



## ОТЕЧЕСТВЕННАЯ НАУКА О ПОЛИМЕРАХ ЗА ПЯТЬДЕСЯТ ЛЕТ

Великие свершения советского народа за пятьдесят лет развития Советского государства, осуществленные под руководством Коммунистической партии, во многом обязаны заботам партии о прогрессе науки в нашей стране. Иначе и не могло быть, ибо само возникновение советского государства явилось результатом научного предвидения, практической реализации гениального учения В. И. Ленина — ленинизма, одним из положений которого предусматривалась возможность и неизбежность построения социализма в одной отдельно взятой стране, независимо от капиталистического окружения. Огромна и общеизвестна роль В. И. Ленина еще в самом начале становления советского государства в деле развития науки в нашей стране, приближения науки к запросам практики. В. И. Ленин неоднократно призывал к необходимости широкого использования научных данных для осуществления быстрейшего развития производительных сил страны, привлечения крупнейших ученых к разработке научных проблем, обеспечивающих решение этих задач. В своем «Наброске плана научно-технических работ» В. И. Ленинставил перед Российской Академией наук ряд важнейших исследовательских проблем, обеспечивающих подъем народного хозяйства, основанный на рациональном размещении промышленности, развитии сырьевой базы, электрификации основных отраслей хозяйства, общем научно-техническом прогрессе. Привлечение академической науки к активному участию в обеспечении развития производительных сил страны явилось тогда беспрецедентным в мировой истории вообще.

Мы знаем, каких поистине замечательных успехов добилась наша страна от такого союза науки и практики, основы которого были заложены В. И. Лениным и последовательно развиты всей деятельностью Коммунистической партии Советского Союза. Наука в нашей стране стала делом государственного значения, она является важнейшим элементом повышения производительных сил страны. И если деятельность ученых неизмеримо выросла, то не в меньшей степени возросла и их ответственность по осуществлению научного прогресса в каждой из областей современного научного знания. В Программе КПСС, принятой XXII съездом Коммунистической партии, поставлена задача в ближайшие двадцать лет «закрепить за советской наукой завоеванные позиции в важнейших отраслях знания и занять ведущее положение в мировой науке по всем основным направлениям...».

Реальность решения этой задачи, как и коренная причина достигнутых успехов советской науки, обусловлены, по существу, социальными закономерностями развития советского государства. Творческое приобщение народа к осуществлению научно-технического прогресса в нашей стране, исключительно благоприятные условия становления научного таланта исследователя, всенародное содействие развитию науки Коммунистической партией и Советским Правительством явились на всем протяжении Великого пятидесятилетия Советского государства той исключительно благоприятной почвой, на которой так мощно разрослись и продолжают бурно прорастать «семена науки для жатвы народной».

Уже в самом начале организации Советского государства по указанию В. И. Ленина была создана основная сеть специализированных научно-исследовательских учреждений. Среди них были созданы также и такие исследовательские организации, как Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе в Ленинграде и Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова в Москве, которые сыграли впоследствии огромную роль в становлении и развитии науки о полимерах в нашей стране. До Октябрьской революции научно-исследовательская работа была почти целиком сосредоточена в маломощных лабораториях Российской Академии наук и на кафедрах в высших учебных заведениях, главным образом, в университетах. За пятьдесят лет развития Советского государства число исследовательских учреждений и высших учебных заведений, а отсюда и научных работников резко возросло. Так, за годы Советской власти число научных сотрудников Академии наук возросло более чем в 200 раз, а бюджет — почти в 1000 раз. В настоящее время в нашей стране в научных учреждениях работает свыше 400 000 человек, среди которых более 15 000 докторов и свыше 100 000 кандидатов наук. Число научно-исследовательских организаций и высших учебных заведений, на кафедрах которых проводятся исследовательские работы, составляет около 4000.

\* \* \*

Содействуя развитию всех областей современного научного знания и народного хозяйства в целом, Коммунистическая партия большое внимание уделяла также развитию химической науки и отечественной химической промышленности. Не лишне напомнить, что в дореволюционной России не было своей крупной химической промышленности. Более одной трети потребления химических продуктов приходилось на долю импорта. В то же время иностранный капитал, вложенный в химическую промышленность дореволюционной России, составлял примерно половину. Это пагубно сказывалось на характере развития этой отрасли промышленности, поскольку иностранные монополии игнорировали национальные интересы страны.

