

ХРОНИКА

Х МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ИЮПАК ПО ПОЛИМЕРНЫМ СЕТКАМ «NETWORKS 90»

С 21 по 25 мая 1990 г. в г. Иерусалиме (Израиль) состоялся X Международный симпозиум ИЮПАК по полимерным сеткам «Networks 90». В работе симпозиума приняло участие более 200 ученых из европейских стран (в том числе 7 из СССР), США, Канады, Японии, КНР и некоторых других стран, которые представили 48 плenaryных докладов и более 55 стендовых сообщений.

Оргкомитет симпозиума вынес на обсуждение следующие проблемы.

Динамика, теория эластичности, взаимосвязь структура – свойства сеток.

Взаимопроникающие сетки.

Экспериментальные методики.

Диффузия низкомолекулярных соединений и полимеров в сетках.

Эффект «бабочки».

Гелеобразование, переход золь – гель.

Химические процессы образования и структура сеток.

Скейлинг, зацепления, рептации.

Одной из основных проблем сетчатых полимеров является установление взаимосвязи статических и динамических свойств с топологической и надмолекулярной структурой сеток. Пути ее решения связывают как с дальнейшим развитием теории высокоэластичности, так и с разработкой и использованием новых экспериментальных методов анализа структуры сеток как в исходном, так и напряженном состояниях.

В докладе Килиана (ФРГ) проведен теоретический анализ влияния плотности сшивок и распределения межузловых цепей по длине на деформационно-прочностные свойства сеток в широком диапазоне деформаций. Показано, что наблюдающийся в эксперименте для многих сеток эффект упрочнения при больших деформациях обусловлен нагружением все большего числа межузловых цепей. Развитые подходы и полученные результаты применимы как к химическим, так и физическим сеткам. В докладе Жильбера (Израиль) изложен способ повышения ударной прочности отверженной композиции тетраглицидиловый эфир диаминодифенилметана – диаминодифенилсульфон путем введения полиэфиримиды в количестве до 30 вес. %. В присутствии данных полимерных добавок возрастает ударная прочность композиций, а модуль Юнга, прочность и удлинение при разрыве практически не меняются. Разрушение исходной немодифицированной композиции является хрупким, тогда как разрушение модифицированных композиций сопровождается появлением зон пластичности в областях, обогащенных полиэфиримидом.

Теория эластичности набухших сетчатых полимеров, основанная на расчете плотности свободной энергии сеток с учетом вклада золь- и гель-фракций развита в докладе Эйхигера (США): получено выражение, связывающее напряжение и деформацию в виде полинома по степеням удлинения; проведен расчет коэффициентов при первых членах разложения. Хоркай (Венгрия) и Геритц (ФРГ) изложили результаты исследований высокоэластичной деформации гелей сетчатого поливинилацетата и эластомеров: были обсуждены условия применимости теории высокоэластичности, и в частности формулы $\sigma \sim \lambda - \lambda^{-2}$; показано, что модуль сдвига набухших сеток пропорционален доле полимера в степени $1/3$, и его абсолютное значение уменьшается при улучшении термодинамического качества растворителя.

Структура набухших сеток и релаксация напряжений в них с учетом течения, трения полимеров и диффузионного движения полимерных молекул через сетку зацеплений обсуждались в докладах Эдвардса (Англия) и Коэна (США). Полагают, что проскальзывание полимерных молекул аналогично течению молекул в трубке. Анализ диффузии полимеров проведен на основании скейлинговой теории: показано, что в набухших сетках ПДМС коэффициент диффузии пропорционален доле «сухого» полимера в степени 0,73 и слабо зависит от степени связности сетки.

Оценка радиуса инерции межузловых цепей и размера цепей в продольном и поперечном направлениях при одноосной деформации сеток с учетом стерических ограничений и потенциала взаимодействия полимерной молекула – сетка рассмотрены

ны в докладе Присса (СССР). Полагают, что учет ограничения подвижности цепей при деформации сеток должен привести к более точному совпадению эксперимента и теории.

Метод оценки ориентации цепей, основанный на использовании ЯМР ^2D -спектроскопии при анализе структуры сеток на основе меченых дейтерием цепей ПДМС, спищих по концевым группам, развит в докладе Самульски (США) и Делоха (Франция). Показано, что квадрупольное взаимодействие в ориентированных сетках не усредняется, и величина расцепления пропорциональна ориентации. Данный метод представляется перспективным для раздельного определения степени ориентации междузловых цепей различной длины.

