

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

© 2001 г. Г. М. Бартенев

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

В первом комментарии указываются возможные пути интерпретации спектров внутреннего трения и соответствующих пиков механических потерь на спектрах полимеров. По высказанным рекомендациям автор статьи возражений не имеет. Однако требуются некоторые пояснения по содержанию статьи.

В статье используются результаты наших исследований релаксационных переходов в ПММА [1–3] методами динамической механической спектроскопии. В основной работе [1] показано, что ПММА характеризуется большим числом переходов. Выяснена их возможная природа. В публикуемой статье не ставилась задача исследовать природу релаксационных переходов в ПММА. Цель статьи – показать, что множественность релаксационных переходов в ПММА не является случайным явлением, а подтверждается другими (нединамическими) методами, к которым относятся методы термостимулированного крипа и спектра скоростей ползучести. Кроме того, важно было показать методами релаксационной спектрометрии, что температуры соответствующих релаксационных пиков, наблюдавшихся разными методами, совпадают при эквивалентных частотах.

Отметим, что в работе [1] для выяснения природы релаксационных пиков применен анализ спектров внутреннего трения при различных частотах ν в широком диапазоне – от 10^{-3} до 10^4 Гц. В этом случае высока надежность выявления даже слабых пиков, что проверялось неоднократным их воспроизведением при различных частотах. Релаксационная природа пиков соответствовала частотным зависимостям температур перехода на частотно-температурной диаграмме $\lg \nu - 1/T$. При анализе учитывались численные значения

предэкспоненциальных коэффициентов B , в уравнении Аррениуса и химическая структура полимера. Несомненно, что отдельные релаксационные переходы требуют дальнейших уточнений их молекулярных механизмов. Вместе с тем нельзя не отметить, что в настоящее время нам не известны публикации с большей информацией о релаксационных свойствах ПММА, чем наши работы [1–3].

Во втором комментарии высказан ряд критических замечаний.

1. Автор комментария пишет, что форма спектра и число пиков связаны не только с химической структурой цепи, но и с другими структурными факторами ... вследствие чего релаксаторы одного типа, находящиеся в различном окружении, могут давать не один пик в спектре.

Это по существу правильное замечание не имеет прямого отношения к публикуемой статье, так как соответствующая проблема давно решена нами в серии прежних работ, опубликованных в этом же журнале [4–9]. Здесь на примере линейных аморфно-кристаллических полимеров показано, что каждый тип релаксатора составляет свою подсистему, которая расщепляется на ряд субподсистем (термин введен нами). При этом каждой субподсистеме соответствует свой релаксационный переход или пик в спектре.

Так, в ПЭ [4, 5], ПП [6], ПЭО [7, 8] и капроне [9] подсистемой релаксаторов служит совокупность групп CH_2 в цепях с вращательными степенями свободы. Другой подсистемой релаксаторов служит подсистема сегментов. Эти релаксаторы распределяются в аморфно-кристаллическом полимере между кристаллической фазой, межфазным слоем и двумя аморфными фазами, находящимися во внутримолекулярной и межмолекулярной областях сферо-

литной структуры полимера. Соответственно на спектрах внутреннего трения наблюдается три α -пика (четвертый пик отсутствует, так как сегментальная подвижность в кристаллической фазе не наблюдается) и четыре β_{CH_2} -пика, где три β_{CH_2} -перехода соответствуют трем α -переходам, а четвертый β_k -переход связан с подвижностью групп CH_2 в дефектах кристаллической фазы. Для ПЭ похожий спектр наблюдался в работе [10]. По данным [11] показано, что в практически 100% кристаллическом ПЭ, полученном кристаллизацией из раствора, все α -пики отсутствуют и наблюдаются только один очень слабый β_{CH_2} -пик и сильно выраженный β_k -пик. Сказанное иллюстрирует, что не только химическая, но и физическая структура полимера определяет характер релаксационного спектра.

2. Нельзя согласиться с замечанием комментатора о том, что автором статьи обойден вопрос об интерпретации так называемых α - и β -пиков, интенсивно обсуждаемых в литературе.

Не вдаваясь в спорные дискуссионные вопросы, отмечу, что эта тема не являлась предметом публикуемой статьи. Однако данный вопрос подробно рассмотрен нами в публикациях [1, 3, 12, 13].

3. Другим примером расщепления релаксационных переходов служат аморфные полимеры с боковыми полярными группами. В этих полимерах (ПАН, ПВХ, ПММА и т.д.) подсистема боковых полярных групп образует две субподсистемы [14–16]. Одна из них состоит из свободных боковых групп, которые участвуют во вращательных движениях, другая – из связанных между собой диполь-дипольными связями боковых групп соседних цепей, образующих физические узлы молекулярной сетки. Это приводит к двум типам молекулярной подвижности – вращательной (свободные боковые группы) и обусловленной распадом узлов сетки. После распада при соответствующей температуре перехода связанные боковые группы

переходят в подсистему свободных боковых групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карапашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.
2. Бартенев Г.М., Ломовской В.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 168.
3. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Бартенева А.Г., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1302.
4. Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М., Хитеева Д.М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2003.
5. Бартенев Г.М., Шут Н.И., Касперский А.В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 328.
6. Бартенев Г.М., Алигулиев Р.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
7. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 629.
8. Бартенев Г.М., Дакин В.И., Лазаренко М.В., Свентицкий Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1625.
9. Бартенев Г.М., Кобляков А.И., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 74.
10. Oakes W.G., Robinson D.W. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1954. P. 505.
11. Sinnott K.M. // J. Polym. Sci. B. 1965. V. 3. № 3. P. 945.
12. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 993.
13. Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1409.
14. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 633.
15. Бартенев Г.М., Ломовской В.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 168.
16. Бартенев Г.М., Синицына Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1893.