

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1968

ХРОНИКА

УДК 002.704.31:678.01:53

ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО РЕЛАКСАЦИОННЫМ ЯВЛЕНИЯМ В ПОЛИМЕРАХ

20—23 декабря 1967 г. в Московском государственном педагогическом институте им. В. И. Ленина проходило Всесоюзное совещание по релаксационным явлениям в полимерах. Было проведено 2 пленарных и 8 секционных заседаний, на которых заслушано и обсуждено 90 докладов, представленных различными научными организациями страны.

На пленарных заседаниях было заслушано 8 докладов. В докладе Г. М. Бартенева (МГПИ, Москва) «О развитии исследований релаксационных явлений в полимерах в СССР» отмечалось, что первые экспериментальные и теоретические исследования процессов релаксации полимеров выполнены в начале 30-х гг. в Ленинграде (П. П. Кобеко, А. П. Александров с сотр.). Важное значение имели работы В. А. Каргина, Г. Л. Слонимского с сотр., выполненные в конце 30-х и начале 40-х гг. в Москве. Из работ последних лет существенные результаты получены по исследованию диэлектрических релаксационных свойств полимеров, изучению роли надмолекулярных структур, исследованию релаксационных явлений в полимерных композициях, а также недавно обнаруженное ускорение протекания релаксационных процессов под действием радиационных облучений.

Доклад Г. Л. Слонимского (ИНЭОС АН СССР, Москва) «Некоторые вопросы механических релаксационных процессов в полимерах в статических полях» был посвящен критическому анализу математических методов описания явлений механической релаксации. Отмечено, что правильный подбор ядер в интегральном уравнении Больцмана и констант в уравнении Колпрауша дает возможность успешного применения их для теоретического описания процессов механической релаксации в условиях действия постоянных механических полей (криц, релаксация напряжения). Докладчик отметил перспективность использования функций распределения времени релаксации и запаздывания (спектров) для анализа особенностей релаксационных явлений в полимерах, указав при этом на необходимость установления их физического смысла.

Доклад С. Я. Френкеля (ИВС АН СССР, Ленинград) «Влияние надмолекулярных структур на релаксационные свойства полимеров» был посвящен рассмотрению особенностей структурной организации полимеров, методов изучения надмолекулярных образований и их влияния на важнейшие механические свойства полимерных систем. Докладчик отметил, что на современном этапе развития науки для достижения успеха необходимо сочетание косвенных методов изучения роли надмолекулярных структур в формировании макроскопических физических свойств полимеров с прямыми методами их наблюдения и регистрации. По мнению докладчика, наиболее перспективным для решения последней задачи является применение статических и динамических реодиофрактометров.

В докладе Ю. В. Зеленева (МГПИ, Москва) «Сравнительное исследование релаксационных явлений в полимерах различными физическими методами» были рассмотрены возможности изучения взаимосвязи между строением полимеров (на молекуларном и надмолекуларном уровнях) и их физическими свойствами в широких температурно-временных диапазонах. Обсуждались возможности динамического механического и диэлектрического методов, а также методов ядерного магнитного резонанса и радиотермолюминесценции. Рассматривались способы сравнения результатов изучения релаксационных процессов в полимерах физическими методами, основанные на подсчете величин энергии активации, наивероятнейших времен релаксации и анализе корреляционных диаграмм.

Доклад А. В. Сидоровича (ИВС АН СССР, Ленинград) «Исследование релаксационных явлений в полимерах теплофизическими методами» был посвящен рассмотрению возможностей дилатометрического и термомеханического методов, а также методов измерения теплоемкости и дифференциального термического анализа. Автором обсуждались результаты изучения теплофизических свойств полимеров различного

строения в широком интервале температур при различных скоростях изменения температуры.

В докладе Г. П. Михайлова и Т. И. Борисовой (ИВС АН СССР, Ленинград) «Релаксация дипольной поляризации в полимерах» отмечалось, что диэлектрический метод весьма чувствителен к химическому строению полимеров (стереорегуляристи, полярности), что в широком интервале температур он позволяет изучать групповой, сегментальный и специфический высокотемпературный процессы дипольной релаксации. Исследование дипольной релаксации в сополимерах полярного и неполярного компонентов позволило авторам сделать вывод о превалирующем влиянии стерического фактора по сравнению с взаимодействием диполей. Указывалось, что релаксация дипольной поляризации зависит от жесткости основных цепей, определяющей размеры кинетических сегментов.

В докладе Ю. Я. Готлиба (ИВС АН СССР, Ленинград) «Современное состояние развития теории релаксационных явлений в полимерах» рассматривались различные феноменологические и молекулярные модели полимеров. Отмечалось, что модель гауссовых субцепей при учете межцепных взаимодействий может быть использована для описания механических релаксационных свойств блочных полимеров. Рассматривалось построение динамической модели полимерной цепи, позволяющей описывать и крупномасштабные и мелкомасштабные движения, что дает в случае учета кинетической и термодинамической жесткости цепи удовлетворительное согласие с экспериментом. В заключение докладчиком были рассмотрены основные задачи и перспективы построения молекулярной релаксационной теории полимеров.

В докладе Г. В. Виноградова с сотр. (ИНХС АН СССР, Москва) «О корреляции динамических и статических механических характеристик полимерных систем» были рассмотрены математические соотношения, связывающие различные механические характеристики. Докладчиком обсуждалась применимость указанных соотношений для описания экспериментальных результатов исследования статических и динамических механических свойств полимеров различных классов. Были рассмотрены методы температурной, временной и концентрационной инвариантности и высказаны соображения о границах их применимости.