Поэтому в первые же годы становления Советского государства были приняты энергичные меры к преодолению указанного отставания. Уже в знаменитом плане ГОЭЛРО, разработка которого была осуществлена по инициативе В. И. Ленина, предусматривались быстрые темпы развития химической промышленности Советской России. В дальнейшем эта забота о развитии химической промышленности и химического научного знания отражается в ряде постановлений Советского правительства, решений пленумов и съездов Коммунистической партии. И советская химическая промышленность, а с ней и ряд химических наук начали резко повышать темпы своего роста.

Если в области основной химии (кислоты, основания, соли и удобрения) еще в дореволюционной России было организовано их производство, правда, на мелких предприятиях и в недопустимо ограниченных масштабах, то в области полимерной химии, кроме искусственного, гидратцеллюлозного шелка (вискозы) и нитрацеллюлозы почти никакой продукции не вырабатывалось. Небольшие кустарные предприятия производили некоторые фенолформальдегидные полимерные изделия методом конденсации фенола с формальдегидом в присутствии нефтяных сульфокислот (контакт Петрова), разработанным Г. С. Петровым, Н. Н. Тарасовым и И. П. Лосевым. В это время за рубежом промышленности синтетических полимеров почти не было, так же как и не было еще сформировавшейся науки о полимерах.

Однако после первой мировой войны началось интенсивное развитие во всем мире химической промышленности, в частности, полимерной промышленности, главным образом, в направлении синтеза высокомолекулярных соединений.

В Советской России после периода борьбы с хозяйственной разрухой, иностранной интервенцией и внутренней контрреволюцией начался известный всему миру напряженный период индустриализации страны, воплощенный в пятилетних планах. В этот период заботы Коммунистической партии о развитии химической науки и промышленности существенно возросли. В решениях XVIII съезда, принятых в марте 1939 г., была поставлена задача уделить основное внимание третьего пятилетнего плана химической промышленности, сделать третью пятилетку пятилеткой химии.

Наряду с ростом промышленности основной химии была поставлена задача резко увеличить производство полимерных материалов (каучука, искусственного волокна, пластических масс), обеспечить внедрение передовых методов химического производства. К этому времени уже были созданы первоклассные отраслевые научно-исследовательские институты по всем основным проблемам производства каучука и резин, пластических масс, химических волокон и пленок, лакокрасочных покрытий. Значительно возрос объем и уровень теоретических и поисковых исследований в области синтеза и свойств высокомолекулярных соединений, физико-химических и технологических основ их переработки.

Развязанная гитлеровской Германией в 1941 г. Великая Отечественная война лишила нашу страну возможности выполнения третьей химической пятилетки. В годы войны химическая промышленность в большей степени была связана с выпуском продукции, необходимой для фронта и обороны страны.

После окончания войны Коммунистическая партия продолжала систематически заниматься вопросами подъема химической промышленности, скорейшего восстановления разрушенных войной заводов и дальнейшего ускоренного развития химических производств.

В результате мер, принятых нашей Партией и Правительством, огромной созидательной работе ученых, строителей, машиностроителей и рабочих отечественная химическая промышленность превратилась в мощную, построенную по последнему слову техники, индустриальную отрасль народного хозяйства. Объем химической промышленности нашей страны за годы Советской власти вырос более чем в 300 раз. В химической промышленности созданы крупнейшие комбинаты и заводы, целые новые отрасли, о которых и не мечтали в старой России. Сейчас более 60 процентов основного фонда химической промышленности составляют предприятия и производства, построенные за последние десять лет. Советская химическая промышленность по объему промышленного производства прочно занимает второе место в мире.

Следует подчеркнуть, что особое внимание в последний период приобрели проблемы ускоренного развития полимерной промышленности. В решениях майского (1958 г.) и последующих Пленумов ЦК КПСС, в решениях съездов Партии, а также в Программе КПСС, принятой на XXII съезде Партии, ускоренное развитие полимерной индустрии и всемерный рост научно-исследовательских теоретических, поисковых и технологических работ в области полимеров получили свою практическую реализацию. С 1958 г. значительно увеличилось число специализированных научных учреждений по разнообразным областям полимерной науки и техники. Были существенно расширены уже организованные ранее научно-исследовательские институты, работающие над разрешением проблем полимерной науки и промышленности, создана большая сеть проблемных лабораторий в высших учебных заведениях, организованы новые институты и крупные отделы в составе Академии наук СССР и Академий наук союзных республик. В 1959 г. стал впервые издаваться академический периодический орган — «Высокомолекулярные соединения», а также ряд отраслевых полимерных журналов. Все это в огромной степени содействовало подъему отечественной промышленности синтетических материалов и науки о

высокомолекулярных соединениях, что явилось существенным вкладом в обеспечение общего научно-технического прогресса страны.

