

шого разнообразия надмолекулярных структур в полимерах последние отличаются неоднородностью и неустойчивостью механических свойств. Разработка приемов регулирования надмолекулярной структуры может быть полезным методом создания высококачественных полимерных материалов, одним из которых является введение в полимер искусственных зародышей кристаллизации.

Е. Л. Виноградская в докладе «Связь между надмолекулярной структурой и физико-механическими свойствами некоторых полимеров» ознакомила с характером надмолекулярной структуры полиэтилена и поликарбоната и привела данные, иллюстрирующие взаимосвязь между физико-механическими свойствами изученных полимеров и характером надмолекулярных образований в них.

Доклад Л. А. Файтельсона и И. П. Бриедиса «Динамические характеристики высоконаполненных полимерных систем» был посвящен основам формования и уплотнения полимерных смесей под воздействием вибраций. Улучшение свойств полимерных смесей при таких процессах формования становится возможным, очевидно, в результате регулирования структуры этих систем.

В докладе Ю. С. Уржумцева и С. Л. Скалозуба «Акустическая усталость некоторых полимеров» было доложено о разработанной ими методике исследования акустических свойств полимеров в широком интервале амплитуд акустического смещения. Проведенные экспериментальные исследования показали возможность определения работоспособности полимерного материала при высокочастотном цикле нагружения.

В. А. Латишенко в докладе «Определение механических характеристик полимерных материалов без их разрушения» сообщил о наличии корреляции между прочностными свойствами полимеров и их деформационными, акустическими и диэлектрическими характеристиками. Проведенные экспериментальные исследования показали возможность установления (при наличии специальной электронно-акустической аппаратуры) четкой связи между прочностью и такими характеристиками, как скорость распространения звука, коэффициент затухания и рассеяния волн при разных частотах.

Работа конференции в целом содействовала укреплению взаимопонимания механиков и химиков в деле дальнейшего развития одной из важнейших областей науки о полимерах — механики полимеров, способствовала сближению физического и феноменологического подходов, прежде всего, к теории их прочности. Конференция специально подчеркнула необходимость дальнейшего расширения работ в области изучения взаимосвязи между характером надмолекулярных структур в полимерах и комплексом физико-механических свойств, задаваемых такими структурами.

В решениях конференции было высказано пожелание о систематическом проведении таких конференций через каждые два года.

Е. Л. Виноградская

УДК 002.704.31+678.01:5

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Интенсивное развитие в СССР в послевоенные годы физики твердого тела определило регулярное проведение Всесоюзных конференций по релаксационным явлениям в твердых телах: первая конференция состоялась в апреле 1958 г. в Москве в институте стали; вторая — в Харьковском государственном университете в октябре 1960 г.; третья — в октябре 1962 г. в г. Воронеже в Технологическом институте. На всех этих конференциях обсуждалось состояние вопроса по исследованию релаксационных явлений (крипа, релаксации напряжений, динамических свойств) металлов и сплавов.

С 25 по 30 октября 1965 г. в Воронежском политехническом институте проходила четвертая Всесоюзная конференция по релаксационным явлениям в твердых телах. Организационный комитет конференции (председатель — проф. В. С. Постников) в соответствии с решением третьей конференции расширить область исследования релаксационных явлений на полупроводники, керамику и полимеры включил в программу доклады, отражающие результаты исследования релаксационных явлений в неметаллических низко- и высокомолекулярных твердых телах.

Четвертая Всесоюзная конференция по релаксационным явлениям в твердых телах была открыта вступительным словом Министра высшего и среднего специального образования СССР, чл.-корр. АН СССР В. П. Елотина.

Большой интерес широкого круга исследователей к полимерам определил постановку на пленарном заседании конференции двух обзорных докладов, отражающих современное состояние исследования релаксационных явлений в полимерах.

В обзорном докладе В. С. Постникова были сформулированы цели и задачи проблемы исследования релаксационных явлений в твердых телах. Были рассмотре-

ны различные аспекты механической, электрической, магнитной и тепловой релаксаций, а также дана постановка задачи изучения некоторых перекрестных эффектов, например, механо-магнитных, термо-механических и др. Так как материал доклада излагался на основе феноменологической теории релаксационных явлений, он оказался полезным не только для специалистов по металлам и их сплавам, но и для специалистов в области высокомолекулярных соединений. Г. П. Михайлов выступил с докладом «Исследования молекулярной релаксации в полимерах диэлектрическим методом». Доклад Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева «Релаксационные явления в полимерах» был посвящен в основном механической релаксации. Кроме того, пленарный доклад Г. В. Скроцкого «Ядерная магнитная релаксация в твердых телах» отражал современное состояние теории магнитной релаксации неметаллических соединений.

