

**ЧЕТВЕРТАЯ ДИСКУССИОННАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО МАКРОМОЛЕКУЛАМ ИЮПАК**

ГЕТЕРОГЕННОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

2-5 сентября 1974 г. в г. Мариапски Лазни (ЧССР) состоялась организованная ИЮПАК и Институтом макромолекулярной химии Академии наук ЧССР Четвертая дискуссионная конференция по макромолекулам, посвященная проблемам гетерогенности полимеров. Целью конференции было рассмотрение следующих основных проблем, связанных с возникновением гетерогенности в полимерных системах: 1) молекулярная и надмолекулярная гетерогенности и их связь с прочностными и другими свойствами полимеров; 2) термодинамические причины возникновения гетерогенности и упорядоченности; 3) связь гетерогенности структуры с процессами разрушения; 4) роль гетерогенности в явлениях переноса жидкостей и газов в полимерах; 5) роль межфазовых явлений в возникновении гетерогенности и 6) связь молекулярной неоднородности и явлений ассоциации макромолекул в растворах.

По этим основным направлениям на конференции было прочитано 15 докладов приглашенными для этой цели ведущими специалистами из разных стран и ограниченное число кратких сообщений по вопросам, затрагиваемым в основных докладах. По проблемам конференции была развернута обстоятельная дискуссия, на которую было отведено более половины рабочего времени. В конференции приняло участие около 150 ученых США, Франции, Италии, ФРГ, ГДР, ПНР, Японии, Голландии, СССР и других стран.

Одной из центральных проблем, обсуждавшихся на конференции, была проблема возникновения ассоциатов в растворах полимеров и их роль в структурной гетерогенности полимеров. Г. Элиас (США) в своем докладе рассмотрел связь между распределением по молекулярным массам (полимолекулярностью) и распределением по различным типам ассоциатов в растворах (полидисперсностью) и дал методы расчета соответствующих характеристик распределения и их экспериментального определения. Нужно подчеркнуть, что впервые на международных конференциях по полимерам рассматривались явления ассоциации и агрегации в термодинамически равновесных растворах полимеров (точка зрения, которая уже в течение многих лет развивается в работах советской школы исследователей). Та же проблема ассоциации в растворах и ее связи с взаимопроникновением молекулярных клубков в растворах различной концентрации была обсуждена в докладе Б. Фольмерта (ФРГ). Было рассмотрено также различие во взаимодействии цепей и их форме в разбавленных растворах и в блочных полимерах. В противоположность точке зрения Фольмерта, Р. Кирсте (ФРГ) методами нейтронного рассеяния доказывал идентичность размеров макромолекул в разбавленных растворах в θ -условиях и в блоке. Следует отметить перспективность метода нейтронного рассеяния для исследования структуры жидкостей и аморфных полимеров.

Доклад Р. Хоземана (Зап. Берлин) был посвящен рассмотрению надмолекулярной гетерогенности на примере двухфазной модели строения кристаллических полимеров, кристаллическая форма которых состоит из изолированных микропаракристаллитов, образующих более сложные структурные формы (ламели, фибриллы). При этом одна и та же молекула может проходить через аморфную и кристаллическую фазы, причем микропаракристаллиты являются узлами трехмерной пространственной решетки кристаллического полимера.

Структурная гетерогенность расплавов и стеклообразных полимеров обсуждалась с точки зрения возникновения ближнего порядка флуктуирующих пачек параллельных цепей большего размера, чем домены с ближним порядком, и стабильных гетерофазных флуктуаций в докладе Г. Захмана (ФРГ).

Особое внимание было удалено проблеме характеристики и возникновения агрегатов параллельных цепей.

Классификацию гетерогенностей на надмолекулярном уровне и методы их структурного анализа охарактеризовал в своем докладе К. Рушер (ГДР). С той же точки зрения двухфазной модели структуры кристаллического полимера в докладе А. Петерлина (США) были обсуждены процессы сорбции и переноса и их связь с долей аморфной фазы и свободным объемом в этой фазе. Было показано, что упорядоченность цепей и растяжение ведут к увеличению плотности упаковки и снижают свободный объем, одновременно увеличивая энергию когезии в аморфной фазе. В результате этого процессы сорбции и диффузии, связанные с величиной свободного объема, существенно зависят от характера и распределения гетерогенности в полимерной системе.

