

ХРОНИКА

УДК 92

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

В 1978 и 1979 годах были проведены очередные восьмые и девятые Каггинские чтения, посвященные кругу проблем химии и физики полимеров.

Восьмые Каггинские чтения состоялись 24–25 января 1978 г. в Дзержинске в Научно-исследовательском институте химии и технологии полимеров им. академика В. А. Каргина, а девятые – 28 января 1979 года на химическом факультете Московского университета.

Открывая восьмые Каггинские чтения, чл.-корр. АН СССР Н. А. Плато осветил некоторые аспекты творчества В. А. Каргина и значение его научного наследия в становлении и развитии отечественной науки о полимерах, отечественной полимерной промышленности.

От имени Дзержинского бюро городского комитета КПСС и исполкома городского Совета народных депутатов трудающихся участников Каггинских чтений приветствовал секретарь Дзержинского городского комитета КПСС А. А. Шлыков.

Два мемориальных доклада были посвящены развитию некоторых аспектов научного наследия В. А. Каргина. Один из них – «Работы В. А. Каргина по изучению процессов деформирования полимеров и их современное значение» был прочитан Г. В. Виноградовым от своего имени и от имени В. Е. Древалия. В докладе были проанализированы работы В. А. Каргина, весьма важные для развития учения о полимерном состоянии вещества, которые определили последование в этой области по крайней мере на 25–30 лет и были опубликованы еще в 1949 г. Это исследования В. А. Каргина, выполненные совместно с Т. И. Соголовой, по одноосному растяжению аморфного полизобутилена.

В последующих работах, систематически выполнявшихся в 70-х годах лабораторией реологии полимеров ИНХС АН СССР, было показано, что именно одноосное растяжение открывает исключительно важные возможности в изучении поведения полимеров в вынужденном высокоэластическом и стеклообразном состоянии при температурах выше температур их стеклования и плавления. В докладе были изложены результаты этих исследований.

Второй мемориальный доклад «Модель вязкоупругого тела Каргина – Слонимского и ее развитие» был прочитан В. Н. Покровским. В этом докладе была проанализирована известная работа В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского «О деформации аморфно-жидких линейных полимеров», опубликованная еще в 1948 г. Эта модель позволила продемонстрировать, что полимерные тела характеризуются широким распределением времени релаксации. Развитие модельных представлений привело к объяснению основных наблюдаемых явлений вязкоупругого поведения линейных полимеров и связи этих характеристик с молекулярными параметрами.

В докладе С. А. Аржакова «Вынужденно-эластическая релаксация в полимерных стеклах» были изложены результаты исследований явления вынужденно-эластической релаксации порошкообразных и блочных аморфных полимеров, подвергнутых одноосному или всестороннему сжатию в широком интервале температур и нагрузок.

Для объяснения полученных данных по вынужденно-эластической релаксации полимеров докладчиком использована фибрillлярная модель аморфного полимерного тела, являющаяся развитием пачечной модели Каргина – Китайгородского – Слонимского.

В докладе А. Б. Зезина «Свойства и структура полиэлектролитных комплексов – новых полимерных соединений» были рассмотрены свойства и структура полиэлектролитных комплексов – новых полимерных соединений, представляющих собой продукты реакции между противоположно заряженными полиэлектролитами.

Анализ равновесий таких реакций приводит к представлению о кооперативном взаимодействии химически комплементарных макромолекул. Из этого анализа следует также, что чередующиеся последовательности пар звеньев, образовавшие друг с другом ионные связи, и последовательности разобщенных звеньев являются главными элементами структуры поликомплексов.

Доклады директора научно-производственного объединения «Капролактам» М. П. Седова «Перспективы производства поливинилхлорида на производственном объединении «Капролактам»» и директора научно-производственного объединения «Оргстекло» Н. Н. Трофимова «Производство акрилатов и метакрилатов и полимеров на их основе на производственном объединении «Оргстекло»» были посвящены состоянию производства поливинилхлорида, полиакрилатов и полиметилметакрилатов и задачам, стоящим перед коллективами ученых в данной отрасли промышленности.