За все 50 лет бурного развития Советского государства отечественная наука о полимерах внесла и свою достойную часть в мировую полимерную науку, вышла на передовые позиции этой мировой науки, определила новые, оригинальные пути ее развития. В связи с этим представляет интерес осветить в самых кратких чертах основные результаты работ советских ученых по основным разделам учения о полимерах: синтезу и химическим свойствам полимеров, структуре полимеров, растворам полимеров, общим закономерностям полимерного состояния вещества. Естественно, что само возникновение науки о полимерах, или, точнее, о полимерном состоянии вещества, явилось, как это бывает в любой науке, результатом благовременного накопления большого числа экспериментальных фактов, послуживших вместе с новыми данными тому широкому обобщению, которое приводит к значительным сдвигам в развитии той или иной науки или к возникновению новой области знания. Так и в учении о полимерах. Еще задолго до его возникновения было выполнено немало работ, вскрывающих те или иные процессы и явления, связанные с получением и свойствами полимеров, однозначное объяснение которым было дано значительно позднее. Ряд таких работ был выполнен, главным образом, в области изучения процессов полимеризации и изучения свойств растворов высокомолекулярных соединений и в дореволюционной России. Некоторые из этих работ, развитые затем уже в Советской России, послужили основанием к решению важных практических задач, например, промышленной реализации метода изготовления синтетического каучука.

Поэтому при рассмотрении основных исследований советских ученых, которые явились существенным вкладом в развитие мировой науки о полимерах, необходимо хотя бы упомянуть наиболее ценные работы, проведенные в дореволюционной России, а также в других странах мира в той последовательности, как это предусматривается характером изложения дальнейшего материала.

### **Синтез и химические свойства полимеров**

Впервые химическое взаимодействие молекул непредельных углеводородов, приводящее к уплотнению вещества, т. е. к реакции полимеризации, было отмечено А. М. Бутлеровым еще в 1875 г. Дальнейшие исследования в области синтеза некоторых мономеров и их полимеризации интенсивно продолжались учениками А. М. Бутлерова. Так, уже в 1888 году И. Л. Кондаковым синтетическим путем был получен мономер природного каучука — изопрен, а в 1900 г. им был впервые приготовлен из диметилбутадиена синтетический каучук. Однако выбор мономера оказался неудачным, и производство синтетического каучука, начатое было в Германии по методу И. Л. Кондакова, не получило распространения. В дальнейшем в дореволюционной России, и в особенности после Великой Октябрьской социалистической революции большое значение в деле изучения процессов полимеризации непредельных углеводородов приобрели исследования А. Е. Фаворского, талантливого ученика А. М. Бутлерова. Работы А. В. Лебедева, одного из блестящих представителей этой школы, привели не только к установлению ряда фундаментальных закономерностей, определяющих связь между строением непредельных углеводородов и их способностью к полимеризации, но и явились основой решения проблемы промышленного производства синтетического каучука (1931 г.). Это была большая победа советской школы химиков, несмотря на резкое отрицание самого факта организации промышленного выпуска синтетического каучука со стороны знаменитого американского изобретателя Т. А. Эдисона и скептическую оценку, данную в то время работам А. В. Лебедева одним из основателей науки о полимерах — В. Карозерсом. А. В. Лебедев еще в 1908 г. присту-

пил к изучению термической полимеризации диеновых углеводородов, в частности дивинила, а через год он уже получил лабораторные образцы синтетического дивинилового каучука. Однако методы термополимеризации диеновых углеводородов не обеспечивали практического решения задачи промышленного производства синтетического каучука. Только после Октябрьской Революции С. В. Лебедев в широко поставленных работах нашел решение этой задачи, использовав в качестве катализатора полимеризации металлический натрий, предложенный еще в 1878 г. одним из учеников А. М. Бутлерова — А. А. Кракау для полимеризации стирола. Несколько позже при детальном исследовании механизма полимеризации бутадиена в присутствии металлического натрия С. С. Медведев и А. Д. Абкин обнаружили, что в этой системе макромолекулы с активными центрами на концах могут жить очень долго после исчерпания мономера и вновь расти при его добавлении. Много позже аналогичное явление было обнаружено в других объектах и детально исследовано М. Шварцем в США, который назвал его полимеризацией по механизму «живых цепей».

