



СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ МЕДВЕДЕВ

(К 75-летию со дня рождения)

Развитие современной химии высокомолекулярных соединений неразрывно связано с именем выдающегося советского ученого — академика Сергея Сергеевича Медведева, 75-летие со дня рождения которого исполнилось 17 мая 1966 г.

Свою научную деятельность С. С. Медведев начал около 50 лет назад. Уже в первых работах, посвященных исследованиям реакций окисления органических соединений, на основе которых С. С. Медведевым была развита теория медленного окисления углеводородов, им были высказаны идеи, оказавшиеся в дальнейшем особенно плодотворными при установлении связи между реакциями окисления и полимеризации. Широкие исследования, выполненные в этой работе, показали, что одновременно протекающие процессы окисления и полимеризации возникают и развиваются через общие активные центры.

При исследовании механизма полимеризации решающее значение для создания теории этого процесса имело представление о свободных радикалах, как источниках инициирования и участниках роста полимерных цепей. Результатом этих исследований явилась необходимость выяснения роли элементарных актов, составляющих полимеризационный процесс и определяющих его общую скорость. Учение о свободных радикалах как конкретных участниках цепного процесса, развитое С. С. Медведевым, позволило понять химическую природу элементарных реакций, составляющих процесс полимеризации, и на основе кинетических и других исследований найти основные количественные закономерности этих сложных реакций. Количественный подход к рассмотрению механизма реакций полимеризации был широко использован Сергеем Сергеевичем во всех его дальнейших работах, охватывающих широкий круг полимеризационных процессов. Впервые было сформулировано понятие о вещественном инициаторе, как источнике возникновения свободных радикалов, открыто явление возрастания скорости инициирования при использовании окисительно-восстановительных систем, получивших в дальнейшем широкое применение в технике, экспериментально показано и количественно рассмотрено значение передачи цепи, как одного из факторов, определяющих средний молекулярный вес полимеров.

Самостоятельное значение приобрели работы Сергея Сергеевича в области глубокой полимеризации. Им было показано, что возникновение в этом случае значительных кинетических эффектов обусловлено накоплением в системе радикалов, объем которых значительно подавлен вследствие высокой вязкости системы. К этому разделу относятся исследования механизма так называемой омега-полимеризации, приводящей к образованию сетчатых структур в результате возникновения новых активных центров в сетке полимера.

С. С. Медведевым были широко развиты исследования эмульсионной полимеризации, на основании которых им были созданы новые представления о механизме этого вида полимеризации.

В лаборатории, руководимой Сергеем Сергеевичем, весьма существенное значение для развития теории радикальной полимеризации имели работы в области фото-полимеризации. Были начаты и плодотворно развиты количественные исследования в области совместной полимеризации, приведшие к важным теоретическим и практическим результатам. На основе этих работ была получена возможность теоретического анализа проблемы реакционноспособности мономеров и свободных радикалов в зависимости от их строения. Широкий размах получили работы в области радиационной химии полимеров, впервые начатые в СССР С. С. Медведевым. Наряду с исследованиями радикальной полимеризации в последнее время широко развиваются работы С. С. Медведева и его сотрудниками в области каталитической ионной полимеризации. Нельзя не отметить, что так называемые «живые» полимеры, механизм образования которых широко обсуждается в последние годы в литературе, были экспериментально обнаружены в работах С. С. Медведева несколько десятилетий тому назад.

Сергеем Сергеевичем были найдены основные закономерности полимеризации, протекающей под действием органических соединений щелочных металлов, и выяснен механизм этого вида полимеризации. Показана исключительная роль ассоциации высокомолекулярных литийорганических соединений в углеводородной среде. Были сформулированы общие закономерности, определяющие взаимодействие щелочных металлов и ароматических соединений в различных средах. Дальнейшее развитие этих работ позволило установить, что реакции роста цепи в углеводородных средах протекают по координационному механизму, при котором в актах роста цепи участвуют две компоненты активного центра — металлическая и карбанионная. Было установлено, что координационная полимеризация характеризуется высокой селективностью и направленностью регулирования состава и строения полимерных цепей.

При переходе к электронодонорным средам механизм полимеризации изменяется от координационного к анионному вследствие сольватации активных центров. При этом существенную роль играет температура, природа щелочного металла, строение молекул растворителя. В ряде случаев сольватация тормозится из-за стерических причин. Было показано, что прочность образующихся сольватов уменьшается с ростом ионного радиуса щелочных металлов в их ряду, в связи с чем в присутствии калийорганических соединений, даже в средах с относительно высокой сольватирующей способностью, образуются мало сольвированные центры, обладающие значительной координирующей способностью. При проведении анионной полимеризации в одних и тех же условиях было установлено, что в зависимости от природы мономера и соответствующего ему карбаниона определяющую роль в актах роста цепи играют свободные ионы или ионные пары.