Модель релаксации напряжений в полимерах с физическими узлами зацеплений, согласно которой время релаксации обоих концов полимерной цепи зависит от их молекулярной массы, а также с учетом того, что напряженные участки диффундируют под нагрузкой вдоль цепи, предложена Клаузо (Франция). Согласно модели, вязкость расплава монодисперсного полимера пропорциональна молекулярной массе в степени 3,14.

Анализ структуры сеток при растяжении с учетом как ковалентных взаимодействий вдоль цепи, так и нековалентных взаимодействий пар атомов одной и той же или различных полимерных цепей проведен в докладе Вейнера (США). Получено выражение, связывающее напряжение и деформацию в широком интервале деформаций «сухих» и набухших сеток.

Деформационно-прочностные и оптические свойства сеток политетрагидрофурана, полученных спищанием по концевым группам исходных полимерных молекул с различной степенью полимеризации, рассмотрены в докладе Штейна (США). Показано, что междузловые цепи различной молекулярной массы ориентируются по разному при растяжении, что приводит к кристаллизации более напряженных коротких цепей. Междузловые цепи в моно- и бимодальных сетках ориентированы различным образом.

Механизм поглощения энергии при пластической деформации в стеклообразных сетчатых полимерах рассмотрен в сообщении Олейника (СССР). Сформулированы особенности пластического течения и установлены термодинамические параметры дефектов пластичности.

Деформационно-прочностные и релаксационные свойства физических термообратимых гелей рассмотрены в докладе Милюниффа (Голландия) и сообщении Роговиной (СССР). Получена зависимость температуры гелеобразования от концентрации тройного блок-сополимера ПС – полизопрен – ПС в растворе α -тетрадекана, а также установлены особенности структурирования растворов иономеров на основе ПДМС.

В докладе Илавского (ЧСФР) отмечено, что гидрогели полидиэтилакриламида, содержащие до 5 мол.% натриевой соли метакриловой кислоты, обратимо коллапсируют при изменении температуры. Отмечены аномальное влияние электролита на температуру коллапса, а также аномалии температурной зависимости электропроводности подобных систем.

По-прежнему большой интерес вызывают взаимопроникающие сетки (ВПС) и полу-ВПС. В докладе Томаса (США) обсуждены деформационно-прочностные свойства ВПС на основе звездообразных ПС и полизопрена и отмечена существенная зависимость этих свойств от числа лучей в полимерах; эти ВПС имеют микродоменную структуру, причем оба компонента образуют непрерывные фазы. Совместимость полу-ВПС на основе поливинилметиленового эфира и спищего ПС уменьшается при увеличении плотности спишивок. Удаление линейного полимера экстракцией из полу-ВПС приводит к микрочастистому спищому ПС. Стадлер (ФРГ) подчеркнул перспективность использования полученных микрочастистых спищих ПС в качестве мембран, фаз-носителей и жестких стеклообразных пен.

Метод малоуглового рассеяния нейтронов использован для установления структуры ВПС на основе ПДМС и дейтерированного ПС или полиметакриловой кислоты. Показано, что межфазные зоны имеют диффузное строение и размер зон возрастает от 200 до 600 Å при увеличении содержания ПС в ВПС до 60 вес.% (Ричардс, Англия). Методом электронной микроскопии проведены исследования морфологии данных ВПС: показано, что полиметакриловая кислота является непрерывной фазой в широком интервале состава ВПС.

В докладе Талмона (Израиль) предложен оригинальный прием использования воды как «проявителей» микроструктуры латексов: показано, что при электронной микроскопии пропускания в образцах, охлажденных до 80 K, образующиеся во льду радикалы вызывают деструкцию полимерных цепей, что в свою очередь приводит к полостям на границе латекс – лед.

Бастид, Буз (Франция) и Гронски (ФРГ) провели исследования структуры исходных и односторонне-растянутых сеток, полученных спищанием длинных полимерных цепей ПС и СКД. Структуру полученных сеток (число эластически активных цепей, количество внутримолекулярных петель и длину свободных концов) рассчитывали методом Монте-Карло. Сетки характеризуются двумя временами релаксации, которые соответствуют движению участков цепи: между спишивками (малые времена ЯМР ^2D -релаксации) и свободных концов (большие времена): вклад первого типа движений падает при уменьшении плотности спишивок и достигает предела при $M_c = 2 \cdot 10^4$, что соответствует физическим зацеплениям в сетках.

