

ХРОНИКА

УДК 541.64:006.3

СОВЕЩАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ

28–29 ноября 1984 г. в Москве состоялось совещание–дискуссия «Теория, структура, релаксационные явления и механизм деформирования стекол», организованное секцией физики полимеров ЦП ВХО им. Д. И. Менделеева и секцией физики и физикохимии полимеров Научного совета по высокомолекулярным соединениям АН СССР.

В работе совещания приняли участие 130 научных сотрудников из более чем 25 организаций Москвы, Ленинграда, Киева, Свердловска, Владимира, Улан-Удэ.

Г. М. Бартенев и Э. Ф. Олейник сделали обзоры состояния проблемы. В обсуждении выступили 26 человек.

Г. М. Бартенев (ИХФ АН СССР) остановился на следующих основных вопросах: типы стекол, их различие и сходство, теории стеклования. Следует различать два типа стекол, различных по природе течения выше T_c , по механизму релаксационных переходов при $T < T_c$ и, что самое главное, по физической природе стеклования – энергетической или энтропийной, хотя в любом случае стеклование представляет собой кинетическое явление. Это, с одной стороны, молекулярные стекла, с другой – ионные и ковалентные. Частосетчатые полимерные стекла (например, эпоксидные) занимают промежуточное положение между ними. По мнению докладчика, невозможно создать единую теорию стеклования для любых стекол, поскольку теория должна учитывать молекулярную и структурную специфику конкретных систем и не должна обладать избыточной универсальностью.

Э. Ф. Олейник (ИФХ АН СССР) остановился на термодинамических проблемах стеклования и в связи с этим на вопросах о структуре стекол и об «идеальном» стекле. Независимо от молекулярного строения для всех систем в стеклообразном состоянии характерно наличие общих черт: одних и тех же релаксационных переходов, в частности β -перехода, наличие избыточного свободного объема, что связано, по мнению докладчика, с дефектами в молекулярной структуре стекла. Особое внимание было удалено механизмам деформации стеклообразных тел.

В дискуссии были рассмотрены:

1. Методы машинного моделирования структуры аморфных тел (в том числе и стекол) и главным образом молекулярного движения в этих системах; были обсуждены возможности методов молекулярной динамики, броуновской динамики, динамического метода Монте-Карло (А. А. Даринский, ИВС АН СССР).

2. Механизмы движения в стеклах, в том числе и в процессах разрушения; концепция дилатонов (В. И. Веттергейн, ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР).

3. Возможности применения рентгеновских методов для исследования структуры стекол (В. В. Шлоп, ИХВС АН УССР).

4. Основы флуктуационной теории релаксации объема аморфных тел, позволяющей непротиворечиво объяснить все соответствующие экспериментальные закономерности, а также интерпретировать данные по динамическому методу СКФ – спектроскопии корреляции фотонов; так, теория приводит к выводу о наличии α - и β -процессов в любом аморфном теле (В. Г. Ростиашвили, ОИХФ АН СССР).

5. Экспериментальные доказательства того, что α - и β -процессы в полимерах обусловлены движением одних и тех же кинетических единиц, куновского сегмента (В. А. Берштейн, ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР).

6. Проблема сегментального движения в сетчатых полимерах, а также экспериментальные и теоретические соображения, свидетельствующие о наличии в аморфных системах диффузионного механизма релаксации объема, приводящего к возникновению поверхностных слоев большой (сотни мкм) протяженности (В. И. Иржак, ОИХФ АН СССР).

7. Особенности структуры силикатных стекол (Е. А. Порай-Кошиц, Институт химии силикатов АН СССР).

8. Динамические свойства низкомолекулярных стекол (И. А. Чабан, Акустический институт АН СССР).

В ряде других выступлений были также затронуты вопросы формирования структуры и разрушения неорганических и органических полимерных стекол.

На этом совещании впервые встретились ученые, работающие в области полимерных, силикатных и металлических стекол, что привело к взаимному обогащению их представлений о природе стеклообразных тел и позволило рассмотреть как общность, так и существенные различия этих систем.

1–3 апреля 1985 г. в Черноголовке состоялось совещание «Проблемы теории полимеров в твердой фазе», организованное отделением общей и технической химии и научными советами АН СССР по синтетическим материалам, химической кинетике и строению (секция «Химические реакции в твердом теле») и теории твердого тела (секция «Георетическая физика полимеров и биополимеров»), а также Комиссией по механике и физике полимеров при президиуме АН СССР. Идея организации совещания принадлежала академику Н. М. Эмануэлю, который и был председателем оргкомитета. Были представлены 200 специалистов из 44 институтов АН СССР и ряда министерств.

