

ХРОНИКА

УДК 006.3:539.2

**VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ МИКРОСИМПОЗИУМ
ПО МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ**

С 20 по 23 апреля 1983 г. в Венгерской Народной Республике (г. Шиофок) проходил VI Международный микросимпозиум по морфологии полимеров. Подобные микросимпозиумы проводятся под патронажем Проблемной комиссии по высокомолекулярным соединениям академий наук социалистических стран раз в два года.

В работе микросимпозиума и совещания экспертизной группы приняли участие ученые академий наук НРБ, ВНР, ГДР, ПНР, СРР, СССР и ЧССР.

На микросимпозиуме обсуждались вопросы изучения закономерностей формирования морфологии в процессе получения полимерных материалов, морфологических превращений в результате физического и химического воздействия, влияния морфологии на практические важные свойства полимерных материалов, а также дальнейшей разработки методов изучения морфологии полимеров.

На микросимпозиуме было заслушано 11 пленарных докладов, отразивших результаты основных направлений исследований, проводимых в научных центрах стран – участниц сотрудничества. Большой интерес у участников микросимпозиума вызвал доклад Н. Бакеева (СССР) «Структура и свойства полимеров в высокодисперсном ориентированном состоянии», в котором рассмотрен переход в высокодисперсное ориентированное состояние твердых полимеров в процессе вынужденно-эластической деформации в адсорбционно-активных жидких средах за счет образования и роста специфических микротрецин. Полимеры в этом состоянии обладают необычным комплексом физико-механических свойств, обусловленным фибриллярным строением вещества, микротрецинами и наличием высокоразвитой межфазной поверхности. В связи с обсуждаемой проблемой в докладе рассмотрены структура и свойства полимеров, деформированных в жидких средах, природа действия жидких сред на полимеры, а также некоторые аспекты практического использования холодной вытяжки твердых полимеров в жидких средах.

Влияние морфологии частично-кристаллических полимеров – полиэтилена, изотактического полипропилена, полиоксиэтилена, полиэтилентерефталата на закономерности термоокислительной и термохимической деструкции рассмотрено в двух пленарных докладах, представленных учеными ПНР и НРБ. Результаты проведенных исследований позволили выявить четкую взаимосвязь между глубиной деструкционных процессов и степенью кристалличности образцов с различной надмолекулярной структурой. Было установлено, что степень деструкции образцов с различной структурной предысторией нелинейно зависит от содержания аморфной фазы в образцах, а в сравнимых условиях образцы с мелкосферолитной структурой претерпевают процессы деструкции с более высокими скоростями (в 3–8 раз), чем образцы, имеющие крупносферолитную структуру. Исходя из этого, авторы делают вывод, что при изучении процессов деструкции частично-кристаллических полимеров важным моментом является не только кристалличность объекта, но и особенности его надмолекулярной структуры.

В докладе Р. Хирте (ГДР) на примере полиэтилена высокого давления рассмотрены некоторые аспекты проблемы, связанной с изучением процесса плавления полимеров с выпрямленными участками цепей. Показано, что температура плавления образцов с выпрямленными цепями существенно изменяется в зависимости от условий их получения. В докладе рассмотрены также вопросы влияния участков с выпрямленными цепями на процесс кристаллизации полимера в целом, а также зависимость процессов кристаллизации из расплава от длительности состояния упорядоченности. В докладе Х. Беренса (ГДР) обсуждены вопросы формирования морфологии в промышленных образцах поливинилхлорида; рассмотрены результаты изучения морфологии, полученные с помощью малоугловой рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Большое место в докладе было уделено разработке математико-статистических подходов для обработки результатов, получаемых с помощью электронной микроскопии.

Прогресс, достигнутый в последние десятилетия в области изучения морфологии полимеров, неразрывно связан с разработкой новых методических подходов, усовершенствованием приборного парка, а также с широким привлечением известных физических и физико-химических методов исследования. В связи с этим два пле-

нарных доклада (Т. И. Борисовой (СССР) «Диэлектрические методы исследования структуры полимеров» и руководителя темы «Морфология» З. Пельца уэра (ЧССР) «Новые методы электронно-микроскопической характеризации морфологии полимеров») были посвящены методологическим вопросам изучения морфологии. В докладе З. Пельца уэра рассмотрены причины возникновения артефактов при исследовании морфологии полимерных образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии вследствие воздействия электронного пучка на полимерные объекты, а также различные решения проблемы защиты образцов от радиации. Они включают как использование специальных установок, обеспечивающих проведение исследований с применением минимальной дозы облучения, так и нанесение различных защитных покрытий. В докладе рассмотрены новые методики контрастирования полимерных объектов, а также методики получения срезов с помощью криоультрамикротома при различных температурах.