Обзор ряда современных проблем синтеза и применения физиологически активных полимеров и полимеров для эндопротезирования был сделан в докладе чл.-корр. АН СССР Н. А. Платэ. В докладе также было указано на большое значение создания тромбозестентных полимерных материалов для решения проблемы искусственного сердца и рассмотрены пути химической модификации полимеров для предотвращения тромбообразования, т. е. для уменьшения реакции между кровью и полимерной конструкцией.

В докладе В. В. Гузева «Направленное формирование свойств поливинилхлорида в процессе синтеза и переработки» было рассмотрено формирование в процессе полимеризации винилхлорида надмолекулярной структуры зерен образующегося полимера и некоторых его молекулярных характеристик. Изменяя скорость полимеризации на начальных стадиях, можно влиять на характер надмолекулярной структуры и получить различные ее типы. Основываясь на топохимических особенностях процесса гетерофазной полимеризации винилхлорида, можно также регулировать молекулярные характеристики образующегося полимера и оптимизировать процесс полимеризации мономера.

В докладе Л. И. Ефимова «Влияние физико-химических факторов на кинетику радикальной полимеризации в массе акриловых мономеров» была приведена количественная зависимость предельной глубины превращения от температуры, рассмотрено влияние жесткости макроцепей образующегося полимера и некоторых добавок на эту зависимость.

Обзору данных о способах получения координационно-однородных сополимеров и их свойствах посвящен доклад Ю. Д. Семчикова «Управляемая радикальная сополимеризация как метод получения композиционно-однородных сополимеров с улучшенными свойствами».

В докладе В. П. Зубова «Полимеризация аллиловых мономеров» было показано, что при радикальной полимеризации аллиловых и диаллиловых мономеров скорости реакции низки и закономерно уменьшаются с ростом функциональной группы мономера или с уменьшением константы Тафта, определяющей индукционный полярный эффект функциональной группы. Доказано влияние природы функциональной группы (заместителя) на скорости деградационной передачи цепи. Показано, что скорости и молекулярные веса продуктов полимеризации мономеров аллилового ряда увеличиваются в присутствии комплексообразователей – кислот Льюиса или протонных кислот.

В докладе акад. Б. В. Долгоплоска и Е. И. Тиняковой «Природа активных центров и механизм действия металлокомплексных катализаторов в процессах полимеризации и метатезиса», прочитанном Е. И. Тиняковой, были рассмотрены результаты исследований по изучению природы активных центров в процессах стереоспецифической полимеризации диенов и циклоолефинов.

Первая часть доклада была посвящена полимеризации диенов под влиянием индивидуальных металлоорганических соединений титана, никеля и хрома. Применение индивидуальных металлоорганических соединений позволило наметить прямые экспериментальные подходы к изучению механизма стереорегулирования.

Вторая часть доклада была посвящена реакциям метатезиса олефинов и полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла – новому типу координационного катализа.

Наконец, доклад чл.-корр. АН СССР В. А. Кабанова был посвящен области макромолекулярных катализаторов и каталитических систем, моделирующих некоторые общие принципы действия ферментов.

Подводя итоги проведенных восьмых Каргинских чтений, член оргкомитета чтений С. А. Аржанов отметил глубину и большой научный и практический интерес рассмотренных работ.

На девятых Каргинских чтениях мемориальный доклад «Три физических состояния аморфных полимеров, значение и оценка их взаимных переходов современными динамическими методами (К 30-летию опубликования В. А. Каргина концепции о трех физических состояниях аморфных полимеров)» был прочитан Ю. Г. Яновским. В первой части своего доклада Ю. Г. Яновский дал глубокий анализ рассматриваемой основополагающей работы В. А. Каргина. Во второй части

доклада были освещены основные результаты динамических исследований, проведенных автором доклада, позволившие описать фундаментальные закономерности вязкоупругого поведения полимерных систем во всех трех физических состояниях. В докладе рассмотрены также другие аспекты применения динамических измерений.

Акад. Н. С. Ениколопян в своем докладе «О некоторых новых явлениях в радикальной полимеризации» привел ряд интересных явлений, возникающих в процессе радикальной полимеризации, и дал оригинальную интерпретацию природе этих явлений.

В докладе чл.-корр. АН СССР П. А. Кирпичникова был дан обзор состояния и перспектив использования некоторых стабилизаторов полимеров.

