С. 809–814.
79. Thompson E.V. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. V. 4. № 2. P. 199–208.
80. Коротков А.А. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1327–1332.
81. Ломовской В.А., Зиновьев В.В., Громов В.В., Саунин Е.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1534–1536.
82. Неверов А.Н., Жердев Ю.Е. // В сб. Радиационная химия полимеров / под ред. В.Л. Карпова. М.: Наука, 1966. С. 356.
83. Песчанская Н.Н., Смолянский А.С., Суорова В.Ю. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 9. С. 2466–2471.
84. Песчанская Н.Н., Смолянский А.С., Суорова В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 3–9.
85. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Степанов В.А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1202–1207.
86. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 492–497.
87. Ломовской В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1618–1624.
88. Сандитов Д.С. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 341–344.
89. Ломовской В.А., Грусков А.Д., Ломовская Н.Ю. // Материаловедение. 2000. № 9. С. 13–18.
90. Бреслер С.Е., Журков С.Н., Кабеков Э.Н. // Журн. технической физики. 1959. Т. 29. № 3. С. 358–364.
91. Цветков Ю.Д., Бубнов Н.Н., Макулыжий М.А. // ДАН СССР. 1958. Т. 122. С. 53.
92. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1737–1741.
93. Борисова Н.П., Волькенштейн М.В. // Журн. структурной химии. 1961. Т. 2. С. 469.
94. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 238 с.
95. Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю., Громов В.В., Саунин Е.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1910–1912.
96. Dole M. The radiation chemistry of macromolecules / Ed. by M. Dole. V. 2. NY.: Acad. Press. 1973. P. 97.
97. Ломовской В.А., Липсон А.Г., Ломовская Н.Ю., Гагина И.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 980–987.
98. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шнольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 472 с.
99. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. Сер. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 633–638.
100. Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 2628.
101. Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. С. 3453–3462.

102. Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Механика полимеров. 1967. Т. 6. С. 1105–1109.
103. Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2249–2251.
104. Сидорович А.В., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 11. С. 1698–1704.
105. Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. С. 3113–3119.
106. Готлиб Ю.Я. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 10. С. 2938–2944.
107. Ломовской В.А. // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125–1134.
108. Дринберг А.Я., Демченко Н.С. // Журн. прикладной химии. 1952. Т. 25. № 1. С. 57.
109. Михайлов Г.П., Борисова Т.И. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 1. С. 895–913.
110. Михайлов Г.П., Лобанов А.М. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 7. С. 1917–1923.
111. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.-Л.: АН СССР, 1952. 432 с.
112. Michailov G.P. // J. Polymer Sci. 1958. V. 30. P. 605–612.
113. Reiner M. // Phys. Today. 1964. V. 17. P. 62–78.
114. Stevels J.M. // J. Non-Cryst. Solids. 1971. V. 6. P. 307–331.
115. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1993. Т. 33. № 9. С. 46–54.
116. Ломовской В.А. // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. № 2. С. 161–176.
117. Горшков А.А., Ломовской В.А. // Материалы XVI Междунар. симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. М.: «Типография «ПАРАДИЗ», 2010. Т. 2. С. 75–83.
118. Макаров В.Н., Балашов Ю.С. // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 1. С. 74–80.
119. Bartenev G.M. (Ed.). Polymers. M.: Vysshaya shkola, 1983. 391 p.
120. Bartenev G.M., Barteneva A.G. Relaksacionnye svoystva polimerov (Relaxation properties of polymers). M.: Khimiya, 1992. 383 p.
121. Kristensen R. Vvedenie v teoriyu vyazkoupugosti (Introduction to the theory of viscoelasticity). M.: Mir, 1974. 338 p.
122. Tobol'skij A.V. Svoystva i struktura polimerov (Properties and structure of polymers). M.: Khimiya, 1964. 322 p.
123. Vyazkoupugaya relaksaciya v polimerakh (Viscoelastic relaxation in polymers)/ Sost. M. Shen. M.: Mir, 1974. 176 p.
124. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya. Reologiya polimerov (Rheology of polymers). M.: Khimiya, 1977. 440 p.
125. Lomovskoj V.A. // Neorgan. Materialy (Inorgan. materials). 1999. V. 35. № 3. P. 382–384.
126. Lomovskoj V.A. // V kn. Sovremennye problemy fizicheskoy khimii nanomaterialov (In book: Modern problems of physical chemistry of nanomaterials). M.: Izd-vo «Granica», 2008. P. 287.
127. Lomovskoj V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Yu., Galushko T.B., Khlebnikova O.A. // Materialovedenie (Materials science). 2010. № 1. P. 29–34.
128. Lipson A.G., Sakov D.M., Saunin E.I. // JETP-LETTERS. 1995. V. 62. Vyp. 10. P. 805–810.
129. Lipson A.G., Lyakhov B.F., Saunin E.I. // JETP-LETTERS. 1996. V. 62. Vyp. 15. P. 42–47.
130. Lipson A.G., Bardyshev I.I., Kuznecov V.A., Lyakhov B.F. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1998. V. 40. № 2. P. 254–259.
131. Zel'dovich Ya.B., Buchachenko A.L., Frankevich E.L. // Uspekhi fiz. Nauk (USP). 1988. V. 155. Ed. 1. P. 3–45.
132. Stepanov V.A., Peschanskaya N.N., Shepejzman V.V. Prochnost' i relaksacionnye yavleniya v tverdykh telakh (Strength and relaxation phenomena in solids). L.: Nauka, 1984. 246 p.
133. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A., Ovchinnikov E.Yu., Karandashova N.Yu., Tulanova V.V. // High-molecular compounds journal. Ser. A. 1993. V. 35. № 10. P. 1659–1667.
134. Gall W.G., McCrum N.G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 50. № 4. P. 489–495.
135. Gorshkov A.A., Gruskov A.D., Lomovskoj V.A. // Materialy V Mezhdunar. simp. «Dinamicheskie i tekhnologicheskie problemy mekhaniki konstrukcij i sploshnykh sred» (Conference materials «Dynamic and technological problems of mechanics of structures and continua»). M.: MAI, 1999. P. 90–93.
136. Lomovskoj V.A., Sinicina G.M., Bartenev G.M. Ustrojstvo dlya opredeleniya relaksacionnykh kharakteristik materialov: pat. 1778627 Ros. Federaciya. № 4851438/25; yayavl. 17.07.1990; opubl. 30.11.1992. Byul. № 44. (Pat. № 4851438/25. 17.07.1990, publ.

References:

1. Lomovskoj V.A. // Materialovedenie (Materials science). 2007. № 2. P. 3–10.
2. Lomovskoj V.A. // Materialovedenie (Materials science). 2007. № 3. P. 3–12.
3. Lomovskoj V.A. // Materialovedenie (Materials science). 2007. № 4. P. 1–9.
4. Gol'berg I.I. Mekhanicheskoe povedenie polimernykh materialov (Mechanical behavior of polymeric materials). M.: Khimiya, 1970. 191 p.
5. Bartenev G.M. Struktura i relaksacionnye svoystva ehlastomerov (Structure and relaxation properties of elastomers). M.: Khimiya, 1979. 288 p.
6. Bartenev G.M., Zelenev Yu.V. Fizika i mekhanika polimerov (Physics and mechanics of