Одноосное растяжение сеток в высокоэластическом состоянии или набухших сеток приводит к тому, что интенсивность рассеяния света, быстрых электронов в

нейtronов приобретает характерную форму «бабочки». Линии равной интенсивности рассеяния, образующие «бабочку», изменяются при увеличении степени растяжения образца, и при этом интенсивность рассеяния нейтронов возрастает в направлении растяжения и уменьшается в перпендикулярном направлении. Полагают, что причиной появления картин рассеяния типа «бабочки» является неравномерное нагружение коротких и длинных межузловых цепей, а также свободных концов в сетках. Обсуждается влияние таких неоднородностей сеток как различные значения M_c , петли, свободные концы, неравномерная плотность спицок на вид картины рассеяния в виде «бабочки». Следует подчеркнуть, что за 3–5 лет, прошедших с момента появления первых публикаций о картинах рассеяния в форме «бабочки», сделан большой прогресс в понимании природы явления и его интерпретации. Вообще говоря, картина рассеяния типа «бабочки» свидетельствует о неоднородности структуры сеток на надмолекулярном и топологическом уровнях.

В докладах Броэрд - Вирата (Франция) и Тиррела (США) обсуждалась зависимость коэффициентов само- и взаимодиффузии полимеров от их молекулярной массы в совместимых и несовместимых смесях, и сделаны заключения о скорости фазового разделения, а также о реологии расплава полимерных смесей. Рассмотрена модель взаимодиффузии, согласно которой полимерные цепи диффундируют в движущихся трубках, образованных другими полимерными цепями, в результате чего коэффициенты самодиффузии определяются трением сегментов; в концентрированных растворах следует учитывать флуктуацию концентрации полимерных сегментов и образование долгоживущих ассоциатов.

Специальное заседание симпозиума было посвящено развитию теории скейлинга для исследования процессов образования и структуры разветвленных и сетчатых полимеров.

Адам (Франция) изложила результаты исследований поведения макромолекул в предгелевой области методами скейлинга. Установлены скейлинговые зависимости, описывающие увеличение молекулярной массы от конверсии функциональных групп вблизи гель-точки для различных случаев образования сетчатых полимеров. Оценена размерность разветвленной макромолекулы при переходе золь – гель с позиций теории фракталов, равная 1,98, и установлено также соотношение фрактальных размерностей разветвленной и линейной молекул одной и той же молекулярной массы, составляющее 1,20.

Аналогичные подходы к анализу золь-гель-перехода с позиций теории фракталов изложены в докладах Мартина, Хендриксаона, Винтера (США), Греста (ФРГ) и Бремера (Голландия). Объектами исследований являлись системы эпоксидная смола – диамин, казеин, а также радиационно сщитые полимерные расплавы, сетки, полученные при полимеризации γ -функциональных мономеров, и ряд физических сеток. Показано, что размерность фракталов различных полимеров при золь-гель-переходе находится в пределах 1,8–2,3.

Способ расчета деформационно-прочностных свойств сеток при сложных нагрузках, основанный на вычислении свободной энергии системы, представлен в докладе Александера (Израиль). При расчете свободной энергии учитывается непрерывность сетки, изменение конфигурации полимерных цепей и связанное с этим изменение поверхностных и осмотических сил. Развиты скейлинговые подходы к оценке параметров сеток при неаффинном поведении слабосшитых полимерных сеток.

В докладе Рубинштейна (США) обсуждалось влияние зацеплений в сетках вблизи гель-точки на время релаксации коротких и длинных цепей. Рассмотрена скейлинговая модель, согласно которой цепи не имеют петель и движутся в потенциальном поле полимерной трубы. Показано, что время проскальзываивания цепи экспоненциально возрастает при увеличении числа зацеплений; установлены зависимости времени релаксации зацепленных цепей с учетом внутренних напряжений от величины эффективной молекулярной массы цепи между зацеплениями (эта величина меньше M_c). Получено выражение для зависимости модуля сдвига сеток в высокоэластическом состоянии от времени воздействия механических напряжений.

