

## ХРОНИКА

### ПЯТАЯ ВСЕСОЮЗНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО РЕЛАКСАЦИОННЫМ ЯВЛЕНИЯМ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

С 25 по 28 июня 1969 г. в Москве была проведена Пятая Всесоюзная конференция по релаксационным явлениям в твердых телах. На конференции было проведено 2 пленарных и 13 секционных заседаний. Конференция открылась вступительным словом зам. председателя Оргкомитета профессора В. С. Постникова. Кроме советских ученых в работе конференции принимали участие и зарубежные специалисты, в числе которых был профессор А. С. Новик (США), выступивший с докладом «Изучение взаимодействия дефектов в кристаллах посредством механической и диэлектрической релаксации».

Работа конференции проводилась по двум секциям: 1) механизмы релаксационных явлений в металлах, полупроводниках и низкомолекулярных диэлектриках, 2) механизмы релаксационных явлений в низко- и высокомолекулярных соединениях. Всего на конференции было сделано 133 доклада. Доклады, посвященные теоретическому и экспериментальному исследованию релаксационных явлений в полимерах, были представлены на второй секции и заслушивались на двух заседаниях.

Головной доклад «О механизмах релаксационных процессов в полимерах разных классов» (Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев) содержал как обзорный материал (классификация полимеров по степени гибкости их молекулярных цепей, классификация релаксационных процессов по их механизмам, рассмотрение способов расчета основных характеристик релаксационных процессов), так и оригинальные результаты изучения релаксационных явлений в полимерах различными физическими методами. Обращалось внимание на перспективность изучения такой важной характеристики релаксационных процессов, как фон механических (или диэлектрических) потерь, дающей информацию о природе молекулярной подвижности в интервалах температур, где не проявляются соответствующие области релаксации. Производилось рассмотрение особенностей макроскопического проявления релаксационных процессов в каучукоподобных (линейных и спиральных), твердых (аморфных и кристаллических) и жесткоцепных однокомпонентных полимерах, а также сополимерах и механических смесях, состоящих из полимерных компонентов разного строения.

В докладе Ю. С. Липатова «О релаксационных процессах в поверхностных слоях полимеров на межфазной границе с твердым телом» обсуждались особенности молекулярного движения в наполненных полимерах. Отмечалось, что в поверхностных полимерных слоях (в отличие от полимера в объеме) имеет место смещение минимумов времени спин-решеточной релаксации и максимума тангенса угла диэлектрических потерь, относящихся к процессу дипольно-групповой релаксации, в сторону низких температур, а для процесса сегментального движения — в сторону высоких температур. В пространственно-структурированных полиуретанах при повышенных температурах обнаружен переход, связанный с лабильностью физических узлов. Установлено, что изменение молекулярной подвижности в поверхностных слоях, даже в случае полимеров с сильно взаимодействующими функциональными группами, мало зависит от того, взаимодействует ли полимер с поверхностью наполнителя энергетически или нет. Расчет вкладов энергетической и энтропийной составляющих свободной энергии активации релаксационных процессов свидетельствует о том, что при уменьшении толщины образцов энтропия активации заметно увеличивается, а энтальпия уменьшается несущественно, т. е. энтропийный фактор играет основную роль в формировании процессов молекулярного движения в наполненных полимерах.

Доклад Л. А. Осинцевой, Г. М. Бартенева, Ю. В. Зеленева, З. Я. Берестинской и В. А. Каргина «О роли надмолекулярных структур в формировании релаксационных свойств полимеров» содержал результаты исследования особенностей надмолекулярных структур в некоторых твердых полимерах (полипропилен, политетрафторэтилен) и влияния их на различные физические свойства полимеров, связанные с различиями в характере молекулярного движения. В докладе обсуждались результаты исследования молекулярного движения в указанных полимерах при различных температурах динамическим, механическим и диэлектрическим методами, а также методами ядерного магнитного резонанса и радиотермolumинесценции. Отмета-