На заседаниях секции по теории релаксационных явлений в полимерах было заслушано и обсуждено 20 докладов. В двух докладах М. И. Розовского с сотр. (Горный институт, Днепропетровск) были рассмотрены задачи: о вязкоупругом поведении неограниченной плоскости, ослабленной круглым отверстием, при больших деформациях и физической нелинейности и о влиянии истории нагружения на свободные колебания упруго-наследственного осциллятора. На основании анализа решения интегрального уравнения для случая рационального порядка дробности ядра релаксации авторами сделаны выводы, что декремент и частота характеристической вибrogramмы не зависят от истории нагружения и что время нагружения или разгрузки с постоянной скоростью существенно и немонотонно влияет на амплитуду характеристической вибrogramмы.

Два доклада Л. А. Свергуненко с сотр. (Медицинский институт, Днепропетровск) отражали результаты теоретических исследований явлений механической и диэлектрической релаксации в полимерах методами неравновесной термодинамики и флуктуаций. Выбрав в качестве релаксационных параметров в кинетическом уравнении число дипольных сегментов определенной ориентации и степень упорядочения полимера, авторы получили выражения, связывающие модули упругости и диэлектрическую проницаемость полимеров. На основании рассмотрения флуктуаций плотности, параметров упорядочения, чисел дипольных элементов полимерной цепи определенной ориентации и локального электрического поля были выведены соотношения, связывающие их с величинами диэлектрических проницаемости и потерь, а также наивероятнейшими значениями времени релаксации соответствующих параметров.

В двух докладах С. И. Мешкова с соавт. (Политехнический институт, Воронеж) сообщалось о способе описания механических релаксационных свойств полимеров при помощи слабо сингулярных наследственных функций и о рассмотрении случайных возмущений колебательной системы, обладающей линейной вязкоупругостью. Авторами установлено наличие влияния слабой сингулярности ядер, приводящей к размытию и смещению релаксационного и ретардационного спектров. Весьма интересным является сделанный авторами вывод о том, что фон внутреннего трения (механических потерь), наблюдаемый при полной релаксации упругого модуля, определяется параметром сингулярности ядра. Авторами установлено, что средний квадрат смещения влияет на величины колебательных и диссипативных характеристик полимеров. При этом наибольший эффект гашения случайных колебаний происходит при совпадении резонансной частоты с частотой релаксации, а также когда резонансная частота исключается из спектра частот случайного воздействия.

Доклад Ю. Я. Готлиба (ИВС АН СССР, Ленинград) был посвящен анализу кинетических уравнений, полученных для средних проекций звеньев цепи на выделенное в пространстве направление внешнего поля. Зависимость параметров кинетических уравнений от термодинамической и кинетической жесткости цепи определяется марами ближнего порядка и динамической корреляции. Отмечалось, что величина наивероятнейшего времени релаксации, а также форма и ширина спектра определяются характером возмущения. Автором проводилось сопоставление релаксационных

свойств цепей с дискретными перегруппировками отдельных сегментов и цепей с контиуальным движением, исходя из кинетического уравнения для решеточной модели полимерной цепи.

В докладе В. В. Лаврентьева и К. К. Острайко (2-й медицинский институт, Москва) сообщалось о теоретическом исследовании релаксационных процессов, связанных с деформацией неровностей поверхности в тонком поверхностном слое полимеров при контактировании их с твердой подложкой. Для изучения механизма образования и разрушения молекулярного контакта использовалось кинетическое уравнение, содержащее частоту разрыва связей, зависимость которой от температуры имеет экспоненциальный характер.

Доклад В. П. Потросяна (Государственный университет, Ереван) был посвящен рассмотрению теории поляризации полимеров, в основе которой используется молекулярная модель, допускающая наличие у диполей упругой поляризации смещения. Уменьшение фактора корреляции, соответствующего дипольно-сегментальной поляризации, с повышением температуры (обычно ослабление межмолекулярного взаимодействия при высоких температурах сопровождается возрастанием фактора корреляции диполей) докладчик объяснял отсутствием определения вероятности возникновения данного процесса ориентационной поляризации. Предложенная автором методика расчета позволяет оценить разность свободной энергии между связанным и активированным состояниями диполей, а также их числа при релаксационных кооперативных процессах поляризации.

В докладе А. П. Молоткова (МГПИ, Москва) обсуждалась возможность описания релаксационных явлений в линейных полимерах, находящихся в различных физических состояниях, с помощью механической модели, учитывающей особенности строения и макроскопического поведения полимеров.

В докладе Т. Н. Хазановича (ИХФ АН СССР, Москва) содержался вывод уравнений линейной вязкоупругости статическим методом и анализ их обобщений для случая конечных деформаций эластомеров при ориентации сегментов, мало отличающейся от изотропного состояния. Исходя из предположения о конечности радиуса межмолекулярных сил, звенья макромолекул рассматривались в виде отдельных частиц, а химические связи между звеньями моделировались взаимодействием с потенциалом, равным деформации связи. При небольших деформациях высокоэластичных полимеров, когда деформационная ориентация мала, а средние межчастичные расстояния неизменны, пренебрегая зависимостью корреляционных функций от тензора деформаций, автором получены уравнения квазилинейной высокоэластичности, которые применены для описания процессов релаксации напряжения в спиных каучуках.