Б. С. Пшежецкий в докладе «Высокомолекулярные катализаторы – функциональные аналоги ферментов» на примере пяти протеолитических и окислительно-восстановительных реакций, осуществляемых ферментами, показал возможность моделирования основных свойств ферментов при помощи высокомолекулярных систем. Докладчик подробно остановился на функциях полимерного соединения при формировании ферментоподобных катализитических систем.

Доклад Б. Регеля «Физика прочности композиционных материалов с полимерной матрицей» содержал результаты исследований в области физики прочности композиционных материалов, выполненных в физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР за последние три года.

Разрушение композиционных материалов, несмотря на их грубую гетерогенность и сложность строения, рассматривается на основе кинетической концепции прочности как термоактивируемый процесс накопления во времени повреждений в теле под нагрузкой. Исследование деталей процесса накопления повреждений таких материалов на всех уровнях, от атомно-молекулярного до макроуровня, проводится по аналогии с исследованиями кинетики разрушения гомогенных тел, в частности полимеров, с применением тех же методов физического эксперимента.

В основу изучения кинетики разрушения композиционных материалов положены исследования температурно-силовой зависимости долговечности этого класса материалов, сопровождаемые параллельно изучением прямыми методами реального поля напряжений в них и их реальной исходной структуры, особенно в переходных слоях между компонентами системы, а также детальными исследованиями кинетики накопления нарушений.

Изучение зависимости долговечности композиционных материалов (главным образом упрочненных волокнами) от напряжения при разных температурах показало, что и для этого класса материалов в некотором интервале изменений напряжения и температуры справедлива известная формула для долговечности

$$\left(\tau = \tau_{ok} \frac{u_{ok} - \gamma_k}{kT} \right).$$

Для композиционных материалов, упрочненных волокнами как с полимерной, так и с металлической матрицами, показано, что предэкспонента τ_{ok} для системы в целом, как правило, не отличается от предэкспоненты компонент системы. Энергия активации разрушения композиционных материалов U_{ok} как оказалось, может принимать только два значения: либо энергии активации разрушения матрицы U_{om} , при малом содержании волокон, либо энергии активации разрушения волокон U_{ov} при достаточно большом их содержании. Показано, что искусственно осуществляющее изменение адгезионной прочности переходных слоев между компонентами композиционных материалов не оказывается ни на величине τ_{ok} , ни на значении U_{ok} . Все влияние адгезии между компонентами проявляется только в изменениях структурно-чувствительного коэффициента γ_k .

Определены истинные напряжения в композиционных материалах методом малоугловой рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что наличие матрицы выравнивает напряжения на волокнах. Исследование дихроизма ИК-света позволило оценить ориентацию и толщину ориентированного слоя матрицы. Показано, что усиление адгезии между компонентами в композиционных материалах ведет к упрочнению и изменению коэффициента γ_k в формуле для долговечности.

Исследования накопления субмикротрецин в композиционных материалах показали, что трещины в волокнах, защищаемых матрицей, развиваются и накапливаются значительно медленнее, чем в свободных волокнах, пока не развился достаточно далеко процесс расслоения. Только после достижения в локальном месте определенной степени расслоения кинетика накопления трещин в волокнах резко возрастает и волокна начинают разрушаться.

Еще одна проблема физики прочности композиционных материалов тесно связана с решением современных задач физики поверхности твердых тел, а именно с выявлением роли поверхности тела в инициировании и развитии механического разрушения. Изучение влияния нанесения на поверхность тела (арматуры) тончайших слоев другого материала (матрицы) может внести важный вклад в решение проб-

лем этого раздела физики поверхности. Показано, что тончайшие слои матрицы замедляют образование трещин в волокне, находящемся под нагрузкой. Для глубокого понимания природы защитного действия матрицы на арматуру в композиционных материалах необходимо детальное изучение природы их адгезионного взаимодействия.