лось, что у полипропилена проявляется максимум механических потерь, обусловленный подвижностью структурных элементов надмолекулярных образований полимера в результате наложения переменного механического поля. Установлена связь температурного положения этого максимума с условиями кристаллизации образцов полипропилена. Диэлектрические потери полипропилена обусловлены наличием в молекулярных цепях карбонильных групп, а также сопряженных двойных и тройных связей. Температурное положение областей диэлектрической релаксации зависит от характера надмолекулярной структуры полимеров. Для образцов с различной надмолекулярной структурой температуры максимумов диэлектрических потерь отличаются на  $30^\circ$ , а в случае одинаковой надмолекулярной структуры совпадают. Значение температуры стеклования кристаллических полимеров, найденное методом диэлектрических потерь, определяется не только степенью кристалличности, но и видом надмолекулярной структуры. На основании анализа характера измерения вторых моментов спектров ЯМР установлено, что молекулярная подвижность в полипропилене зависит от степени дефектности и несовершенства надмолекулярных образований. Сегментальная подвижность межламелиарной части цепей в образцах с более дефектной структурой проявляется при более высокой температуре, а подвижность, связанная с процессом предплавления, при более низкой температуре, чем в дефектном образце. Установлено также существование отличий температурных зависимостей интенсивностей радиотермolumинесценции кристаллических полимеров с различной надмолекулярной структурой.

В докладе Ю. Я. Готлиба и А. А. Даринского «Теория поворотно-изомерного кооперативного движения на решеточной модели полимерной цепи» рассматривался метод построения кинетических уравнений для средних проекций звеньев полимерной цепи на выделенное направление в пространстве с учетом заторможенности внутреннего вращения. Обсуждалась полученная на его основе замкнутая система кинетических уравнений для плоской решеточной цепи при простейшем типе элементарного перескока. На основании сравнения двух приближенных решений кинетических уравнений для средних проекций звеньев установлено, что уравнения первого приближения имеют структуру уравнений для цепочки вязкоупругих связанных осцилляторов или линейных уравнений неравновесной термодинамики, в которых роль координат играет средняя проекция звена. Обсуждалась возможность использования суперпозиционного соотношения, связывающего парциальные функции более высоких порядков с парциальными функциями первого и второго порядков. При рассмотрении дисперсионных зависимостей времен релаксации отмечалось, что для длинно- и коротковолновых движений (больших и малых значений волновых чисел) времена релаксации для средних проекций звеньев в обоих приближениях близки друг к другу; при этом длинноволновые движения во всех случаях характеризуются одинаковым знаком дисперсии.

Доклад А. П. Молоткова, Ю. В. Зеленева и Г. М. Бартенева «Вопросы прогнозирования деформационных свойств полимеров» был посвящен обсуждению различных способов пересчета вязкоупругих характеристик полимеров из одного (легко реализуемого в лабораторных экспериментах) в другой (реализующийся в условиях эксплуатации) температурно-временной диапазон. Отмечалось, что для решения этой задачи необходимо использование релаксационных соотношений, энергия активации в которых является функцией температуры. На основании анализа экспериментальных данных для полимеров, находящихся в различных физических состояниях, предложена эмпирическая формула, описывающая температурную зависимость энергии активации. С использованием этой формулы получены более общие (по сравнению с формулой Вильямса — Ландела — Ферри) соотношения для коэффициентов приведения (редукции), которые могут быть использованы для анализа разных релаксационных процессов. Производится сравнение констант, входящих в уравнение Вильямса — Ланделла — Ферри и в соотношение, предложенное авторами. На основании сравнительного пересчета вязкоупругих характеристик полимеров из одного температурно-частотного диапазона в другой установлено, что целесообразно в качестве характеристической использовать температуру стеклования, так как в случае приведения к другой температуре происходит большее искажение экспериментальных зависимостей, ибо скорости смещения разных точек на одной и той же кривой оказываются различными.