Доклад В. Ф. Попова и Л. С. Присса (НИИШП, Москва) был посвящен рассмотрению задачи об установлении равновесия в одномерной цепочке, состоящей из свободносочлененных звеньев и находящейся в вязкой среде (модифицированная модель Изинга). В явном виде получено выражение для автокорреляционной функции расстояния между концами свободной одномерной цепочки, находящейся в тепловом равновесии с окружающей средой при заданной температуре. Используя соотношения принципиальности Крамера-Кронига и флуктуационно-диссилипационную теорему, авторы получили выражение для комплексной динамической податливости цепочки, которое для случая большого числа звеньев совпадает с известным уравнением Зимма.

В докладе И. П. Бородина (МГПИ, Москва) рассматривалось применение методов неравновесной термодинамики для описания процессов ползучести, релаксации напряжения и динамических механических свойств полимеров. Докладчик использовал феноменологическое соотношение между потоком и обобщенной силой и рассмотрел особенности процесса отклика системы взаимодействующих кинетических единиц, характеризующейся величиной реакции на внешнее возмущение. Полученные автором соотношения удовлетворительно описывают механические релаксационные свойства блочных полимеров.

Доклад В. И. Меламеда и Г. Б. Германовой (ВНИИСК, Ленинград) был посвящен рассмотрению условий применимости принципа температурно-временной суперпозиции для описания прочностных свойств резин. Авторы представляли экспериментальные данные двумя обобщенными кривыми зависимости логарифма условной прочности и разрывного удлинения от приведенной скорости деформации при температуре стеклования вулканизата. Из совпадения обобщенных кривых для вулканизатов разных каучуков авторы сделали вывод о механической эквивалентности разных резин, все отличия свойств которых сводятся к повышению температуры стеклования при увеличении содержания полярных групп.

В докладе В. Н. Чалидзе (НИИПМ, Москва) рассматривался процесс распространения ударной волны стержня из кристаллического полимера. Пренебрегая изменением удельного объема, докладчик на основе использования законов постоянства потоков массы, импульса и энергии получил соотношения (аналогичные газодинамическим), из которых следовало, что при растяжении полимерного стержня процесс шейкообразования идет с понижением энтропии и сопровождается фазовым переходом.

Несколько докладов было заслушано на секции по исследованию релаксационных свойств каучуков и резин. В двух докладах, представлен-

ных ВНИИСК (Ленинград) и прочитанных В. П. Володиным и Е. А. Сидорович, авторы рассмотрели роль физических и химических узлов в формировании релаксационных свойств эластомеров и влияние молекулярного веса каучуков на температурную зависимость динамических механических свойств их вулканизатов. Производя измерения эластичности по отсоку на оригинальном маятниковом эластометре Кувшинского-Сидоровича в широком интервале температур, авторы получили в области механического стеклования характерные минимумы, положения которых зависят от полярности полимеров (числа физических узлов) и практически не зависят от их молекулярного веса. В то же время при повышенных температурах эластичность вулканизатов существенно зависит от молекулярного веса каучуков.

Доклад Н. М. Лялиной, Н. Н. Лежнева и др. (НИИШП, Москва) был посвящен обсуждению результатов исследования влияния структуры поверхности саж на релаксационные свойства наполненных вулканизатов каучукоподобных полимеров. Отмечалось, что сажевые структуры зависят от строения углоловодорода, условий его разложения и природы поверхности, на которой происходит разложение. По данным релаксации напряжения и динамических механических измерений авторы рассчитали по формулам второго приближения Шварцля-Ставермана релаксационные спектры, вид которых зависит от структуры поверхности, образуемой различными сажами.

В докладе В. П. Петросяна и Ш. Т. Егуртджяна (Государственный университет, Ереван) сообщалось о результатах исследования релаксационных свойств галогенсодержащих каучуков диэлектрическим методом. Авторы определяли температурные интервалы процесса вырождения дипольно-сегментальной поляризации полимеров хлоро-, бромо- и фторопренов в зависимости от полярности мономерного звена, приходя к выводу, что указанные каучуки могут находиться в стеклообразном, эластическом и высокоэластическом (реализующемся в температурном интервале выше температуры вырождения дипольно-сегментальной поляризации и определяющемся действием внутримолекулярных сил) состояниях. Отмечалось, что увеличение межмолекулярного взаимодействия приводит к повышению температуры вырождения дипольно-сегментальной поляризации.

Доклад А. М. Кокшарова с соавт. (ОКБ кабельной промышленности, Мытищи) был посвящен рассмотрению результатов изучения релаксационных явлений в поли-диметилметилвинилсиликсановой резине методами диэлектрических потерь и ядерного магнитного резонанса в широком интервале температур. Для кинетических переходов, связанных с молекулярным движением в аморфных областях полимера авторы получили значение энергии активации процессов диэлектрической и ядерной магнитной релаксации, соответственно, равными $8 \pm 1,2$ ккал/моль и $6 \pm 1,2$ ккал/моль. По мнению авторов, эти переходы обусловлены изменением сегментальной подвижности, при этом небольшие значения энергии активации процесса диэлектрической релаксации объясняются исключительно высокой гибкостью макромолекул и слабым межмолекулярным взаимодействием поликарбосиликоновых каучуков.

Заседания третьей секции были посвящены обсуждению докладов по релаксационным явлениям в твердых (стеклообразных) аморфных полимерах. Доклад В. Ф. Бабича, Ю. С. Липатова и А. В. Вильчинской (ИХВС АН УССР, Киев) был посвящен анализу результатов изучения механических свойств тонких полимерных пленок и покрытий. Так как на поверхности полимерного покрытия не реализуются конформации макромолекул, имеющие место в объеме полимера, уменьшение возможности перестройки сегментов цепных молекул позволило авторам установить наличие увеличения жесткости поверхностных слоев и сдвига релаксационного спектра в сторону больших времен. Исследование полиуретанов, нитрата целлюлозы и полиметилметакрилата показало, что значение модуля упругости увеличивается с уменьшением толщины пленки, а максимум тангенса угла механических потерь сдвигается при этом в сторону высоких температур. Сравнение результатов, полученных для свободных пленок и полимерных покрытий на алюминиевой подложке, показало, что в последнем случае наблюдается сдвиг максимума механических потерь в сторону высоких температур.