В докладе С. Б. Ратнера изложены принципы регулирования физических констант полимерного материала, определяющих его работоспособность. Он показал, что при хрупком разрушении и критическом деформировании (ползучести) границы работоспособности определяются одинаковой формулой, содержащей четыре физические константы

$$\tau = \tau_0 \exp [(U_0 - \gamma \sigma) (1 - T/T_n)] : RT$$

Эти константы различаются при деформировании (обозначены штрихом) и при разрушении

$$U_0' > U_0; \quad \tau_0' > \tau_0;$$

$$\gamma' > \gamma; \quad 1/T'_n > 1/T_n$$

Качественно различно и влияние ингредиентов композиции на аналогичные прочностные и деформационные константы. Так, при пластификации повышается γ , но уменьшается γ' ; пропорционально γ' уменьшается U_0' , но неизменно U_0 (оно равно энергии активации термодеструкции, E); увеличивается τ_0' , но не меняется τ_0 ; уменьшаются и T_n и T_n' . Термостабилизаторы повышают $U_0 = E$, но не влияют на U_0' , а наполнители не влияют на U_0 , но повышают T_n и T_n' .

Полярность и кристалличность полимера, увеличивая жесткость сегмента, повышают U_0' и γ' , а также температуру полюса.

Понижение γ и γ' и повышение остальных констант повышает границы работоспособности – временную (долговечность), силовую (длительную прочность или «предел текучести») и температурную (температуру деструкции или теплостойкость) согласно правилу температурно-силовой-временной эквивалентности, выраженному исходной формулой.

Автор подчеркнул, что эти закономерности относятся к чистому разрушению, когда основную роль играет разрыв химических связей, или к размягчению, когда перегруппировываются сегменты. В промежуточном случае, хрупко-эластического поведения материала, время до образования шейки

$$\tau = \tau_\infty' \exp(E/RT) \left(\frac{U_0' - E}{\gamma' \sigma} \right)^{m'}.$$

Существует безопасное напряжение $\sigma^* = (U_0' - E) / \gamma'$, ниже которого (при любых температурах и временах) происходит деформирование (размягчение), а выше – хрупкое разрушение – для аморфных полимеров или хрупко-эластическое поведение – для полукристаллических. Далее докладчик останавливается на разрушении полимера в высокоэластическом состоянии, что может быть описано аналогичной формулой.

Опыты показали, что, в согласии с физическим смыслом констант, перемена вида нагрузки сказывается только на силовом факторе (γ , γ'), выражающем направление и эффективность механического поля. Поэтому для оценки и прогноза работоспособности изделия в сложнопрояженном состоянии можно использовать остальные константы материала, найденные при простом виде нагрузки.

Наконец, в последнем докладе на девятых Каргинских чтениях – В. Е. Древяля «Основные особенности поведения несшитых полимеров при одноосном растяжении выше температуры стеклования» были изложены результаты исследований, которые берут свое начало в работах В. А. Каргина и получают развитие в фундаментальных работах Г. В. Виноградова и его сотрудников. Эти работы свидетельствуют о принципиальном отличии поведения линейных полимеров при растяжении от их поведения при сдвиге, которое обусловлено разворачиванием и ориентацией макромолекул, приводящим к увеличению продольной вязкости с ростом скорости деформирования и нормального напряжения. Закономерности одноосного растяжения линейных полимеров определяются их релаксационным переходом с ростом скорости деформирования из текущего в вынужденные высокоэластическое и стеклообразное состояния, что наиболее четко проявляется в случае полимеров с узким молекулярно-массовым распределением. Эти переходы, происходящие при определенном соотношении скорости деформирования и температуры, приводят к разрушению полимера при его растяжении. При этом прочность полимера однозначно определяется накопленной высокоэластической деформацией, а долговечность – диссипативными

характеристиками материала. В целом закономерности одноосного растяжения и разрушения линейных полимеров в вынужденных высокоэластическом и стеклообразном состояниях близки к закономерностям, наблюдаемым для сшитых эластомеров, что свидетельствует об определяющей роли реологических характеристик при разрушении последних.

Прошедшие девятые Каргинские чтения, как и все предыдущие, вызвали большой интерес и привлекли широкий круг слушателей – научных и инженерно-технических работников. Перед слушателями чтений были продемонстрированы успехи разнообразных аспектов учения о полимерах, по ряду из которых отчетливо прослеживалось значение оригинального научного вклада В. А. Каргина в становлении отдельных разделов науки о полимерах, составляющих эти аспекты.

A. E. Скоробогатова, П. В. Козлов
