

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

© 2001 г. А. Л. Коварский

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4*

Статья Г.М. Бартенева посвящена сопоставлению релаксационных спектров ПММА, полученных методами динамической механической спектроскопии, термостимулированного крипа и по данным скоростей ползучести. Поставленная задача сводится к приведению максимумов релаксационных пиков в соответствие с частотой указанных методов с использованием уравнения Аррениуса. Результаты этого анализа позволили автору сделать вывод о том, что в спектрах, полученных нединамическими методами, проявляются те же релаксационные процессы, что и при использовании динамических методов. Если не вдаваться в споры о количестве максимумов (по данным автора, в ПММА их четырнадцать, по другим данным – меньше), то можно признать полученный вывод вполне понятным и естественным, поскольку в основе релаксационных процессов лежит подвижность кинетических единиц, набор которых не зависит от метода исследования. Автор, однако, идет дальше и идентифицирует все полученные им максимумы с конкретными структурными фрагментами цепи ПММА, настаивая на “однозначности” этой идентификации. При этом неизбежно затрагивается вопрос о природе максимумов в релаксационных спектрах. Развитие представлений в данной области продолжается не один десяток лет и неизменно сопровождается столкновением аргументов и мнений. Сейчас совершенно ясно, что форма спектра и число максимумов связаны не только с химической структурой цепи, но и с другими факторами, например с наличием структурных дефектов, низкомолекулярных примесей, надмолекулярной упаковкой,

характером распределения напряжений. Вследствие этого релаксаторы одного типа, находящиеся в различном окружении, могут давать не один максимум в спектре. Важным вопросом, который совершенно обойден автором, является интерпретация так называемых α - и β -пиков, интенсивно обсуждавшаяся в литературе. Дело в том, что независимо от общего количества максимумов в релаксационном спектре, два из них можно обнаружить практически во всех стеклюющих системах, как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных. Более узкий и интенсивный α -максимум наблюдается в области температуры стеклования, менее интенсивный и более пологий β -максимум – на несколько десятков градусов ниже. α -Пик четко виден в спектрах, полученных автором, но и β -пик также нетрудно узнать в этих спектрах. На рис. 1 он просматривается в интервале температур $-80\dots+80^\circ\text{C}$ (максимум около 0°C), а на рис. 2 – при температурах $10\dots120^\circ\text{C}$ (максимум около 80°C). Этот пик обозначен автором как γ , и отнесен к движению боковой эфирной группы в ПММА. Однако убедительно показано, что α - и β -максимумы обусловлены движением одной и той же кинетической единицы, а между температурами их максимумов в различных системах имеется четкая корреляция. Эти пики наблюдаются и в спектрах низкомолекулярных стекол, содержащих только один тип релаксаторов, а также в случае низкомолекулярных частиц, введенных в полимерную матрицу. Было установлено также, что в полимерах указанные максимумы вызваны движением сегментов макроцепи. Единое мнение по поводу причин появления этих двух

максимумов отсутствует, однако имеются веские аргументы в пользу гипотезы о разных модах движения одного и того же релаксатора. Следует заметить также, что максимумы при температурах выше температуры стеклования, многие исследователи связывают не с релаксацией узлов полимерной сетки, а с переходами жидкость—жидкость (*LL*-переходы), обусловленными, по их

мнению, изменениями порядка или конформаций макромолекул.

Приведенные выше сведения показывают, насколько сложна задача строгого определения природы максимумов в релаксационных спектрах макромолекулярных систем, которую в настоящее время уже никак нельзя свести только к анализу химической структуры цепи.