Особый интерес был проявлен к докладу Де Женна (Франция), который на основании скейлинговых представлений рассмотрел влияние природы и термодинамического качества растворителя, длины цепи и концентрации полимера в ходе анионной полимеризации на размер полимерного клубка, на вероятность процесса циклизации и образование полимеров типа кольцо в кольце (макрокатапаны).

В докладах, посвященных исследованию биополимеров, значительное внимание было уделено сопоставлению экспериментальных характеристик гелеобразующих систем и гелей с теоретическими предсказаниями на основе переколяционных моделей и скейлинговых представлений. В докладе Пальма (Италия) изложены результаты исследования спинодального распада водных растворов полипептидов и полисахаридов при различных температурах и концентрациях. Методом динамического светорассеяния отмечены аномальные флуктуации концентрации полимера в метастабильной области, сопровождающиеся образованием переколяционных сеток при достаточно низких концентрациях полимеров. Фазовое расслоение приводит к переходу клубок – спираль и самоорганизации спиральной формы биополимеров. Предложена фазовая диаграмма этих систем, отражающая конкуренцию процессов спинодального распада и переходов спираль – клубок.

Ряд докладов был посвящен исследованию кинетики и механизма процессов сеткообразования. Эпоксидные смолы, отверженные под действием различных аминов и ангидридов, и способы их модификации различными функциональными кау-

чуками по прежнему находятся в центре внимания исследователей. Показано (Додук, Израиль), что морфология эпоксидных сеток в присутствии эластомеров зависит от температуры отверждения, точнее от соотношения скоростей отверждения эпоксидных смол и формирования новой фазы каучука.

Структура ПУ-сеток на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и ди- или триолов полиоксипропилена обсуждалась в докладе Душека (ЧСФР): методом теории ветвящихся процессов рассчитана структура сеток с учетом основных (реакции изоцианат – спирт, тримеризация изоцианатов) и большого числа побочных реакций и получены выражения для числа эластически активных цепей, доли золь- и гель-фракций и модуля сдвига в зависимости от состава смономеров и температуры отверждения.

Влияние молекулярной массы, функциональности, строения и мольного соотношения реагентов при синтезе ПУ-сеток на основе триолов и тетраолов пролиоксипропилена и гексаметилен- и 4,4'-дифенилметандиизоцианатов рассмотрено в докладе Степто (США). Показано, что модуль Юнга «сухих» сеток уменьшается при разбавлении системы на стадии синтеза, что автор связывает с увеличением вклада внутримолекулярных реакций циклизации; проведен расчет структуры сеток методом Монте-Карло и обсуждены возможные причины различий расчетных и экспериментальных данных.

В стеновых сообщениях были представлены результаты исследований некоторых конкретных свойств сетчатых полимеров.

Анализ докладов и стеновых сообщений, дискуссии и беседы с участниками показали, что по-прежнему основным направлением является установление взаимосвязи структура – свойства сетчатых полимеров; при этом особое внимание уделяется установлению структуры сеток при деформации и разделению вклада межузловых цепей различной длины. Другим важным направлением является установление механизмов релаксации напряжений в сетках при их деформации.

Отличительной особенностью данного симпозиума явилось широкое применение современных прецизионных физических методов анализа структуры и свойств «сухих» и набухших сеток, таких как динамическое светорассеяние, малоугловое рассеяние нейтронов различной энергии, быстрых электронов и света, охватывающее весь диапазон характерных размеров в сетках, голография, поглощение ультразвука, ЯМР-спектроскопия на различных ядрах и т. д. Использование этих методов позволило получить принципиально новые результаты о степени однородности сеток, об ориентации межузловых цепей различной молекулярной массы при одноосной деформации, об изменении формы полимерного клубка в направлениях, перпендикулярном и параллельном вытяжке, о форме и размерах фаз и межфазных областей в ВПС и полу-ВПС. Основным выводом этих исследований является установление неоднородности структуры «сухих» и набухших сеток и неравномерность нагружения межузловых цепей.

Дальнейшее развитие получили теория скейлинга, фракталов и перколяционные модели сеток применительно к анализу золь-гель-перехода при различных способах синтеза, к пониманию структуры разветвленных макромолекул в предгелевой области, к установлению зависимости диффузии и переноса от структуры сеток.

Маркевич М. А.