В двух докладах А. Аргона и М. Нилзена (США) были рассмотрены процессы развития деформаций при действии различных видов напряжений и процессы развития трещин и разрушения как результат концентрации напряжений в гетерогенностях на структурном и макроскопическом уровнях. При этом Нилзен основное внимание уделил ударопрочным двухфазным системам, образованным эластичным полимером, находящимся в жесткой полимерной матрице. Были разработаны количественные экс-

периментальные методы, позволяющие выявить временную зависимость числа трещин на единицу поверхности за время от 1 до 10^4 сек. в различных условиях деформирования и методы электронно-микроскопического наблюдения за развитием дефектов. Были также предложены количественные методы расчета механических характеристик с учетом различного рода гетерогенностей, исходя из представлений о том, что разрушение начинается на дефектах структуры типа пустот, доменов, кластеров, включений второй фазы и т. д.

В значительно меньшей мере были представлены чисто химические проблемы. В докладе В. В. Коршака (СССР) было рассмотрено возникновение химических дефектов в полимерах с различным строением повторяющихся звеньев и их последовательностей. Это единственный доклад, где возникновение неоднородностей прослеживалось с самого начала формирования полимерной цепи, т. е. определялось самим химизмом процесса получения полимерных молекул.

К. Фриш (США) рассмотрел экспериментальные результаты в области синтеза нового типа полимерных материалов — взаимопроникающих полимерных сеток (преимущественно на примере спиральных полиуретанов и полиакрилатов) и механизма формирования таких сеток, а также связи их свойств со структурой и свойствами индивидуальных сеток.

Специальной проблеме переноса электрических зарядов и поведению полимеров в электрическом поле в связи с молекулярной и надмолекулярной гетерогенностью был посвящен доклад М. Крышевского (ПНР).

Доклад Ю. С. Липатова (СССР) касался роли межфазных явлений в возникновении микро- и макрогоетерогенностей в многокомпонентных полимерных системах (наполненных минеральными и полимерными наполнителями композициях) и классификации гетерогенностей на молекулярном, химическом и структурном уровнях, возникающих вследствие межфазных взаимодействий.

М. Пегораре (Италия) в своем докладе рассмотрел образование и свойства двухфазных полимерных систем типа привитых и блок-сополимеров.

Несколько отличным по своей тематике был доклад И. Хирста (Бельгия) о молекулярной гетерогенности в дезоксирибонуклеиновых кислотах высших организмов.

Из кратких сообщений следует отметить ряд интересных работ, выполненных в области композиционных материалов в Институте макромолекулярной химии АН ЧССР (Я. Пухлы, И. Яначек, З. Пелцбаум, Б. Шнейдер).

Основным итогом конференции можно считать то, что в ходе докладов и в дискуссии была обоснована точка зрения на полимеры как на микро- и макрогоетерогенные системы, отличающиеся по уровню, характеру и распределению гетерогенностей в кристаллическом и в аморфном состояниях. Впервые была подчеркнута сложность и неоднородность структуры аморфной фазы в кристаллических полимерах и невозможность ее описания с помощью обычных представлений о структуре чисто аморфных полимеров. Переход к представлениям о молекулярной и структурной гетерогенности знаменует собой дальнейший шаг в понимании механических свойств полимерных материалов и имеет особо важное значение для бурно развивающихся исследований в области полимерных композиционных материалов. Вместе с тем следует отметить, что рассмотрение полимеров как гетерогенных систем означает в определенной мере повторение старых коллоидно-химических представлений относительно гетерогенности структуры полимеров, господствовавших примерно 30 лет назад, однако на базе накопленного экспериментального и теоретического материала и понимания строения и свойств макромолекул. Из проблем, обсужденных на конференции, безусловно, важнейшей является необходимость детального учета структурной гетерогенности и молекулярной неоднородности материалов. Работы в этом плане ведутся в нашей стране школами акад. В. А. Каргина и С. Н. Журкова в ряде институтов АН СССР и АН УССР, а также в рамках проблемной комиссии по высокомолекулярным соединениям Академиями наук социалистических стран. Дальнейшее развитие работ по этим направлениям с учетом того, что гетерогенность композиционных материалов определяется прежде всего их морфологическими особенностями, является весьма перспективным и крайне необходимым.

Ю. С. Липатов