Так как на конференцию было представлено около сорока докладов, посвященных изложению результатов теоретического и экспериментального изучения релаксационных явлений в полимерах, была создана отдельная секция «Релаксационные явления в высокомолекулярных соединениях». Доклады, посвященные теории и методам исследования релаксационных явлений в полимерах, были заслушаны на теоретической секции и на секции «Приборы, методика и техника эксперимента». В связи с тем, что в последнее время получают широкое развитие представления о полимерном состоянии неорганических стекол, ряд докладов, отражающих теоретические и экспериментальные результаты изучения механизмов внутреннего трения в неметаллических твердых телах, был близок по-существу соответствующим докладам по релаксационным явлениям в полимерах, хотя эти доклады заслушивались на секции, рассматривающей релаксационные свойства низкомолекулярных неметаллических твердых тел.

В докладе Г. В. Скроцкого было отмечено, что любое твердое тело представляет собой сложную систему, в которой можно выделить ряд важнейших подсистем (решетку, электрических квадрупольных моментов ядер, электронных спинов, магнитных моментов ядер и др.). Хотя указанные подсистемы взаимосвязаны, воздействие на твердое тело различных силовых полей (механического, электрического и магнитного) вызывает их раздельное проявление. Этим определяется эффективность изучения взаимосвязи между строением и физическими свойствами твердых тел инфразвуковыми, ультразвуковыми и диэлектрическими методами, а также методами ядерного квадрупольного и магнитного резонанса.

В докладе Г. П. Михайлова было показано, что изучение полимеров различного строения диэлектрическим методом свидетельствует о наличии у них двух типов релаксации. Первый тип релаксации — дипольно-эластическая релаксация — обусловлена сегментальным движением макромолекул и связана с преодолением межмолекулярных взаимодействий. Второй тип релаксации — дипольно-радикальная релаксация — обусловлен движением отдельных атомных группировок звена цепи и связан с внутримолекулярным взаимодействием.

В докладе Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева были рассмотрены механизмы процессов механической релаксации в аморфных и частично-кристаллических аморфных полимерах, пространственно-структурных полимерах, а также в смесях каучукоподобных и твердых полимеров. Сравнительное рассмотрение механизмов, проявляющихся в широком интервале температур, различных процессов механической, диэлектрической и магнитной релаксаций, а также сопоставление величины энергии активации соответствующих процессов свидетельствуют о их различии. Приведенные авторами данные показывают, что релаксационные явления в полимерах тесно связаны с процессами внешнего трения и вязкого течения, а также с их прочностными свойствами. Релаксационные свойства полимеров зависят не только от их молекулярного строения, но и от вида надмолекулярных образований. При этом изучение взаимосвязи между особенностями надмолекулярных структур и релаксационными свойствами полимеров наиболее перспективно в механических сильных полях.

Кроме указанных и других докладов, имеющих отношение к полимерному состоянию вещества, заслушанных на пленарном заседании конференции, ряд сообщений был сделан на секции по релаксационным явлениям в высокомолекулярных соединениях. Так, в сообщениях Г. П. Михайлова и Т. И. Борисовой (Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград) «Диэлектрические потери и поляризация полярных полимеров и сополимеров» отмечалось, что введение в полимерную цепь полярного полимера неполярных звеньев (сополимеризация) влияет на параметры дипольно-групповых потерь (времена релаксации, энергию активации и максимум тангенса угла диэлектрических потерь) различным образом, в зависимости от химического строения звеньев обоих компонентов.

В докладе Г. П. Михайлова, Л. В. Краснер и Л. Л. Бурштейн «Влияние строения мономерного звена на молекулярное движение и взаимодействие в стереорегулярных полимерах» показано, что изменение соотношений изо- и синдиотактических участков в цепи приводит к изменению закономерностей температурно-частотных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Отмечается, что сегментальная и групповая подвижность для изотактической структуры полимеров ряда полиметилметакрилата больше, чем для атактической или синдиотактической.