В докладе А. И. Артюхова и Т. И. Борисовой «Экспериментальное исследование особенностей механизма релаксации дипольно-групповой поляризации полимеров» рассматривались результаты изучения релаксационных свойств полимеров и сополимеров разного строения методом диэлектрических потерь и поляризации. Установлено, что в стеклообразном физическом состоянии проявляется релаксационный процесс, связанный с ориентационным движением диполя нитрильной группы циантильного ответвления, которое осуществляется без участия других атомов главной и боковой цепей. Отмечалось наличие значительного влияния на величину усредненного времени релаксации и энергии активации кулоновских взаимодействий между диполями для полимеров, у которых кинетические единицы, определяющие дипольно-групповые релаксационные процессы, локализованы в боковых цепях монозвеньев. В случае же дипольно-групповых релаксационных процессов, за которые в полимерах разного строения ответственные карбонильные группы, основное значение имеет стери-

ческий фактор. Указывалось, что наличие двух метиленовых групп в алкильной части боковых цепей обуславливает своеобразную переориентацию концевого участка бокового привеска без участия других атомов основной и боковых цепей.

Доклад А. Б. Айвазова и Ю. В. Зеленева «О характере релаксационных процессов в полимерных композициях» был посвящен обсуждению результатов изучения модельных механических смесей каучукоподобных и твердых (аморфных и кристаллических полимеров) различными физическими методами в широком интервале температур. Отмечалось, что существенное значение в формировании физических свойств полимерной композиции имеет степень совместимости ее компонентов.

В докладе В. Г. Барышникова, А. Г. Фокина и Т. Д. Шермергера «Межкристаллитная тепловая релаксация текстурированных материалов» рассматривались способы расчета механических характеристик неоднородных наполненных полимеров. Авторами было рассчитано внутреннее трение, обусловленное потоками между различно деформированными участками статистически однородных текстурированных материалов. В основу расчета положен метод перенормировки системы уравнений термоупругости, коэффициенты которой являются случайными функциями координат. В приближении бинарных корреляционных связей были получены комплексные коэффициенты этих уравнений для односторонней волокнистой текстуры аксиальной симметрии и слоистой текстуры.

Доклад Л. В. Краснера «Механизм дипольной релаксации в ориентированных аморфных и частично-кристаллических полимерах» был посвящен рассмотрению результатов исследования природы их релаксационных спектров. Отмечалось, что для различных релаксационных процессов в полимерах имеют место широкие спектры времен релаксации, причем физическая природа этого в настоящее время окончательно не установлена. Представление о распределении времен релаксации связано с неоднородностью структуры, под которой понимается как строение и взаимное распределение молекул, так и межмолекулярные взаимодействия в полимерах. Распределение времен релаксации становится более узким с повышением температуры. Спектр времен релаксации дипольно-групповых процессов в полимерах, наблюдающийся при низких температурах, является более широким, чем для дипольно-сегментального процесса, если сравнение проводится при одинаковых наивероятнейших временах релаксации. Отмечалось наличие зависимости параметра распределения времен релаксации от строения полимерных молекул.

В докладе В. А. Шевелева «Молекулярные механизмы спин-решеточной релаксации в поликарбонатах» обсуждались результаты изучения молекулярного движения в аморфных полимерах импульсным методом ядерного магнитного резонанса (спин-эхо). Спин-решеточная релаксация протонов ряда поликарбонатов и некоторых их производных, полученных размещением метильных групп в боковой цепи и в  $\alpha$ -положении на атом хлора, изучалась в широком интервале температур. Изменение длины, пространственного и химического строения боковой цепи, а также сопоставление данных по спин-решеточной релаксации с результатами диэлектрических и динамических механических исследований, позволило автору сделать выводы о молекулярных механизмах спин-решеточной релаксации. Показано, что модуляция диполь-дипольных ядерных взаимодействий, обуславливающая спин-решеточную релаксацию протонов, в стеклообразном состоянии связана с различными типами теплового движения.

Доклад Н. М. Лялиной, Ю. В. Зеленева и Г. М. Бартенева «Влияние природы поверхности сажи на релаксационные процессы в наполненных резинах» содержал рассмотрение роли энергетической характеристики поверхности сажи и ее влияние на процессы релаксации напряжения в наполненном бутадиенстирольном каучуке.