Главной задачей совещания было обсуждение теории полимеров по следующим направлениям: 1) кристаллические и жидкокристаллические полимеры; 2) полимерные стекла, молекулярная подвижность и локальные движения в твердых полимерах; 3) полимерные сетки и эластомеры; 4) молекулярные аспекты разрушения и прочности твердых полимеров; 5) фазовое разделение в многокомпонентных полимерных системах; 6) электронные свойства полимеров. Все эти вопросы рассматривались в форме заказных докладов (28) и стендов (94). По каждой из упомянутых проблем были организованы дискуссии, которые проходили очень активно.

Работу совещания открыл зам. председателя оргкомитета М. В. Волькенштейн, который отметил, что сейчас в полимерной физике появились проблемы, общие для науки о структуре и свойствах конденсированного состояния вещества. Полимерщики внесли существенный вклад в представления о неупорядоченных системах, в первую очередь о жидкокристаллическом и стеклообразном состояниях вещества. Физика полимера тесно связана с современной биофизикой.

Первое заседание было посвящено проблемам жидкокристаллических и кристаллизующихся полимеров. Н. С. Еникopolов остановился в основном на новых процессах, протекающих в твердых мономерах и полимерах в условиях действия механических напряжений сдвига. В таких условиях многие химические и физические процессы протекают весьма необычно. При полимеризации получены огромные величины констант скорости роста цепи, очень многие вещества, традиционно не относящиеся к классу мономеров, могут быть заполимеризованы при сдвиговой деформации, в этих же условиях идет интенсивное разрушение многих полимеров (полиэтилен, резина и другие) и даже металлов, обнаружена весьма высокая интенсивность перемешивания твердых веществ на молекулярном уровне.

Эта интенсивно развивающаяся область науки названа докладчиком химией пластического течения.

Обзорный доклад по теории ЖК-состояния полимеров сделал А. Р. Хохлов (МГУ). В докладе М. И. Шломиса (Институт механики сплошных сред) были затронуты вопросы перехода изотропной полимерной жидкости в ЖК-состояние. Ю. К. Годовский (НИФХИ им. Л. Я. Карпова) остановился на теплофизических явлениях, возникающих при ориентировании аморфно-кристаллических полимеров. А. И. Слудкер (ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР) рассмотрел вопросы теплового расширения полимерных цепей, уделив особое внимание значительным отрицательным коэффициентам теплового расширения вдоль оси макромолекулы.

Второе заседание было посвящено стеклообразному состоянию полимеров. Э. Ф. Олейник (ИХФ АН СССР) затронул ряд вопросов стеклообразного состояния полимеров, которые не укладываются в имеющиеся теоретические представления о строении стекол. В докладе были представлены новые данные по одновременным измерениям релаксации объема и энталпии в атактическом ПС, а также по пластической деформации полимерных стекол. Ю. Я. Готлиб (ИВС АН СССР) сделал обзор современных теорий локальной подвижности в полимерах и сообщил о результатах, теоретическое описание которых еще незавершено. В. Г. Росткашвили и В. И. Иржак (ОИХФ АН СССР) рассмотрели некоторые проблемы релаксации объема аморфных полимеров в области стеклования на основе предложенной ими флюктуационной модели стеклования. Я. С. Лебедев и О. Н. Карапухин (ИХФ АН СССР) рассмотрели некоторые вопросы реакционной способности различных веществ в стеклообразных матрицах.

Третье заседание было посвящено полимерным сеткам. Л. С. Присс (НИИШП) сделал обзор теории полимерных сеток и эластомеров. С. А. Патлахан (ОИХФ АН СССР) доложил новую теорию рэлеевского рассеяния света в аморфных полимерах при больших деформациях.

В. И. Герасимов (МГУ) представил новые результаты по деформации ПЭТФ. Доклад В. А. Берштейна (ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР) был посвящен природе фрагмента макромолекулы, участвующего в вынужденно-эластической деформации полимерных стекол. Автор проводил мысль о решающей роли движений β -типа в деформациях полимерных стекол. А. М. Ельяшевич (ИВС АН СССР) сделал интересный доклад о состоянии математической теории перколяций и ее возможностях при описании твердого состояния макромолекулярных объектов.

Четвертое заседание открылось докладом Г. В. Манелиса и Л. П. Смирнова (ОИХФ АН СССР) о современных проблемах теории прочности и разрушения твердых полимеров. Основное внимание было удалено кинетическим аспектам прочности и долговечности полимеров. В. А. Кабанов (МГУ) подвел некоторые итоги в области получения волокон из гибкоцепных полимеров. В докладе было показано,

что увеличение доли проходных цепей в волокнах на основе ПЭ лучше всего достигается в процессе предварительной (перед вытяжкой) закалки расплава, приводящего к фиксации мелкокристаллической структуры полимера.