- 30.11.1992, Bull. № 44)
24. Postnikov V.S. Vnutrennee trenie v metallakh (Internal friction in metals). M.: Metallurgiya, 1969. 330 p.
 25. Sinnot K.M. // SPE Transaction. 1962. V. 1. P. 65–73.
 26. Sinnot K.M. // J. Polym. Sci. 1959. V. 35. № 128/129. P. 273.
 27. Heijboer J. Mechanical properties and molecular structure of organic polymers // In: Physics of non-crystalline solids / Ed. by J.A. Prins. Amsterdam: North Holland Publ., 1965. P. 231–253.
 28. Bartenev G.M. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1987. V. 29. № 1. P. 67–73.
 29. Mikhajlov G.P., Borisova T.I., Dmitrochenko D.A. // Journal of technical physics. 1956. V. 26. № 9. P. 1924–1926.
 30. Petrukhin A.A., Lomovskoj V.A. // Materialovedenie (Materials science). 2001. № 3. P. 3–10.
 31. Uitteker Eh., Robinson G. Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov nablyudenij (Mathematical processing of results of observations). M.-L.: GTTI, 1933. 364 p.
 32. Hong Su-Don, Chung S.Y., Fedors R.F., Moacanin J. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 1647–1660.
 33. Deutsch K.E., Hoff A.W., Reddish W. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. № 115. P. 565–573.
 34. Bruckner R. // Glastechn. Ber. 1958. V. 31. P. 417–422.
 35. Cowie J.M.G., Ferguson R. // Polym. 1987. V. 28. № 3. P. 503–508.
 36. Johnson F.A., Radon J.C. // Eng. Fracture Mech. 1972. V. 4. № 3. P. 555–576.
 37. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A. // High-molecular compounds journal. Ser. A. 1992. V. 34. № 11. P. 36–46.
 38. Frick B., Farago B., Richter D. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. № 24. P. 2921–2924.
 39. Perez J. // 33rd IUPAC Intern. Symp. Macromol. Montreal. July 8–13 1990. P. 557.
 40. Frick B., Zorn R., Richter D., Farago B. // J. Non-Cryst Solids. 1991. V. 131–133. № 1. P. 131–133.
 41. Richter D., Zorn R., Frick B., Farago B. // Berichte Bunsenges. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 9. P. 1111–1118.
 42. Colmenero J. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131–133. P. 860–869.
 43. Bartenev G.M., Sanditov D.S. Relaksacionnye processy v stekloobraznykh sistemakh (Relaxation processes in glassy systems). Novosibirsk: Nauka, 1986. 276 p.
 44. Titov A.P., Golubkov V.V., Poraj-Koshic E.A. // V kn. Stekloobraznoe sostoyanie (In book: Glassy state). L.: Khimiya, 1983. P. 48.
 45. Vasilevskaya T.N., Golubkov V.V., Titov A.P., Poraj-Koshic E.A. // V kn. Stekloobraznoe sostoyanie (In book: Glassy state). L.: Khimiya, 1983. P. 43.
 46. Golubkov V.V., Titov A.P., Vasilevskaya T.N., Poraj-Koshic E.A. // Fizika i khimiya stekla (Physics and chemistry of glasses). 1978. V. 4 № 6. P. 633–642.
 47. Irzhak V.I., Rostiashvili V.G., Rozenberg B.A. Steklovanie polimerov (The glass transition of polymers). L.: Khimiya 1987. 190 p.
 48. Bershtejn V.A., Egorov V.M., Ryzhov V.A. // High-molecular compounds journal Ser. B. 1986. V. 28. № 4. P. 268–273.
 49. Scholze H. // Glastechn. Ber. 1959. B. 32. S. 81–89.
 50. Jenekhe S.A., Roberts M.F. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4981–4983.
 51. Gotlib Yu.Ya. Relaksacionnye yavleniya v polimerakh (Relaxation phenomena in polymers). L.: Khimiya, 1972. P. 7.
 52. Bartenev G.M., Barteneva A.G. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1988. V. 30. № 3. P. 629–633.
 53. Bartenev G.M., Baglyuk S.V., Tulinova V.V. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1988. V. 30. № 4. P. 821–828.
 54. Lajus L.A., Kuvshinskij E.V. // Mekhanika polimerov (Mechanics of polymers). 1966. № 2. P. 163–169.
 55. Kato T., Yanagihara N. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 7. P. 2139.
 56. Kruger J.K., Roberts R., Unruh H., Fruhand K. // Progr. Colloid Polymer Sci. 1985. V. 71. P. 77–85.
 57. Perepechko I.I. Akusticheskie metody issledovaniya polimerov (Acoustic methods of investigation of polymers). M.: Khimiya, 1973. 295 p.
 58. Bartenev G.M., Karasev M.V. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1986. V. 28. № 11. P. 2465–2471.
 59. Bartenev G.M. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1995. V. 37. № 6. P. 995–1001.
 60. Bartenev G.M., Shut N.I., Baglyuk S.V., Rupyshev V.G. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1988. V. 30. № 11. P. 2294–2300.
 61. Marthy S.S.N. // J. Chem. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. № 6. P. 581–596.
 62. Bartenev G.M. // Dokl. AN SSSR (Reports of the USSR academy of sciences). 1987. V. 295. № 6. P. 1401–1404.
 63. Bartenev G.M., Savranskij S.D. // Dokl. AN SSSR (Reports of the USSR academy of sciences). 1988. V. 303. № 2. P. 385–389.
 64. Bartenev G.M., Sinicyna G.M., Barteneva A.G., Lomovskaya N.Yu. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1996. V. 38. № 8. P. 1302–1307.
 65. Johari G.P., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. № 6. P. 2372–2388.
 66. Johari G.P. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. № 4. P. 1766–1770.
 67. Hayler L., Goldstein M. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 11. P. 4736–4744.
 68. Ehnciklopediya polimerov (Encyclopedia of polymers). M.: Sov. Ehnciklopediya (Soviet Encyclopedia). 1974. V. 2. P. 203.