В докладе Л. В. Краснер и Г. П. Михайлова (ИВС АН СССР, Ленинград) сообщалось о результатах изучения влияния одноосной вытяжки на процессы диэлектрической релаксации в аморфных и кристаллических полимерах. Исследование показало, что как в аморфных, так и в кристаллических полимерах при их растяжении имеет место возрастание заторможенности дипольно-сегментальных движений. Дополнительные рентгенографические измерения показали, что это обусловлено приводящей к кристаллизации глубокой ориентацией в аморфных частях, а не ориентацией кристаллитов. С увеличением вытяжки наблюдалось возрастание наивероятнейшего времени релаксации и энергии активации и для аморфных и кристаллических полимеров. В то же время при одинаковых степенях растяжения в кристаллических полимерах повышение энергии активации и плотности выше, чем в аморфных.

Доклад Б. И. Сажина, Т. П. Орловой и А. М. Лобанова (НИИПП, Ленинград) был посвящен обсуждению данных исследования молекулярной релаксации в стеклообразных полимерах на основе стирола диэлектрическим методом в частотном диапазоне от 57 до $5 \cdot 10^8$ Гц и интервале температур от -180 до 80° . Авторы установили, что в изученных полимерах наблюдаются два вида потерь: слабозависящих от частоты и температуры флуктуационных потерь и обусловленных сорбированной водой

дипольных потерь. Было показано, что значение флюктуационных потерь зависит от величины дипольного момента полярного компонента (акрилонитрила, α -метилстирола) и от концентрации полярных групп в составе сополимеров.

В докладе А. Г. Новикова (МГПИ, Москва) рассматривались данные сравнительного изучения крипа, релаксации напряжения и динамических механических свойств полиметилметакрилата при деформациях простого сжатия и сдвига. Было показано наличие существенного влияния объемного сжатия на механические сдвиговые характеристики, полученные из экспериментов при деформации простого сжатия. Докладчик отметил неправомерность учета влияния объемного сжатия при переходе от релаксационных характеристик простого сжатия к сдвигу путем смещения релаксационных спектров полиметилметакрилата в температурной области от 20 до 80°.

Доклад С. Б. Ратнера, М. Д. Френкеля и Ю. И. Брохина (НИИПМ, Москва) был посвящен описанию способа определения релаксационных констант из термомеханических кривых. Авторы исходили из предположения, что при температуре стеклования полимера время молекулярной релаксации можно считать близким времени проведения эксперимента. Используя соотношение для времени релаксации, предложенное Александровым и Гуравичем, авторы при разных напряжениях и временах действия силы определяли температуру размягчения и строили зависимости логарифма времени опыта от обратной температуры. При разных нагрузках эти зависимости изображаются веерообразным пучком прямых (сходящихся после экстраполяции в полюсе), по наклону которых определялась величина энергии активации процесса механического стеклования.

В. Е. Древаль и А. Я. Малкин (Государственный университет, Свердловск и ИНХС АН СССР, Москва) посвятили свой доклад анализу сопоставления динамических и статических механических свойств полимерных растворов. С учетом наименьшей ньютоновской вязкости ими установлена корреляция между зависимостью эффективной вязкости от скорости сдвига и частотной зависимостью динамической вязкости в широком диапазоне частот и скоростей сдвига. Сопоставив функции тиксотропии теории тиксотропной (нелинейной) вязкоупругости и релаксационного спектра теории линейной вязкоупругости, авторы установили между ними хорошее соответствие.

В докладе М. Л. Кемпнера с соавт. (Институт инженеров железнодорожного транспорта, Москва) содержалось рассмотрение результатов изучения процесса ползучести пенополистирола при его одноосном и всестороннем сжатии. Отмечалось, что существенными факторами, определяющими характер ползучести материала, являются его удельный вес и технология всепенивания. Авторы обнаружили наличие значительной объемной ползучести пенополистирола даже при малых значениях снимающих напряжений. В докладе была показана возможность применения экспоненциальных функций дробного порядка Работникова для аппроксимации кривых ползучести пенополистирола марки ПС-Б при одноосном и всестороннем сжатии.

Доклад М. Р. Зарипова и Г. М. Кадиевского (Физико-технический институт, Казань) был посвящен изложению результатов исследования сверхмедленных движений в поли-3,3-фторпропилметилсиликсане импульсным методом ядерного магнитного резонанса. Авторами изучалась температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации для образцов, имеющих вязкость 100—1000 пуз. Ими было обнаружено, что на указанной температурной зависимости проявляется три минимума. Высокотемпературный минимум, практически совпадающий для ядер водорода и фтора, обусловлен изменением сегментальной подвижности. Минимум, проявляющийся при температуре —196°, наблюдается только для протонов и связывается авторами с реориентацией метильных групп. Минимум, обнаруженный при температуре —130° для протонов, отвечает движению трифторметильной группы как единого целого. Обнаруженный в той же области температур на ядрах фтора более размытый максимум обусловлен сложным заторможенным движением CF_3 и пропильной группы. При этом заторможенность движения объясняется сильным взаимодействием полярных CF_3 -групп с диполями $\text{Si}-\text{O}$ соседней основной цепи. Рассчитанные авторами для движения сегментов боковых цепей и переориентации метильных групп значения энергии активации, соответственно, равны 7,15; 5; 0,5 и 0,82 ккал/моль.