В докладе Г. П. Михайлова и В. А. Шевелева «Исследование молекулярной релаксации в полимерах гомологического ряда винилацетата импульсным методом ЯМР» отмечалось, что изучение спин-решеточной релаксации в стеклообразном состоянии полимеров позволило выявить подвижность конечного участка боковой цепи, которая при использовании других методов не наблюдалась. Замещение концевой метильной группы на равный ей по объему атом хлора приводит к увеличению времени релаксации, хотя стерические препятствия сохраняются прежними. По мнению авторов, взаимодействие различных диполей в боковой цепи приводит к тому, что вся она представляет единую кинетическую единицу (этим объясняется хорошая корреляция данных диэлектрических измерений и ЯМР для низкотемпературной релаксации).

П. Ф. Беселовским (Политехнический институт им. М. И. Калинина, Ленинград), сделавшим доклад на тему «Релаксационные диэлектрические процессы в аморфных высокомолекулярных соединениях и их связь со структурой полимерного вещества», было показано, что диэлектрический метод может быть чувствительным к изменению надмолекулярных образований. Изучение диэлектрических релаксационных свойств поливинилхлорида со структурой типа «пачек» и типа «расщущенных пачек» показало, что путем изменения структуры полимерного тела можно повысить диэлектрическую проницаемость и понизить диэлектрические потери полимеров в области дипольно-радикальной релаксации (без изменения их химического строения и состава)

В докладе С. Н. Колесова (Электротехнический институт связи, Ташкент) «Влияние пластификации и молекулярного веса полистирола на его кажущуюся энергию активации и время релаксации» были сообщены результаты исследования влияния молекулярной и структурной пластификации на характер изменения температурно-частотных зависимостей диэлектрических величин. Оказалось, что при молекулярной пластификации наивероятнейшее время дипольно-эластической релаксации полистирола возрастает, а температура стеклования уменьшается пропорционально количеству вводимого пластификатора. При структурной пластификации аналогичные изменения времени релаксации и температуры стеклования имеют место лишь сведением первых небольших порций пластификатора.

В докладе Ю. В. Зеленева и Г. М. Бартенева (Московский педагогический институт) «Процессы молекулярной релаксации в каучукоподобных сеточных полимерах» было сообщено о наличии у пространственно-структурированных каучуков в широком интервале температур трех областей механической релаксации. При измерениях в электрических полях и методом ЯМР у каучукоподобных полимеров обнаруживается лишь две области релаксации. Характер изменения молекулярной подвижности в каучукоподобных сеточных полимерах при низких температурах в зависимости от вида и густоты сетки, а также термической предыстории образцов свидетельствуют о существовании у них молекулярной упорядоченности.

В докладе В. И. Глазкова, Ю. В. Зеленева и Г. М. Бартенева «Исследование полимеров методом спин-решеточной релаксации, диэлектрических и механических потерь» освещены результаты изучения механической, диэлектрической и магнитной релаксации жесткоцепных полимеров (целлюлозы, амилозы) в широком интервале температур.

Доклад Н. М. Лялиной, Н. Н. Лежнева, Ю. В. Зеленева и Г. М. Бартенева (НИИ шинной промышленности и Московский государственный педагогический институт) «Об особенностях процессов релаксации напряжения в наполненных вулканизатах каучукоподобных полимеров» был посвящен изложению результатов исследования влияния природы поверхности различных модифицированных саж на процессы релаксации напряжения наполненных вулканизатов на основе бутадиенстирольного каучука. Показано, что введение в полимер сажи слаживает релаксационный спектр в области больших времен, что характер спектров времен релаксации зависит от распределения дифференциальных теплот адсорбции модельного углеводорода бутена-1 на поверхности сажи.

В докладе И. П. Бородина и Ю. В. Зеленева «Исследование динамических свойств полимеров при повышенных температурах» были изложены результаты изучения температурных зависимостей динамических характеристик аморфных и кристаллических термопластов и термореактивных фенол-формальдегидных полимеров методом «сэндвича» в режиме вынужденных резонансных колебаний.