69. Yoshida H., Kobayashi Ya. // Polym. Ehg. Sci. 1983. V. 23. № 16. P. 907–909.
70. Yoshida H., Kobayashi Ya. // Polym. J. 1982. V. 14. № 11. P. 925–926.
71. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A., Lomovskaya N.Yu. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1994. V. 36. № 9. P. 1529–1534.72. Bartenev G.M. // Plaste und Kautschuk. 1989. B. 36. № 12. S. 440–442.
73. Gourari A., Bendaud M., Lakabanne C., Boyer R.F. // Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1985. V. 23. P. 889–916.
74. Sauer B.B., Avakian P. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5128–5142.
75. Simonov-Emel'yanov I.D., Lomovskoj V.A., Polyvanaya E.N., Trofimov A.N., Shembel' N.L. // Plasticheskie massy (Plastics) 2008. № 12. P. 9–13.
76. Ueberreiter K., Naghizadch J. // Koll.-Z und Z. Polimere. 1972. Bd. 250. S. 927.
77. Zakharov S.K., Medvedeva L.I., Arbuzova I.A., Kuvshinskij E.V. // High-molecular compounds 1965. V. 7. № 9. P. 1554–1560.
78. Tager A.A., Suvorova A.I., Goldyrev L.N. // High-molecular compounds 1962. V. 4. № 6. P. 809–814.
79. Thompson E.V. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. V. 4. № 2. P. 199–208.
80. Korotkov A.A. // High-molecular compounds 1959. V. 1. № 9. P. 1327–1332.
81. Lomovskoj V.A., Zinov'ev V.V., Gromov V.V., Saunin E.I. // Zhurn. fiz. khimii. (Journal of physical chemistry) 1998. V. 72. № 8. P. 1534–1536.
82. Neverov A.N., Zherdev Yu.E. // Vsb. Radiacionnaya khimiya polimerov (Radiation chemistry of polymers) / Ed. by V. L. Karpov. M.: Nauka, 1966. P. 356.
83. Peschanskaya N.N., Smolyanskij A.S., Surovova V.Yu. // FTT (solid state physics journal). 1993. V. 35. № 9. P. 2466–2471.
84. Peschanskaya N.N., Smolyanskij A.S., Surovova V.Yu. // High-molecular compounds journal Ser. B. 1992. V. 34. № 12. P. 3–9.
85. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N., Stepanov V.A. // FTT (solid state physics journal). 1984. V. 26. № 4. P. 1202–1207.
86. Peschanskaya N.N., Yakushev P.N. // High-molecular compounds journal Ser. B. 1991. V. 33. № 7. P. 492–497.
87. Lomovskoj V.A. // High-molecular compounds journal Ser. A. 1998. V. 40. № 10. P. 1618–1624.
88. Sanditov D.S. // Zhurn. fiz. Khimii (Journal of physical chemistry). 1980. V. 54. № 2. P. 341–344.
89. Lomovskoj V.A., Gruskov A.D., Lomovskaya N.Yu. // Materialovedenie (material science). 2000. № 9. P. 13–18.
90. Bresler S.E., Zhurkov S.N., Kabekov E.N. // Zhurn. tekhnicheskoy fiziki (Journal of technical physics). 1959. V. 29. № 3. P. 358–364.
91. Cvetkov Yu.D., Bubnov N.N., Makulyzhij M.A. // Reports of Academy of Sciences USSR. 1958. V. 122. P. 53.
92. Gotlib Yu.Ya., Darinskij A.A. // High-molecular compounds 1965. V. 7. № 10. P. 1737–1741.
93. Borisova N.P., Vol'kenshtejn M.V. // Journal of structural chemistry. 1961. V. 2. P. 469.
