

**КОММЕНТАРИЙ К СТАТЬЕ Г.М. БАРТЕНЕВА
“РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ
ПО ДАННЫМ ДИНАМИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ, ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО КРИПА
И СПЕКТРА СКОРОСТЕЙ ПОЛЗУЧЕСТИ”**

© 2001 г. Ю. Я. Готлиб

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

1. Из теории релаксационных динамических процессов (а не инерционных, проявляющихся в ИК-колебательной спектроскопии) известно, что каждый пик в частотной зависимости фактора потерь (или соответствующей данному методу величины) имеет “дебаевскую” ширину, даже если процесс характеризуется одним временем релаксации τ , а не спектром, как это обычно бывает. Тогда формулу пика можно выразить как

$$G(\omega) \sim \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{1}{e^{\ln\omega\tau} + e^{-\ln\omega\tau}}$$

$G(\omega)$ убывает приблизительно в e раз по сравнению с G_{\max} (при $\omega\tau = 1$ или $\ln\omega\tau = 0$) при $\omega\tau \sim e$.

Ширина максимума может быть легко пересчитана и при анализе температурной зависимости, если известна эффективная энергия активации, т.е. если $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right)$. В этом случае можно оценить и допустимую минимальную ширину наблюдаемых пиков в шкале температур (см. рис. 1–3 в обсуждаемой работе). Если окажется, что пики (например, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ на рис. 1 или $\beta_{\text{CH}_2}, \gamma_1, \mu_H, \gamma_2$ на рис. 2 и т.д.), наблюдавшиеся на опыте, уже дебаевских, то встает вопрос об их релаксационной природе. Однако процессов иной природы в этой области частот трудно ожидать. Конечно, на температурных кривых могут быть особенности нерелаксационного происхождения, но ведь в данной работе рассматриваются именно релаксационные переходы.

2. При интерпретации столь “волнистых” экспериментальных кривых встает вопрос о точности и ошибках эксперимента для физических величин, отложенных по оси ординат. Было бы хоро-

шо указать точность эксперимента и отложить ее на графиках (и сравнить с наблюдаемыми величинами).

3. Если будет показано, что ширина пиков и точность эксперимента подтверждают предположение, что наблюдаемые пики отвечают отдельным релаксационным процессам, то будет естественно искать дополнительные подтверждения предлагаемой идентификации отдельных пиков (или их “отнесение” на языке спектроскопистов).

Возможны два пути такого подтверждения. Первый связан с компьютерным моделированием (например, методом молекулярной динамики с известными потенциалами межмолекулярных взаимодействий) динамики ПММА. Этот путь весьма непрост, требует больших затрат машинного времени, зависит от выбора потенциалов взаимодействий (особенно при расчете времени кооперативных движений, α -процесса и т.д.).

Вероятно, более эффективным был бы эмпирический путь сопоставления различных полимерных систем, изученных в литературе, в которых были бы выделены или, наоборот, отсутствовали те группы, которым автор приписывает параметры различных релаксационных процессов.

4. Качественное сходство температурных зависимостей, полученных по данным механической спектроскопии (рис. 1 и 2) и термостимулированного крипа (рис. 3), представляет интерес (хотя эти результаты уже были приведены давно). Следует отметить, что изменение скорости нагревания может изменить форму кривых и их сходство с кривыми механической спектроскопии.

5. В связи с интерпретацией и отнесением пиков (табл. 1 и 2) возникает определенное сомнение в обоснованности предлагаемой столь сильной ло-

кализации движений в малых объемах отдельных групп (табл. 1), даже в стеклообразном состоянии.

Такая локализация движений была бы естественна в ИК-спектроскопии. Движения, проявляющиеся в механической спектроскопии, более протяженны.

Это отнесение должно быть подтверждено (см. п. 3) сопоставлением разных полимерных систем, где выделены или исключены соответствующие группы.

Не вполне ясно физически обоснованы и поняты механизмы, приписываемые диполь-дипольным (π_3 , π'_3) и микрообъемным узлам молекулярной сетки (λ_1 , λ_2 , λ_3) (табл. 2). В то же время нельзя отрицать возможность проявления процессов более крупномасштабных, чем α -процесс, в которых проявлялись бы более крупномасштабные движения, чем движения сегмента (или малой группы сегментов).

Таким образом, многообразие переходов (14 переходов в ПММА), предлагаемое в работе, требует, как нам представляется, дальнейшего подтверждения и осмысливания.