В докладе А. М. Арьева и А. В. Сотникова «Влияние термообработки на величину параметра распределения времен релаксации в полизилентерефталате» обсуждались результаты изучения взаимосвязи структуры и диэлектрических релаксационных свойств ПЭТФ. На основании анализа экспериментальных данных авторы сделали вывод, что в интервале температур 20–180° в результате термообработки отношение суммарной поверхности кристаллических областей к их объему уменьшается, а при более высоких температурах растет. Построение круговых диаграмм Коля-Коля и расчет параметра ширины релаксационного спектра привел авторов к выводу, что при повышении температуры термообработки до 180° набор времен релаксации уменьшается. Отмечалось, что рост параметра ширины спектра сегментального процесса свидетельствует об увеличении степени порядка в кристаллической фазе за счет слияния мелких кристаллитов друг с другом и с крупными кристаллами, что и дает уменьшение отношения поверхности к объему, а также упорядочение внутри самих кристаллических областей.

В докладе Я. П. Башиса, И. И. Муралиса и И. И. Няуруниса «Релаксационная стойкость некоторых конструкционных пластмасс» приводились результаты исследования релаксации напряжения при растяжении армированных стеклопластиков. Установлено, что уменьшение напряжения во времени не находится в прямой связи с начальным напряжением и с увеличением последнего возрастает, а скорость падения напряжения увеличивается как с повышением начального напряжения так и при более высоких температурах.

Доклад В. П. Соломко, В. И. Суровцева, Н. Ф. Вовкотруба и И. Г. Первака «Влияние волокнистого наполнителя на релаксационные свойства аморфных полимеров» был посвящен обсуждению результатов исследования динамических механических свойств полистирола и полиметилметакрилата, наполненных бесцелочным волокном диаметром 10 и длиной 3  $\mu$ , в температурном интервале 20—250°.

В докладе Х. Г. Миндиарова и Ю. В. Зеленева «Ядерная магнитная релаксация в полимерных композициях» обсуждались результаты изучения молекулярного движения в механических смесях каучукоподобных и твердых полимеров различными методами ядерного магнитного резонанса (широких линий и спинового эха).

Доклад В. В. Мерзлякова и А. М. Арева «Влияние релаксации напряжения на скорость распространения ультразвука в поликарбонате» был посвящен обсуждению роли статической деформации в изменении надмолекулярной структуры и условий прохождения через образец ультразвуковых волн.

В докладе Н. Е. Зайцевой, Ю. В. Зеленева и Г. М. Бартенева «О характере релаксационных процессов в полимерных композициях» рассматривались результаты изучения диэлектрической релаксации в смесях полярных бутадиенстирольного и полихлоропренового каучуков.

Доклад В. И. Суровцева, В. П. Соломко, Н. Ф. Вовкотруба и В. И. Галинской «Релаксационные влияния и множественные переходы в наполненных аморфных полимерах» был посвящен рассмотрению результатов исследования динамических механических, диэлектрических и теплофизических свойств полистирола и полиметилметакрилата, наполненных каолином и аэросилом.

Доклад Ю. Я. Готлиба и Ю. Е. Светлова «Теория диффузионных колебательных и вращательных релаксационных процессов в цепочках роторов и в полимерных цепях с внутренним трением» содержал анализ явлений, определяющихся кооперативным ориентационно-вращательным движением звеньев основной цепи или боковых радикалов, для описания которых использовались модели цепочки из плоских роторов, связанных между собой упругими и вязкими взаимодействиями, и цепочки из роторов, обладающих несколькими дискретными положениями равновесия и совершающих перескоки между ними.

В докладе С. И. Пасько, Н. Ф. Вовкотруба и В. П. Соломко «Регулирование релаксационных свойств полистирола и полиметилметакрилата наполнителями» обсуждались результаты изучения влияния вида и количества, а также формы и размеры частиц дисперсных и волокнистых наполнителей на процессы механической и диэлектрической релаксации аморфных полимеров в широком интервале температур для разных физических состояний.

Конференция приняла решение о проведении второго Всесоюзного совещания по релаксационным явлениям в полимерах, поручив его проведение Проблемной лаборатории Физики полимеров МГПИ им. В. И. Ленина, и определила место и время проведения Совещания (г. Баку, 1971 г.).

Ю. В. Зеленев