В ряде докладов были рассмотрены вопросы формирования морфологии в многофазных системах – смесях, блок- и привитых сополимерах, а также результаты изучения свойств систем в зависимости от особенностей их морфологии. Рассматривали факторы, обуславливающие совместимость и сегрегацию компонентов, формирование характерной микрогетерогенной структуры и морфологии (ВНР, ПНР, СРР).

Кроме этих докладов, на микросимпозиуме было представлено еще около 30 стендовых сообщений. Все стендовые сообщения можно сгруппировать по следующим тематическим направлениям: исследование изменений надмолекулярной структуры и молекулярных характеристик при ориентации и термической обработке; морфология и свойства полимеров; формирование надмолекулярной структуры полимеров в процессе термических реакций, протекающих в отсутствие растворителя.

Большое место в тематике представленных сообщений занимали исследования, связанные с изучением особенностей механического разрушения предельно ориентированных полимеров в связи со спецификой их надмолекулярного строения. Комплекс этих исследований был проведен в базовом исследовательском центре в СССР (ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР) под руководством В. А. Марихина; в исследованиях принимали участие, кроме советских ученых, ученые ГДР, ЧССР, НРБ и ВНР. Полученные результаты, представленные в виде шести стендовых сообщений, позволили вскрыть суть процессов, протекающих при ориентационной вытяжке полимеров в предельных температурно-временных условиях. Обнаружено, что в этих условиях происходит существенное изменение аморфной фазы, в результате чего она по свойствам приближается к свойствам кристаллических областей. Вследствие этого полимер приобретает свойства жесткого одномерного кристалла, что приводит к специальному поведению этих материалов при их механическом нагружении. Существенной особенностью разрушения высокоориентированных полимеров является интенсивное развитие в них процесса образования полос сброса (кинк-полос). При исследовании процесса ориентации линейного полистирила было обнаружено возникновение нового типа кинк-полос – двойных полос сброса и предложен механизм их возникновения; была также установлена зависимость характера сбросообразования от степени вытяжки и молекулярной массы образцов. При электронно-микроскопическом изучении тонкой структуры полос сброса выявлены особенности влияния микро- и макрофибриллярного строения ориентированного полимера на очаги зарождения полос сброса, возникновение многочисленных и локализованных по границам кинк-полос субмикроскопических трещин, изучен характер их объединения, приводящий к появлению магистральных макротрещин, завершающих процесс механического разрушения полимерных материалов. Продемонстрировано, что при описании механизма зарождения и развития полос сброса применимы теоретические представления о ротационных дефектах (дисклинациях), широко используемые в теории дислокаций.

Значительное место в научной программе симпозиума заняли работы, посвященные изучению взаимосвязи структура – свойства полимеров. К ним относятся исследования, связанные с изучением влияния морфологии на прочностные, релаксационные и термические характеристики пленок, пресс-материалов и т. д., получаемых на основе промышленных полимеров (полиполефина, полиэтилентерефталат, полистирол, полиуретаны и т. д.). Исследованию структуры и механических свойств самоармированных смесей полимеров было посвящено сообщение, представленное учеными СССР и ЧССР. Самоармирование в смесях полимеров достигалось при давливании их расплавов через узкие щели или капилляры. В этом случае полимер, являющийся дисперсной фазой (полиэтилен), образует в матрице второго полимера ультратонкие волокна, ориентированные вдоль оси капилляра. Проведенные исследования показали, что при данной морфологии смеси фактором, определяющим деформационно-прочностные свойства материала, является степень ориентации фазы полистирила. В другой работе, представленной учеными ЧССР, приведены результаты сравнительного изучения морфологии поверхностного скола, внутренней морфологии и ударопрочности ряда привитых сополимеров. На основании полученных данных авторами развиваются представления о том, что знание морфологии поверхностей скола может служить качественным критерием эффективности процесса прививки.

Интересные результаты, вскрывающие причины понижения механической прочности образцов, полученных из расплавов кристаллизующихся полимеров (полиоксиметилен, полиоксиэтилен, полипропилен), были представлены в докладах ученых ПНР. Показано, что в условиях роста сферолитов из расплава полимеров в зоне раздела «расплав – растущий сферолит» возникают участки меньшей толщины («слабые места»). Для этих участков характерно наличие больших внутренних напряже-

ний. С помощью рамановской спектроскопии и ИК-микроскопии было установлено, что внутри слабых мест в результате релаксации напряжений формируется дырка. Расчет, проведенный с помощью ЭВМ, показал, что уменьшение размеров сферолитов сопровождается уменьшением числа и размеров «слабых мест». Экспериментально это подтверждается повышением ударной прочности полимерных материалов.