Заседания секции по релаксационным явлениям в кристаллических полимерах были посвящены следующим докладам. Доклад Г. П. Михайлова, В. А. Шевелева и А. И. Артюхова (ИВС АН СССР, Ленинград) был посвящен рассмотрению результатов исследования молекулярной подвижности в целлюлозе и некоторых ее производных параллельно импульсным методом ядерного магнитного резонанса и диэлектрическим методом.

Обоими методами авторы обнаружили наличие в изученных полимерах релаксационного процесса, вызванного подвижностью группы $-\text{CH}_2\text{OH}$. В то же время в метилцеллюлозе и триацетатцеллюлозе методом спин-решеточной релаксации протонов ими наблюдалось проявление релаксационного процесса при температуре —190°, связанного с вращением метильных групп вокруг оси симметрии третьего порядка, которое диэлектрически неактивно.

В двух докладах Ю. А. Анцупова с соавт. (Политехнический институт, Ленинград) обсуждались, соответственно, данные исследования деформационных свойств полиолефинов в условиях нагружения с постоянной скоростью и результаты изучения природы изменения скорости звука в полиолефинах в процессе их непрерывного настяжения.

Доклад Ф. М. Смехова, И. З. Чернина и С. В. Якубовича (ГИПИЛП, Москва) был посвящен рассмотрению результатов изучения влияния состава эпоксидно-полиаминоамидных композиций на диэлектрическую релаксацию, деформационные и диффузионные свойства отверженных систем. Авторами установлено, что варьирование соотношения исходных полимеров приводит к изменению густоты сетки, меняя физические свойства композиций. При изменении состава исходной композиции (соотношения входящих в нее компонентов) значение температуры стеклования проходит через максимум, а величина модуля существенно изменяется. Исследования, проведенные авторами, показали, что варьирование состава исходной композиции приводит к изменению густоты спшивки, которое сопровождается коррелирующими изменениями диффузионных, деформационных механических и диэлектрических свойств отверженных систем.

В докладе В. Д. Бреховой (Политехнический институт, Курск) рассматривались особенности температурно-временных зависимостей коэффициента Пуассона кристаллических полимеров. Автором обнаружено совпадение по температурной шкале положения максимумов на кривых температурных зависимостей западывающих перечных и продольных деформаций. Исследование показало, что значения коэффициента Пуассона проходят через минимум в тех областях температур, где проявляются максимумы на кривых температурных зависимостей фактора механических потерь, вычисленного из данных статистических измерений. При этом оказалось, что увеличение времени наблюдения, при котором определялись значения коэффициента Пуассона, приводит к смещению соответствующих минимумов по температурной шкале.

Х. Б. Пачаджян и Ж. А. Тиврицян (ЦНИИ физ.-техн. лабор. АН АрмССР, Ереван) посвятили свой доклад обсуждению данных оценки энергии активации пьезоэлектрического эффекта в поливинилхлориде. Предварительно поляризованный образец с известным пьезомодулем выдерживался определенное время при заданной температуре, в течение которого происходит приводящая к уменьшению пьезомодуля частичная деполяризация. Затем после охлаждения образца до комнатной температуры снова измерялся пьезомодуль, что позволяло определить степень деполяризации. Подобные последовательные измерения, позволяющие изучать ход уменьшения пьезоэффекта и получить семейство экспоненциальных кривых, изображающих зависимость величины пьезомодуля от времени выдержки для разных температур, дают возможность определить степень деполяризации. Анализ этих кривых позволил авторам установить, что они состоят из двух участков. При малых временах выдержки значение энергии активации было получено равным 15 ккал/моль, а при больших временах выдержки (свыше одного часа) — 70 ккал/моль. Авторы сделали вывод, что в первом случае основную роль в разрушении пьезоэффекта играют диполи, а во втором — сегменты макромолекул.

Доклад В. М. Ланцова, А. И. Маклакова и Б. Ф. Теплова (Государственный университет, Казань) содержал изложение результатов изучения спин-решеточной релаксации в пластифицированном поливинилхлориде. Авторы обнаружили, что температурные зависимости времени спин-решеточной релаксации имеют минимум, который при определенных концентрациях пластификаторов (диоктилфталата, дигидрофталата, диоктилсебацинат) разделяется на два, что обусловливается проявлением двух механизмов со значительно отличающимися наивероятнейшими временами корреляции. Для описания этих процессов авторами введено два параметра, один из которых определяет взаимодействие полимера с пластификаторами, а другой характеризует эффективность соответствующих мягчителей.

В докладе Ю. А. Анцупова, В. П. Володина и Е. В. Кувшинского (Политехнический институт, Ленинград) обсуждались результаты проверки применимости принципа суперпозиции Больцмана для описания вязкоупругих свойств полиэтилена высокой и низкой плотности. Авторы установили, что на всех стадиях растяжения образцов полиэтилена имеют место как очень быстрые, так и очень медленные процессы релаксации напряжения. Сопоставление диаграмм растяжения и кривых релаксации напряжения образцов, растягивающихся в разное время, показало, что принцип суперпозиции реализуется для начальной стадии деформирования, когда удлинения не превышают 5%. Нарушение принципа суперпозиции Больцмана авторы связывают с изменением скоростей релаксационных процессов с растяжением образцов полиэтилена.