94. Marikhin V.A., Myasnikova L.P. The molecular structure of the polymers. L.: Khimiya, 1977. 238 p.
95. Lomovskoj V.A., Lomovskaya N.Yu., Gromov V.V., Saunin E.I. // Journal of physical chemistry. 1997. V. 71. № 10. P. 1910–1912.96. Dole M. The radiation chemistry of macromolecules / Ed. by M. Dole. V. 2. NY.: Acad. Press., 1973. P. 97.
97. Lomovskoj V.A., Lipson A.G., Lomovskaya N.YU., Gagina I.A. // High-molecular compounds Ser. A. 2000. V. 42. № 6. P. 980–987.
98. Dekhant I., Danc R., Kimmer V., Shnol'ke R. Infkrasnaya spektroskopiya polimerov (Infrared spectroscopy of polymers). M.: Khimiya, 1976. 472 p.
99. Bartenev G.M., Barteneva A.G. // High-molecular compounds Ser. A. 1995. V. 37. № 4. P. 633–638.
100. Shishkin N.I., Milagin N.F., Gabareva A.D. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1962. V. 4. P. 2628.
101. Shishkin N.I., Milagin N.F., Gabareva A.D. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1963. V. 5. P. 3453–3462.
102. Shishkin N.I., Milagin N.F., Gabareva A.D. // Mekhanika polimerov (Mechanics of polymers). 1967. V. 6. P. 1105–1109.
103. Shishkin N.I., Milagin N.F., Gabareva A.D. // High-molecular compounds Ser. A. 1988. V. 30. № 11. P. 2249–2251.
104. Sidorovich A.V., Kuvshinskij E.V. // High-molecular compounds Ser. A. 1961. V. 3. № 11. P. 1698–1704.
105. Lajus L.A., Kuvshinskij E.V. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1963. V. 5. P. 3113–3119.
106. Gotlib Yu.Ya. // Fizika tverdogo tela (Solid state physics). 1964. V. 6. № 10. P. 2938–2944.
107. Lomovskoj V.A. // Neorgan. Materialy (Inorganic materials). 1999. V. 35. № 9. P. 1125–1134.
108. Drinberg A.Ya., Demchenko N.S. // Journal of applied chemistry 1952. V. 25. № 1. P. 57.
109. Mikhajlov G.P., Borisova T.I. // Advances in chemistr 1961. V. 30. № 1. P. 895–913.
110. Mikhajlov G.P., Lobanov A.M. // Fizika tverdogo tela (Solid State Physics). 1963. V. 5. № 7. P. 1917–1923.
111. Kobeko P.P. Amorfnye veshchestva (Amorphous substance). M.-L.: AN SSSR, 1952. 432 p.
112. Michailov G.P. // J. Polymer Sci. 1958. V. 30. P. 605–612.
113. Reiner M. // Phys. Today. 1964. V. 17. P. 62–78.
114. Stevels J.M. // J. Non-Cryst. Solids. 1971. V. 6. P. 307–331.
115. Bartenev G.M., Lomovskoj V.A., Lomovskaya

N.Yu. // High-molecular compounds Ser. B. 1993. V. 33. № 9. P. 46–54.

116. Lomovskoj V.A. // Fizika i khimiya stekla. 2000. V. 26. № 2. P. 161–176.

117. Gorshkov A.A., Lomovskoj V.A. // Materialy XVI Mezhdunar. simpoziuma «Dinamicheskie i

tekhnologicheskie problemy mekhaniki konstrukcij i sploshnykh sred» im. A.G. Gorshkova. M.: «Tipografiya «PARADIZ» 2010. V. 2 P. 75–83.

118. Makarov V.N., Balashov YU.S. // Physics and chemistry of glasses. 1980. V. 6. № 1. P. 74–80.