В последнее время С. С. Медведевым и его сотрудниками плодотворно развиваются исследования в мало изученной области анионной и координационной полимеризации углеводородных и полярных мономеров в присутствии соединений металлов II-й группы периодической системы. Было при этом показано, что полимеризация акрилатов под действием магнийорганических соединений характеризуется наличием конкурирующих реакций взаимодействия этих соединений с различными функциональными группами молекулы мономера. Соотношение скоростей реакций, приводящих либо к росту полимерной цепи, либо к дезактивации активных центров, определяется температурой, строением акрилатов и структурой органической компоненты магнийорганического соединения. Полученные результаты о механизме взаимодействия магнийорганических соединений с двойными связями мономеров различного строения и другими функциональными группами представляют большой интерес как для создания новых методов получения полимеров с ценными свойствами, так и для синтетической органической химии вообще.

С. С. Медведевым была показана равновесная природа реакции образования активных центров при полимеризации в присутствии комбинированных катализаторов. Найдено, что в координационной полимеризации в присутствии комбинированных катализаторов, как и в присутствии соединений щелочных металлов в углеводородной среде, определяющее влияние на акты роста оказывает связь $\text{Me} - \text{C}$, что приводит к следующим важным закономерностям: большой продолжительности жизни активных центров, существенному влиянию природы металла на строение образующихся полимеров и высокой селективности актов роста цепи, обусловливающей образование стереорегулярных полимеров. Однако эти две группы каталитических систем обладают в то же время рядом специфических особенностей, связанных в первую очередь с различием в строении металлической компоненты активного центра (щелочные или переходные металлы).

Механизм полимеризации в присутствии комплексных катализаторов на основе соединений кобальта, позволяющей получить стереорегулярный полибутадиен, был детально рассмотрен Сергеем Сергеевичем и его сотрудниками на основе прецизионных исследований этого процесса.

Исследования в области катионной полимеризации и сополимеризации привели к открытию новых важных фактов и закономерностей. Так, были выявлены своеобразные особенности полимеризации под действием галогенидов металлов IV группы, и было показано, что направление реакции полимеризации существенно зависит от соотношения компонентов каталитической системы и условий проведения процесса.

Эти новые результаты дали возможность объяснить с единой точки зрения большой экспериментальный материал, накопленный в области катионной полимеризации. Были установлены антибатность между активностями карбониевого иона и мономера, возрастание скорости в процессе полимеризации, как результат изменения скорости инициирования, и существенная роль стерических и полярных факторов в актах развития ионных цепей.

В работах С. С. Медведева и его сотрудников были изучены особенности кинетики, равновесия реакций образования гетероцепочных полимеров методом катионной полимеризации кислородсодержащих циклов и природа активных центров в этих процессах. Показано, что в ряде случаев полимеризация протекает по типу «живущих» полимеров без обрыва цепей, что дает возможность сравнительно легко регулировать молекулярные веса полимеров, осуществлять синтез блок-полимеров и др. На основании проведенных исследований выявлены факторы, определяющие реакционную способность этого класса соединений в реакциях гомо- и сополимеризации.

Наряду с плодотворными исследованиями в области анионной и анионно-координационной полимеризации в последнее время С. С. Медведев с сотрудниками широко развивают оригинальные исследования в области эмульсионной полимеризации, позволяющей в специальных условиях получать стереорегулярные полимеры.

Фундаментальные работы С. С. Медведева и созданной им научной школы в области полимеризационных процессов, сыграли выдающуюся роль в развитии теории этого важнейшего раздела химии высокомолекулярных соединений. Учение о полимеризационных процессах, развитое Сергеем Сергеевичем, творчески используется во многих институтах и в промышленности. Многие из полимеров, впервые синтезированных в лаборатории С. С. Медведева, широко применяются в настоящее время в различных областях техники.

Наряду с обширными научными исследованиями Сергей Сергеевич в течение многих лет ведет большую педагогическую и организационную работу. Научные идеи С. С. Медведева успешно и творчески продолжают развивать его многочисленные ученики в различных лабораториях Советского Союза и за рубежом, со многими из которых Сергей Сергеевич поддерживает постоянную научную связь.

Сергей Сергеевич Медведев, полный энергии, творческих сил и научных замыслов, продолжает плодотворно развивать основные разделы химии высокомолекулярных соединений.

Редакционная коллегия и редакция журнала сердечно поздравляют Сергея Сергеевича со знаменательной датой его юбилея и желают ему долгих лет жизни, крепкого здоровья и дальнейших успехов в его выдающейся научной деятельности.