Несомненный интерес представляют результаты исследования морфологии полиэтилена, выполненные с помощью спектроскопии ЯМР, включая ЯМР¹³C-¹H и ЭПР (Н. К. Рот, ГДР). В докладе рассматривается возможность количественной оценки ветвлений в макромолекулах полиэтилена на основании количественного определения винильных, винилиденовых и др. групп в полимере. Показано, что короткие ветвления вызывают понижение способности полимера к кристаллизации, уменьшают плотность и температуру плавления; длинные ветвления при той же степени нарушения регулярности в полимере влияют на кристалличность, плотность и температуру плавления в существенно меньшей степени, однако оказывают сильное влияние на реологические характеристики полиэтилена.

В сообщении, представленных профессором М. Михайловым с сотр. (НРБ), рассмотрена взаимосвязь между структурой, формируемой при прессовании пленок полизиленоксида и их последующей одноосной ориентации, и комплексом деформационно-прочностных свойств, а также спецификой плавления. Установлено, что свойства пленок зависят от температуры прессования и характеризуются наличием максимума, соответствующего температуре прессования, близкой к температуре плавления полимера.

Значительное место в научной программе микросимпозиума занимали работы, посвященные исследованию морфологии полимеров, формируемой в условиях термических реакций в отсутствие растворителя. К этой группе работ относится сообщение о результатах структурных исследований полиимидов, полученных при термической внутримолекулярной циклогидратации полиамидокислот (А. В. Сидорович, СССР). На основании сопоставления химического строения термомеханических свойств и структурных особенностей образующихся полиимидов показано, что условно их можно разделить на два подкласса, для которых характерно принципиальное различие надмолекулярного строения в конденсированном твердом состоянии. Так, полиимиды, отнесенные авторами к первому классу, легко кристаллизуются или обладают ярко выраженной мезофазной упорядоченностью, близкой к кристаллическому состоянию, а конформации макроцепей предельно вытянуты. Полиимиды другого подкласса – аморфные вещества, сохраняющие конформацию клубка при переходе в твердое конденсированное состояние и не обнаруживающие даже слабой упорядоченности при термомеханическом воздействии. Для них характерен переход в текущее состояние в области температур 270–310°. Это свойство весьма ценно для получения ряда новых материалов на основе полиимидов, поскольку термостабильность их остается на уровне полимеров первого подкласса.

В другой работе, выполненной совместно учеными СССР и НРБ (В. В. Коршак, М. Михайлов и др.), рассмотрен генезис структурообразования в процессе реакции термической внутримолекулярной циклогидратации полигидразида. Полученные данные впервые позволили проследить характер сложных структурных перестроек, происходящих в твердых частично-кристаллических фортополимерах в зависимости от выбранных температурных условий реакции, а также установить четкую обратную связь между структурными особенностями полимерного реагента и закономерностями исследуемой реакции. Еще одно совместное исследование (СССР и ЧССР) посвящено рассмотрению структурных аспектов реакции термической поликликонденсации полифункциональных аминов с полифункциональными кислотами или их производными в отсутствие растворителя при температурах, лежащих существенно ниже температуры плавления более низкоплавкого мономера. Установлено, что процессу поликонденсации в таких системах предшествуют глубокие структурные превращения, происходящие в смесях исходных мономеров (плавление эвтектической смеси в одних системах, сублимация одного из мономеров, обеспечивающая реализацию химических взаимодействий по типу реакций газ – твердое тело, в других), которые существенным образом влияют на процесс формирования морфологии полимерной фазы.

Ряд стеновых докладов, представленных СССР, был посвящен исследованию влияния процесса структурообразования в полимерных покрытиях на основе эпоксидофенольных, полиуретановых, фенольноформальдегидных и других смол на свойства покрытий. Показано, что предыстория формирования покрытий определяет структурные особенности и свойства покрытий. В докладах представлены разработки физико-химических способов управления процессами структурообразования с целью снижения внутренних напряжений и повышения их прочностных и защитных характеристик.

На закрытии микросимпозиума выступили Г. Бодор (ВНР) – председатель оргкомитета микросимпозиума и А. В. Сидорович (СССР). В своих выступлениях они подвели итоги микросимпозиума, подчеркнули важность проделанной всеми его участниками работы, которая послужит стимулом дальнейшего успешного развития многостороннего сотрудничества социалистических стран по проблеме «Высокомолекулярные соединения».

Берестнева Г. Л.