Доклад И. И. Перепечко, Л. А. Бодровой и Л. О. Буниной (НИИПМ, Москва) был посвящен рассмотрению результатов изучения молекулярной подвижности в полиформальдегиде. Авторы обнаружили, что в интервале температур -100 , $+170^\circ$ у полиформальдегида проявляется несколько областей релаксации, характеризующихся увеличением рассеяния энергии и существенным изменением скорости распространения звука. Было показано, что повышение степени кристалличности полиформальдегида существенно влияет на процессы релаксации в его аморфных областях.

В докладе П. К. Царева и Ю. С. Липатова (ИХВС АН УССР, Киев) обсуждались результаты изучения процессов механической релаксации в поверхностных слоях полимеров по характеру распространения ультразвуковых волн.

Доклад Е. Б. Файнштейн, Г. П. Михайлова и Л. А. Игонина (НИИПМ, Москва) был посвящен изучению влияния давления на процессы диэлектрической релаксации в аморфном и кристаллическом полиэтилентерефталате и в полиэтилентереизофталатах с разным содержанием изофтальевой кислоты. Авторы обнаружили, что максимумы дипольно-сегментальных диэлектрических потерь при наложении давления без изменения частоты сдвигаются в сторону высоких температур как для аморфного, так и для кристаллического полиэтилентерефталата и его сополимеров. Нелинейное возрастание температуры максимума с повышением давления объясняется тем, что имеет место изменение и свободного объема и гибкости полимерных цепей, а уширение максимума связывается с увеличением времени релаксации и изменением функции распределения времен дипольно-сегментальной релаксации. Сделан вывод о торможении процесса кристаллизации в исследованных полимерах при наложении давления.

В докладе М. А. Хинданова, Л. С. Слеткиной, В. И. Глазкова и Ю. В. Зеленева (МГПИ, Москва) содержалось обсуждение результатов исследования релаксационных явлений во фторсодержащих эфирах целлюлозы методом ядерного магнитного резонанса на протонах и ядрах фтора в интервале температур 80–300° К. Установлено, что введение ядер фтора в макромолекулы целлюлозы оказывается на характере молекулярного движения полимерной системы.

Доклад А. М. Арьева с сотр. (Машиностроительный институт, Луганск) был посвящен рассмотрению результатов изучения изменяемости структуры и электропроводности полиамидов при деформации одноосного растяжения со скоростью от 5 до 20 $\text{мм}/\text{мин}$ в температурном интервале 20–150°. Изучение структуры полиамидных образцов до и после деформации, проводившееся рентгенографическим и оптическим методами, позволило сделать вывод о влиянии деформации на надмолекулярную структуру закаленных полиамидов. Авторами были получены две эмпирические формулы, выражающие, соответственно, распределение плотности вдоль деформированного образца и зависимость электропроводности поликапролактама от деформации. Исследование характера зависимости изменения электропроводности от деформации, температуры и скорости вытяжки позволило установить существование корреляции между особенностями надмолекулярных структур и релаксационными процессами.

В докладе С. Т. Бугло и С. Б. Ратнера (НИИПМ, Москва) обсуждались результаты изучения зависимости гистерезисного разогрева пластмасс от режима циклического нагружения. Авторы пришли к выводу, что явление саморазогрева полимеров обусловливает существование двух стационарных тепловых режимов, разделенных областью температур, для которой стационарный тепловой режим невозможен. Для режима заданной амплитуды циклической деформации для стационарных тепловых режимов (низко- и высокотемпературного) возможны лишь условия интенсивного возрастания механических потерь при повышении температуры и сравнительно небольшого изменения динамического модуля упругости. Рассматривались также результаты изучения разогрева пластмасс при многократном ударном нагружении в условиях сжатия или изгиба образца, показавшего, что изменение динамического модуля практически не влияет на тепловыделение.

На секции «Релаксационные свойства сополимеров, смесей полимеров и полимеров с различной надмолекулярной структурой» в докладе П. И. Зубова, Л. А. Сухаревой и В. А. Боронкова (ИФХ АН СССР, Москва) рассматривались данные исследования влияния надмолекулярных структур на скорость релаксационных процессов в латексных покрытиях. Авторами было показано, что релаксационные процессы в данных покрытиях связаны с изменением их надмолекулярной структуры на различных стадиях формирования, а скорость протекания этих процессов зависит от морфологии, размеров, распределения и плотности упаковки структурных элементов. Установлено, что при деформировании латексных покрытий релаксационные процессы сопровождаются уменьшением внутренних напряжений и повышением теплопроводности, а предельные значения внутренних напряжений и теплофизических характеристик определяются надмолекулярными структурами сложного строения, состоящими из мелких структурных элементов и зависящих от химического состава макромолекул, молекулярного веса полимера и толщины покрытия. В плотно упакованных сферических элементах небольших размеров (порядка 100 Å) релаксационные процессы протекают весьма медленно. Увеличение размеров структурных элементов глобул в три раза и уменьшение их количества приводят к резкому возрастанию скорости протекания процессов релаксации. Авторы пришли к выводу, что быстрее всего релаксационные процессы протекают в латексных покрытиях с фибрillлярной структурой.

Доклад А. Б. Айзацова и Х. Г. Миндиярова (МГПИ, Москва) содержал анализ механизмов областей переходов в композициях совместимых и несовместимых полимеров. Для изучения релаксационных явлений в полимерных композициях авторы использовали методы ядерного магнитного резонанса и механических потерь. Анализ температурных зависимостей коэффициента механических потерь и спектров ядерного магнитного резонанса показал, что большинство композиций, считавшихся однородными, содержат не одну, а несколько компонентов, т. е. являются микрогетерогенными, что свидетельствует о существенном взаимовлиянии макромолекул компо-

нентов, так как аддитивности линий ядерного резонанса для протонов поливинилхлорида и нитрильного каучука не наблюдается.