А. Я. Самойлова (Электротехнический институт, Новосибирск) в докладе «Температурная зависимость внутреннего трения во фторопласте-4» изложила результаты изучения изменения механических потерь в широком интервале температур для фторопласта-4, подвергшегося предварительно различной термической обработке. На температурных зависимостях фактора механических потерь были обнаружены два максимума, высота которых зависит от термической предыстории образцов и изменяется с частотой.

В докладах В. П. Петросяна и Ш. Т. Егуртджяна (Ереванский государственный университет) «Исследование молекулярной подвижности в полихлоропреновом каучуке» и «Исследование каучукоподобного состояния вещества методом диэлектрических потерь» были освещены результаты изучения молекулярной подвижности в каучукоподобном полихлоризопрене и гидрохлориде натурального каучука. Химический состав обоих полимеров был одинаков, но в гидрохлориде натурального каучука отсутствовали двойные связи, которые могут влиять на жесткость молекулярных цепей.

Показано, что молекулярная подвижность в области дипольно-эластической релаксации определяется тепловыми перебросами диполей в малых объемах. Кристаллизация каучуков приводит к уменьшению максимума потерь дипольно-эластической релаксации за счет выключения части диполей из релаксационного процесса установления поляризации в переменном электрическом поле.

В докладе В. П. Володина, С. П. Кабина и Е. В. Кувшинского (Политехнический институт им. М. И. Калинина, Ленинград) «Применимость метода редуцированных переменных к температурно-частотным зависимостям динамических механических характеристик наполненных резин» были изложены результаты изучения динамических свойств неполненных и наполненных резин на основе натрийбутадиенового и бутадиенитрильного каучуков. Установлена возможность применения метода редуцированных переменных для обработки результатов экспериментального исследования температурно-частотных зависимостей механических характеристик резин.

Доклад С. П. Кабина, И. И. Резанова и Е. В. Кувшинского «Изучение механических характеристик полихлоропрена в широком интервале частот и температур» был посвящен изложению результатов изучения динамических свойств кристаллизующегося каучука в широком диапазоне частот и температур. Основная низкотемпературная область дисперсии наблюдалась авторами в интервале температур от -10 до $+10^\circ$. При температурах же от 10 до 40° и частотах порядка 1 Гц была обнаружена новая высокотемпературная область дисперсии.

В докладе Ю. А. Андупова, В. П. Володина и Е. В. Кувшинского «Влияние скорости деформирования и температуры на диаграммы растяжения кристаллических полимеров» излагались результаты исследования процессов деформации полистиrola низкой и высокой плотности. Показано, что ход кривых напряжение — деформация для аморфнокристаллических полимеров может быть объяснен с помощью представлений о релаксационном механизме деформирования их при растяжении.

Доклад Л. В. Баева и Н. И. Малинина (Институт механики Московского государственного университета) «Исследование ползучести полиметилметакрилата при совместном действии растяжения и кручения» был посвящен описанию исследования крипа трубчатых образцов технического органического стекла при различных видах деформации. Отмечалось, что в случае постоянной интенсивности напряжений кривые ползучести при кручении в координатах, интенсивность деформаций ползучести — время, располагаются между соответствующими кривыми при растяжении и сжатии. Величина тензорно-нелинейного члена в соотношении между напряжениями и деформациями мала по сравнению с линейными членами.

В докладе В. В. Лакизы (Технологический институт, Воронеж) «К вопросу выбора величин допускаемых напряжений деталей из пластмасс» была отмечена необходимость учета критического уровня напряжений и деформаций, ниже которого релаксационные процессы идут замедленно при сохранении достаточно высокого уровня рабочих напряжений. Для полистирола, полистиrolена и фторопласта-4 было показано, что релаксационные процессы могут привести к падению рабочих напряжений до нуля за сравнительно короткий промежуток времени, если превышен указанный уровень напряжения.

Во время работы секции были заслушаны также два теоретических доклада: «Макроскопическая модель линейных полимеров» (А. П. Молотков, Ю. В. Зеленев и Г. М. Бартенев) и «О распространении звука в кристаллических полимерах» (И. И. Перепечко — НИИ пластмасс, Москва). В первом докладе было дано обоснование механической модели линейных полимеров, учитывающей особенности их строения и поведения в процессе деформирования для различных физических состояний. Во втором докладе, исходя из наличия связи между скоростью распространения звука и плотностью полимера на основании обобщенных моделей Максвелла и Цельвина, были получены соотношения, с помощью которых можно производить оценку степени кристалличности, зная величину скорости распространения звука в полимере.