Г. К. Ельяшевич (ИВС АН СССР) рассмотрела другой путь получения ориентировочных волокон, основанный на создании в расплаве молекулярных «заготовок» с несколько увеличенным расстоянием между концами цепи. При последующей ориентационной вытяжке такие заготовки образуют кристаллы с вытянутыми цепями. А. Л. Бучаченко (ИХФ АН СССР) остановился на проблемах, связанных со старением и действием стабилизаторов в стеклообразных полимерах.

Пятое заседание совещания открылось докладом Ю. С. Липатова (ИХФ АН УССР), в котором был дан обзор современных теорий фазового разделения в много-компонентных полимерных системах. Интересные новые результаты касались структуры взаимопроникающих полимерных сеток. Разделение фаз в таких системах происходит задолго до гелеобразования, что указывает на отсутствие взаимопроникновения молекулярных сеток друг в друга. С. П. Папков (НПО «Химволокно») рассмотрел структуру высокопрочных волокон из жесткоцепных полимеров, формируемых через стадию ЖК-состояния.

Интересные теоретические результаты доложила Т. М. Бирштейн (ИВС АН СССР). Анализ структуры блок-сополимеров с учетом лишь термодинамических факторов привел к выводу о возникновении суперрешеток, геометрические параметры которых хорошо согласуются с имеющимся экспериментом.

На последнем заседании в докладах В. Я. Кривнова (ИХФ АН СССР), С. А. Бразовского (ИТФ им. Л. Д. Ландау АН СССР), В. Н. Пригодина (ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР) и И. И. Украйнского (ИТФ им. Л. Д. Ландау АН СССР) были рассмотрены некоторые вопросы синтеза и свойств одномерных (полимерных) проводников.

Дискуссии и 94 стеновых доклада показали, что исследования твердого состояния полимеров в настоящий момент находятся на подъеме, и совещание отчетливо продемонстрировало это.

Олейник Э. Ф., Иржак В. И.

УДК 541.64:006.3

XVII КОЛЛОКВИУМ ПРИДУНАЙСКИХ СТРАН ПО ЕСТЕСТВЕННОМУ И ИСКУССТВЕННОМУ СТАРЕНИЮ ПОЛИМЕРОВ

С 4 по 6 июля 1985 г. в Базеле (Швейцария) проходил XVII коллоквиум придунайских стран по естественному и искусственно старению полимеров. Коллоквиум был организован швейцарской фирмой «Сиба-Гайт» – известным поставщиком на мировой рынок стабилизаторов для полимеров и других органических соединений (прежде всего антиоксидантов и фотостабилизаторов).

В работе коллоквиума приняли участие ученые из 10 стран: Болгарии, Венгрии, Голландии, Западного Берлина, Румынии, СССР, ЧССР, ФРГ, Швейцарии, Югославии. Было заслушано 25 докладов, посвященных различным аспектам деструкции и стабилизации полимеров, изучению кинетики и механизма процессов деструкции и поиска путей стабилизации полимеров различных классов.

Большое число докладов было посвящено искусственно старению полимеров в условиях повышенной ультрафиолетовой радиации с целью создания экспресс-методов прогнозирования стойкости полимеров в условиях естественного старения при их эксплуатации и хранении. В докладе Д. Коккота (ФРГ) рассмотрена роль различных погодных факторов в старении полимеров, их вклад в процесс деструкции, предложены приемы ускорения процессов старения полимеров в искусственных условиях, моделирующих естественное погодное старение полимеров различных классов; показана роль таких параметров, как спектральный состав света, энергия облучения, температура, частота смены радиации и ее отсутствие (моделирование смены дня и ночи) и продолжительность облучения, относительная влажность, наличие примесей газов, загрязняющих атмосферу в индустриальных зонах. Даны примеры, показывающие возможность получения воспроизводимых результатов и степень достоверности прогнозов по старению полимерных изделий в различных погодных условиях.

О важности спектрального состава и распределения интенсивности света в процессах искусственного и естественного старения полимеров говорилось также в докладе И. Боксхаммера (ФРГ). Здесь же было уделено большое внимание конструкциям приборов искусственного старения полимеров – ксенотестам, выпускаемых западно-германской фирмой «Оригинал Ханау Хербайс».

Близкие проблемы были изложены в докладе Ф. Трубирохи (Западный Берлин), где было отмечено, что эффективность облучения полимерных изделий (как и старение) в значительной степени зависит от угла падения лучей на образец. Здесь важно учитывать возможность отражения лучей, падающих на образец. Была показана роль природы полимерного материала, молекуллярной ориентации, степени кристалличности и качества поверхности в поглощении света образцом.