В докладе Я. Я. Грибковой, П. В. Козлова и С. В. Якубовича (ГИПИЛП, Москва) обсуждались результаты изучения релаксационных процессов в хлорированном поливинилхлориде при его структурной пластификации.

Доклад Е. А. Сидоровича с соавт. (ВНИИСК, Ленинград) был посвящен обсуждению данных изучения динамических механических свойств бинарных смесей каучуков различного молекулярного веса.

В докладе Л. М. Электровой и Ю. В. Зелепева (ЦНИИ им А. Н. Крылова, Ленинград, МГПИ, Москва) рассматривались результаты исследования влияния термической предыстории на динамические механические свойства наполненных полимерных композиций в звуковом диапазоне частот. Авторами было показано, что для исходных, отожженных и закаленных образцов исследованных композиций полимеров наблюдается существенное отличие значений и характера изменения с частотой и температурой соответствующих динамических величин.

Доклад Б. И. Сажина, М. П. Эйдельманта с соавт. (НИИПП, Ленинград) был посвящен анализу данных изучения анизотропии релаксационных диэлектрических потерь в одноосноориентированных образцах из поливинилиденфторида, политрифторметилена и сopolимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом. Авторы изучали характер температурно-частотных зависимостей диэлектрических характеристик одноосноориентированных образцов (по данным рентгенографии) в условиях, когда электрическое поле либо параллельно, либо перпендикулярно оси ориентации. В интервале температур $-80 - 0^\circ$ отчетливо проявляется анизотропия диэлектрических характеристик (их значение в перпендикулярном направлении больше, чем в параллельном). При одной и той же степени деформирования наибольшая разница в величинах диэлектрических потерь в перпендикулярном и параллельном направлениях наблюдалась для политрифторметилена, а наименьшая — для сopolимера винилиденфторида и тетрафторэтилена. Для релаксационных диэлектрических потерь, связанных с кристаллической структурой полимеров, также наблюдалась анизотропия, но обратного вида.

В докладе А. М. Арьева и А. В. Сотникова (Машиностроительный институт, Луганск) обсуждались данные изучения изменяемости надмолекулярной структуры и времени релаксации диэлектрических потерь в процессе деформации и термообработки полистилентерефталатных пленок. На основании анализа результатов исследования авторы пришли к выводу о влиянии термообработки и плоскорадиального растяжения на надмолекулярную структуру и диэлектрические свойства кристаллических полимеров, а также о существовании корреляции между их надмолекулярной структурой и среднечастотными релаксационными процессами.

Доклад Э. И. Френкина, Ю. Г. Яновского и Г. В. Виноградова (ИНХС АН СССР, Москва) был посвящен рассмотрению результатов исследования взаимосвязи между структурой наполненных полимерных систем и их вязкоупругими динамическими механическими свойствами.

В докладе В. Д. Клыковой, В. Н. Кулезнева и Б. А. Догадкина (МИТХТ, Москва) обсуждались данные исследования зависимости диэлектрических и механических потерь от состава смеси каучуков. Авторами изучалась природа молекулярной подвижности в каучукоподобных полимерах в связи с их совместимостью. Анализ экспериментальных данных позволил заключить, что при смешении разных каучуков имеет место лишь технологическая совместимость, тогда как истинная (термодинамическая) растворимость одного полимера в другом не наблюдается.

В докладе Г. П. Михайлова, Т. И. Борисовой и А. И. Артюхова (ИВС АН СССР, Ленинград) содержалось рассмотрение результатов исследования закономерностей изменения дипольно-групповых потерь блочных алкилметакрилатов и сopolимеров метилакрилата и метилметакрилата со стиролом. Авторы установили, что, если конечная группа боковой цепи обладает достаточной полярностью, при наличии независимости ее подвижности от движения главной цепи, на температурно-частотных зависимостях диэлектрических характеристик обнаруживается ее дипольно-радикальная поляризация. Закономерности соответствующего дипольно-группового релаксационного процесса в целом определяются независимостью движения кинетической единицы, образованной конечной группой боковой цепи. При этом времена релаксации и энергии активации, а также значения диэлектрических потерь и проницаемости зависят от наличия в цепи полярного компонента.

Доклад Г. П. Михайлова и В. А. Шевелева (ИВС АН СССР, Ленинград) был посвящен обсуждению результатов изучения механизма подвижности метильных групп в сopolимерах метилметакрилата с метилакрилатом и стиролом импульсным методом ядерного магнитного резонанса. При изучении природы заторможенности вращения метильных групп авторам удалось разделить вклады стерических взаимодействий между соседними по цепи метильными группами и их взаимодействий с боковыми карбонильными группами своего или соседнего монозвена. В сopolимерах MMA + MA и MMA + СТ определяющим тормозящим фактором является стericеское взаимодействие между соседними по цепи метильными группами в α -положении, ибо с увеличением числа звеньев MA или СТ в цепи сopolимеров время коррек-

ляции и энергия активации данного процесса уменьшаются. Отмечалось, что метильная группа в монозвене α -метилстирола испытывает существенное торможение со стороны фенильного радикала в том же звене. Авторы предложили определять состав сополимера по значению минимума времени спин-решеточной релаксации, так как будучи отнесенным к метильным группам, оно зависит от числа их в сополимере, а обратная величина наименьшего значения времени спин-решеточной релаксации пропорциональна относительному числу протонов, приходящихся на эти группы.