В докладе И. И. Перепечко и Л. А. Бодровой «Изучение температурной зависимости внутреннего трения кристаллических полимеров» были изложены результаты экспериментального исследования температурных зависимостей механических потерь кристаллических полимеров (полистиrolена низкого давления и политетрафторетиlena). Отмечалось наличие совпадений для исследованных полимеров значений температур максимумов механических потерь и резких изменений скорости распространения звука.

Три доклада были посвящены изложению результатов исследования релаксационных свойств полимерных волокон: 1) «Исследование релаксационных процессов в полиамидных волокнах методом изотермического нагрева» (М. П. Носов, З. П. Моряковская — Киевский филиал ВНИИ искусственного волокна), 2) «К вопросу о связи скорости звука с ориентацией цепных молекул в анизотропных полимерных системах» (С. Г. Осинин, М. Н. Носов) и 3) «Изучение кинетики деформации кордного волокна» (В. А. Берестнев — НИИ шинной промышленности, Москва). В первом докладе были освещены результаты исследования влияния структуры капронового волокна на кривые изотермического нагрева. Авторы дали интерпретацию низкому и высокотемпературному максимумам, проявляющимся на кривых изотермического нагрева. Во втором докладе был изложен метод расчета скорости звука в изотропных образцах волокнистых материалов, а также проведено сравнительное рассмотрение

теоретических (на модели скрученной нити, состоящей из большого числа моноволокон) и экспериментальных данных, подтвердившее справедливость уравнения Мозли. В третьем докладе было показано, что снятие при постоянной нагрузке кривые рас-tяжения волокна хорошо интерполируются суммой двух экспонент. Полученные в ре-zультате обработки экспериментальных зависимостей данные позволяют прогнозиро-vать свойства волокна при различных условиях деформирования.

Из докладов, посвященных методам исследования релаксационных свойств полимеров, заслушанных на секции «Приборы, методика и техника эксперимента», заслу-живают быть отмеченными следующие: 1) «Установка для исследования динамиче-sких свойств полимеров» (С. К. Абрамов, В. И. Викторов, Ю. В. Ефремушкин и Е. В. Полтораус — Институт инженеров железнодорожного транспорта, Ростов-на-Дону), 2) «О методе определения динамических характеристик полимеров в широ-kом температурно-частотном диапазоне» (А. Б. Айвазов и Ю. В. Зеленев), 3) «Акустическое устройство для исследования стеклообразного состояния полимеров» (В. С. Постников, В. М. Лубэ, В. С. Павлов и А. М. Донец — Политехнический инсти-tут, Государственный педагогический институт, Воронеж) и 4) «Прибор для измере-nия скорости релаксации напряжения при сжатии образцов из пластмасс» (В. А. Лакиза).

В первом докладе сообщалось об установке, позволяющей исследовать изменение логарифмического декремента затухания и модуля упругости конструкционных пластмасс в зависимости от величины деформации, частоты и температуры в усло-vиях изгибных и крутильных колебаний. Для ускорения измерений методом свободных затухающих колебаний, а также для подсчета числа циклов до разрушения при испытаниях на усталость, установка снабжена двумя пересчетными устройствами.

Во втором докладе было сообщено об установке, предназначенней для измере-nия основных динамических характеристик полимеров (модуля Юнга, модуля сдвига и тангенса угла механических потерь) в широком диапазоне частот (10^{-5} — 50 гц) и температур (-180 , 200°), работающей в режиме вынужденных нерезонансных коле-bаний.

Третий доклад был посвящен описанию прибора на полупроводниковых триодах (датчиковая система его выполнена на магнитоффркционном феррите), изменение акустического импеданса в котором фиксируется специальным индикаторным устройством.

В четвертом докладе было сообщено о приборе, позволяющем производить полу-автоматическую запись изменения модулей упругости и коэффициента Пуассона во времени для образцов пластмасс, находящихся в агрессивных средах.

На заключительном пленарном заседании было оглашено решение конференции, в котором отмечалась возросшая эффективность исследований релаксационных яв-лений в разнообразных твердых телах.

Очередную Пятую всесоюзную конференцию по релаксационным явлениям в твер-дых телах было решено провести в Москве в 1968 г.

Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев