

онные уравнения, позволяющие прогнозировать погодное старение полимеров в условиях изменения температуры и степени освещенности.

Вопросам прогнозирования стойкости гетероцепных полимеров в условиях их эксплуатации в агрессивных средах был посвящен доклад Г. Е. Заикова (СССР). В докладе были изложены пути получения зависимостей, позволяющих прогнозировать стойкость полимеров, изложены кинетические аспекты процессов деструкции и поисков путей стабилизации гетероцепных полимеров в условиях гидролитической деструкции.

В области фото- и радиационной деструкции полимеров интерес вызвал доклад проф. Ж. Ле Мера (Франция), в котором рассмотрены вопросы механизма фотоокисления полиолефинов и полiamидов в присутствии и в отсутствие пигментов. В докладе была продемонстрирована филигранная аналитическая техника для изучения продуктов фотоокисления, обеспечившая надежную основу для трактовки механизма процесса деструкции. Вопросы фотоокислительной деструкции АБС-пластиков с точки зрения структурных аспектов подробно были рассмотрены в докладе д-ра З. Иоффе (Голландия). В сообщении д-ра А. Гупты (США) основное внимание было уделено фотостабилизаторам для пластиков, механизму их действия, эффективности в различных условиях эксплуатации.

Вопросам соотношения процессов деструкции и свивки был посвящен доклад проф. А. Чарлби (Англия), в котором на примере радиационной деструкции большого числа полимеров показана роль различных факторов в процессах свивки и деструкции макромолекул.

Радиационно-инициированная термоокислительная деструкция ряда полимеров была рассмотрена также в докладе д-ра Х. Вильски (ФРГ), им развиты и подтверждены представления о соотношении процессов деструкции и свивки, высказанные А. Чарлби. Большой интерес у слушателей вызвал доклад проф. Дж. Скотта (Англия), в котором он остановился на важной проблеме — диффузионных свойствах стабилизаторов в каучуках и пластиках. В докладе показано, что вопросы потери стабилизаторов из полимерных изделий за счет их «выпотевания» играют первостепенную роль в вопросах стабильности изделий.

Следует отметить также выступление д-ра Д. Уайлса (Канада), в котором на основе высокочувствительных хроматографических и спектрофотометрических методов анализа продуктов реакции был рассмотрен механизм ингибирующего действия пространственно-затрудненных аминов и азотокислых радикалов — продуктов окисления аминов. В докладе д-ра Я. Холчика (ЧССР) был рассмотрен механизм действия фосфор- и серосодержащих антиоксидантов в процессах окисления полимеров различных классов.

В целом работа конференции показала возросший теоретический и экспериментальный уровень исследований по деструкции и стабилизации полимеров, а также большое внимание к этому разделу науки о полимерах со стороны как фундаментальных, так и прикладных исследований. Сочетание этих подходов приносит зрывные плоды в виде разработки новых высокоэффективных стабилизаторов и прогнозирования стойкости полимеров и полимерных изделий в условиях их переработки, хранения и эксплуатации.

Заиков Г. Е.

УДК 541.64:006.3

VI ЕВРОПЕЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИИ ПОЛИМЕРОВ

VI Европейская конференция по спектроскопии полимеров (Хаменлинна, Финляндия, 11–13 августа 1982 г.) собрала около 70 участников из 15 стран. Обсуждались основные достижения в синтезе и спектроскопии полимерных материалов.

Представленные доклады тематически можно объединить по следующим разделам: надмолекулярная организация и молекулярный дизайн полимеров, разработка новых физических методов установления структуры и динамического поведения полимеров, установление механизмов старения полимеров, разработка и создание новых полимерных материалов и композитов.

Надмолекулярная организация и молекулярный дизайн полимеров были представлены в ряде докладов. Рост кристаллов в гибкоденных кристаллизующихся полимерах происходит путем многократного складывания молекулярных цепей в ламели. В работах Кримма (США) даны доказательства такого складывания и установлены его закономерности. Показано, что в колебательных спектрах дейтерированных макромолекул полистирина при совместной кристаллизации их с обычными макромолекулами из раствора появляется расщепление полосы деформационных колебаний группы CD_2 из-за взаимодействия дейтерированных групп соседних элементов цепи в кристаллической решетке. Это расщепление ($5\text{--}10 \text{ см}^{-1}$) является однозначным критерием складывания молекулярных цепей. Величина его зависит от числа соседних дейтерированных групп в элементарной ячейке и является мерой числа складок. При кристаллизации из расплавов складывание, как правило, не происходит из-за кинетических ограничений, так как упаковка цепей в кристаллическую решетку происходит быстрее, чем складывание. Большие молекулы складываются одновременно.

во многих точках, а при кристаллизации в потоке складывание не происходит и цепи вытянуты.

Эти представления получили строгие физические обоснования и доказательства; найдены количественные критерии молекулярной организации полимерных кристаллов — ламелей. Они позволяют прогнозировать структурную организацию полимерных материалов и управлять структурно-физическими свойствами и механикой полимеров изменением режимов и условий кристаллизации. Это обстоятельство открывает широкие возможности модификации в полимерном материаловедении.

Среди новых физических методов особое значение имеет скоростная инфракрасная Фурье-спектроскопия в поляризованном свете, которая позволяет наблюдать динамику структурных переходов в полимерах при быстрых процессах механической деформации и релаксации. Например, по изменению интенсивностей полос *цис*- и *транс*-изомерных звеньев в каучуках можно наблюдать динамику *цис-транс*-переходов при быстрых механических воздействиях (Сислер, ФРГ). Это открывает новую область — реооптику, которая изучает реологические свойства полимерных материалов и описывает связь этих свойств с напряжением, деформацией и оптическими параметрами (двойное лучепреломление, инфракрасное поглощение, светорассеяние). Реооптика дает новые тесты по механике полимеров, индикаторы фазовых переходов и степени упорядоченности полимеров. В сочетании с временным разрешением методы реооптики дают новую информацию о динамических процессах и позволяют исследовать материалы в условиях, моделирующих эксплуатационные. В последние годы значительный прогресс достигнут во временном разрешении этих методов.

Быстрыми темпами развивается спектроскопия ядерного магнитного резонанса ^{13}C высокого разрешения; она позволяет устанавливать способ соединения мономерных звеньев в цепи и типы дефектов цепи в зависимости от режима и способа полимеризации. Это открывает возможности надежного экспресс-анализа процессов полимеризации и их регулирования. Характерной чертой современного уровня ЯМР-спектроскопии является смелое аналитическое применение ее для анализа сложных сополимеров, смол, продуктов поликонденсации и т. д. в условиях, близких к технологическим. Для этой цели применяются спектрометры со сверхпроводящими магнитами с рекордной частотой до 600 МГц, что резко расширяет аналитические возможности метода.

Туннельная спектроскопия неупругого рассеяния электронов основана на туннелировании электронов от одной металлической поверхности к другой через тонкий слой полимера под влиянием электрического потенциала. Неупругое рассеяние электронов сопровождается возбуждением колебательных частот полимера, поэтому энергетический спектр рассеянных электронов соответствует колебательному спектру полимера (Дж. Комайнес, Англия). Этот метод направлен на установление природы связей между металлами (или неорганическими материалами) и полимером и важен при создании композитов и адгезивов.

Успешно развиваются релаксационные методы, из которых новейшим является электронный парамагнитный резонанс в сочетании с применением парамагнитных зондов и меток на макромолекуле. Метод позволяет измерять динамику различного масштаба и различных частот, анизотропию движения и связь движений со структурой макромолекул и их упаковкой (Бучаченко, СССР; Рэнби, Швеция).

В электронной и колебательной спектроскопии развиваются новые варианты разностной и дифференцирующей спектроскопии благодаря широкому применению быстрых ЭВМ. Методы позволяют идентифицировать даже слабые изменения в структуре полимеров при различных воздействиях (Хюммель, ФРГ).

Механизм старения полимеров исследован методами ЯМР ^{13}C высокого разрешения; установлена природа активных центров, ответственных за старение и разрушение важнейшего полимерного материала — поливинилхлорида. Показано, что главный вклад в термостабильность дает разветвление цепи, а именно распад связей хлор — углерод при четвертичных атомах углерода. Этот результат опровергает ранее устоявшиеся представления об источниках нестабильности материала и открывает новые пути регулирования стабильности в процессах синтеза.

Методами электронной спектроскопии установлена связь между числом сопряженных связей в материале и колебательными частотами. Это соотношение позволяет оценивать распределение сопряженных блоков по длине цепи сопряжения и прогнозировать процессы окрашивания и газовыделения в процессе эксплуатации (Мэддемс, Англия).

Разработка и создание новых полимерных материалов и композитов активно обсуждались в ряде докладов. Проблемный доклад Коршака (СССР) был посвящен синтетической химии полимеров. С интересом были встречены доклады по катализической полимеризации асимметрично замещенных оксиранов (пропиленоксида, стиролоксида и др.), по исследованию микроструктуры макромолекул, полученных поликонденсацией хлорангидридов дикарбоновых кислот с бисфенолами, по полиэфирам на основе полиолов.

Доклад Линдберга (Финляндия) был посвящен успехам применения ЯМР-спектроскопии в исследованиях структуры целлюлозы и ее производных. Финские учёные разработали способ выделения из отходов переработки древесины бетулинова — тритерпенового спирта, на основе которого созданы полиуретаны — продукты поликонденсации бетулинова с жирными кислотами. Все эти материалы используются в полимерных покрытиях. Разрабатываются меламиноформальдегидные смолы, обладающие стабильными электрическими, химическими и тепловыми свойствами, бесцветные. Они более дорогие, чем мочевиноформальдегидные смолы, и используются в осо-

бо ответственных покрытиях. Разрабатываются также фенолформальдегидные смолы, армированные стекловолокном; показано, что прочность этого материала растет с увеличением его пористости.

Конференция показала, что в настоящее время сформировалась самостоятельная область науки – полимерная спектроскопия, имеющая ряд специфических особенностей и направленная на установление структуры, свойств полимерных материалов и их изменений при эксплуатации. Основными стратегическими направлениями этой области являются ядерный магнитный резонанс высокого разрешения, колебательная Фурье-спектроскопия, пиролитическая хромато-масс-спектрометрия и широкое применение ЭВМ, позволяющее повысить класс точности и надежности информации.

Коршак В. В., Бучаченко А. Л.