В докладе [Г. П. Михайлова], А. М. Лобанова, Д. М. Миркамилова и М. П. Платонова (ИВС АН СССР, Ленинград) рассматривались результаты исследования механизма дипольно-групповой релаксации при внутримолекулярной пластификации поливинилхлорида, полиметилакрилата и полиметилметакрилата. Авторы обнаружили, что пластификация этих полимеров приводит к уменьшению наивероятнейшего времени релаксации и значения энергии активации процесса дипольно-групповой релаксации, причем интенсивность проявления данного процесса не связана с изменением концентрации полярных групп в единице объема исследованных сополимеров. Установлено, что в процессе дипольно-групповой поляризации важную роль играет межцепное взаимодействие макромолекул.

Доклад А. В. Никифоровой и В. Я. Живаева (МГПИ, Москва) был посвящен обсуждению данных о механической релаксации в композициях на основе эластомеров и твердых полимеров. Авторами обнаружено, что на температурных зависимостях динамических механических характеристик исследованных композиций проявляются две области релаксации, отвечающие процессам механического стеклования соответствующих компонентов. Это позволило им сделать вывод о гетерогенности изученных композиций. Характер изменения условного равновесного модуля при различных соотношениях компонентов привел авторов к заключению о замедлении процессов механической релаксации с увеличением концентрации твердого компонента в полимерной композиции.

В докладе Я. Г. Урмана и И. Я. Слонима (НИИПМ, Москва) обсуждались особенности механизма ядерной магнитной релаксации в системе — полимер в матрице мономера. Используя метод определения больших времен спин-решеточной релаксации T_1 (до 1000 сек.), авторы показали, что асимметрия линии пропорциональна T_1 . Установлено, что системы триоксан — полиоксиметилен, полученные радиационной и катионной (с иодом) полимеризацией, магнитномогенные, а системы, полученные полимеризацией с четыреххлористым оловом, по своим релаксационным свойствам приближаются к смесям мономера с полимером. Отмечалось, что спин-решеточная релаксация в системе полимер в матрице мономера идет по механизму спиновой диффузии, при этом центрами релаксации в данной системе являются макромолекулы полимера.

Доклад Л. А. Осинцевой, Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева, В. Г. Калашниковой, З. Я. Берестневой и В. А. Каргина (МГПИ, Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, Москва) был посвящен рассмотрению особенностей диэлектрических релаксационных свойств полипропилена с отличающейся надмолекулярной структурой. Авторы показали, что для образцов полипропилена с различной надмолекулярной структурой, наблюдавшейся методами рентгенографии и поляризационной оптической микроскопии, максимумы диэлектрических потерь в области стеклования сдвинуты на 30° и отличаются по ширине и высоте. В то же время при одинаковой надмолекулярной структуре и равной степени кристалличности температурные положения максимумов в области стеклования совпадают, т. е. различие значений температур стеклования исследованных образцов в большей степени определяется влиянием характера надмолекулярных структур, чем химическим строением полипропилена.

В докладе Л. Г. Глухаткиной, Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева, С. Т. Барсамяна и Л. С. Толапчяна (НИИРП, МГПИ (Москва), ЦНИИ физ.-техн. лабор. АН АрмССР, Ереван) были рассмотрены результаты исследования релаксационных свойств каучукоподобных полимеров с различной надмолекулярной структурой. В механических и электрических полях изучались процессы молекулярного упорядочения в аморфных бутадиеновых каучуках и полизобутилене в зависимости от времени формирования структуры и предыстории образцов. В процессе измерения механических характеристик и электропроводности практически обеспечивалось полное отсутствие разрушения сформировавшейся структуры образцов. Установлено, что с увеличением выдержки образцов при комнатной температуре до 72 час. наблюдается постепенное возрастание вязкости, а также смещение зависимостей удельного объемного сопротивления от обратной температуры в сторону высоких температур, что свидетельствует о протекающих на надмолекулярном уровне процессах релаксации. Так как дальнейшее увеличение времени выдержки не оказывается на характере соответствующих зависимостей, авторами сделан вывод о наличии стабилизации происходящих в полимерах процессов молекулярного упорядочения.

В двух докладах В. В. Ковриги с соавт. (НИИПМ, Москва) были рассмотрены результаты исследования влияния надмолекулярной структуры на релаксационные свойства полиформальдегида в блоке, а также влияния вида деформации на релаксационные свойства полиформальдегида с надмолекулярной структурой различной анизотропии. Авторы обнаружили, что блоки полиформальдегида, полученные прес-

сованием и литьем под давлением, имеют сферолитную структуру, причем размеры отдельных сферолитных образований изменяется по толщине блока и может характеризоваться полидисперсностью надмолекулярной структуры. Изучение процессов релаксации напряжения и изменяемости механических потерь показало, что морфология и размеры сферолитных образований оказывают существенное влияние на формирование механических свойств полиформальдегида. Обнаружена различная анизотропия в надсферолитной организации исследованного полиформальдегида. Изучение процессов релаксации напряжения в образцах, имеющих изотропную и анизотропную структуру, показало при деформациях сжатия и сдвига существование заметных различных свойств в зависимости от вида деформации и отношения направления действия сил к направлению анизотропии.

В заключение участники совещания единогласно приняли решение, в котором были подведены итоги его работы, дана оценка состояния теоретических и экспериментальных исследований релаксационных явлений в полимерах и высказаны рекомендации. Участники наметили провести совещание по теории релаксационных свойств неметаллических твердых тел в 1968 г. в Днепропетровске и теоретическую школу для исследователей в области релаксационных явлений в полимерах в 1969 г. в Москве.

Ю. В. Зеленев