Блестящие работы С. В. Лебедева в области каталитических методов получения дивинила и дивинилового каучука явились не только результатом выдающихся личных качеств С. В. Лебедева как исследователя. Это достижение — также результат больших успехов отечественной органической (школы А. М. Бутлерова и его ученика А. Е. Фаворского) и каталитической (школа В. Н. Ильина) химии, той исключительной заботы со стороны Коммунистической партии и Советского правительства, которой были окружены эти исследования.

Большое развитие получили также в те годы работы другого талантливого ученика А. Е. Фаворского — А. Л. Клебанского, под руководством которого были исследованы методы получения мономеров и каучуков на основе винилацетилена и хлоропрена. Практические результаты по ряду работ в этой области были достигнуты советскими исследователями одновременно с американскими химиками.

Важным этапом в развитии представлений о механизме полимеризации явилось создание Н. Н. Семеновым общей теории цепных реакций (1926 г.), получившей широкое применение в различных областях химии, и в частности в химии полимеров. Эта теория позволила понять и объяснить механизмы образования макромолекул, их деполимеризации и структурообразования, фотолиза и разрушения полимеров под действием жестких излучений, изменения свойств полимеров при наложении механических усилий, процессов старения полимеров и других явлений. На основе теории цепных реакций С. С. Медведевым и выдающимися представителями этой школы — А. Д. Абкиным и Х. С. Багдасарьяном были получены ценные данные, сыгравшие большую роль в создании современной теории радикальной полимеризации. Кинетические исследования С. С. Медведева и его сотрудников продемонстрировали роль свободных радикалов как промежуточных продуктов полимеризации, роль перекисных инициаторов, например, перекиси бензоила, впервые примененной для инициирования полимеризации еще в 1916 г. русским ученым И. И. Остромысленским. Были изучены отдельные стадии радикальной полимеризации, в частности, реакции обрыва и передачи цепи. Большой вклад был внесен С. С. Медведевым в современные представления о закономерностях радикальной сополимеризации различных мономеров и особенно в выяснении механизма процессов катионной и анионной полимеризации и сополимеризации. Эти исследования позволили раскрыть природу активных центров, влияние среды и условий полимеризации на их состояние и взаимодействие в реакционной системе.

Из других работ советских ученых в рассматриваемой области необходимо особо отметить открытие в последнее время Н. С. Ениколояном нового элементарного акта ионной полимеризации — передачу цепи с разрывом, что существенно расширило наши представления о механизме ион-

ных процессов, и глубокие исследования Б. А. Долгоплоска и Е. И. Тиняковой по теории радикальной полимеризации.

До середины 50-х годов текущего столетия казалось, что основные закономерности полимеризационных процессов достаточно подробно исследованы и последующие работы приведут лишь к их детализации.

Однако в середине 50-х годов создавшееся положение резко изменилось. Этому способствовало открытие К. Циглером полимеризации этилена на катализаторе, являющемся продуктом взаимодействия четыреххлористого титана и алкилов алюминия и последующее открытие Д. Натта гетерогенной стереоспецифической полимеризации.

Советским ученым Б. А. Долгоплоску и А. А. Короткову удалось показать, что стереоспецифическая полимеризация может быть осуществлена также и в гомогенных условиях при применении растворимых ионных катализаторов. Эти исследования явились второй после работ С. В. Лебедева крупной победой отечественной полимерной химии, ибо они заложили основу промышленного метода получения регулярных каучуков из бутадиена и изопрена, которые в самом недалеком будущем заменят, по-видимому, большую часть синтетических каучуков. Так, спустя четыре с половиной столетия после первого знакомства европейцев с натуральным каучуком, А. А. Короткову впервые удалось синтезировать 1,4-*цис*-полиизопрен, не отличающийся по свойствам от натурального каучука.

Б. А. Долгоплоск с сотрудниками показали, что π-аллильные комплексы переходных металлов могут быть применены в качестве катализаторов стереоспецифического действия, позволяющие получить полимеры диенов с любой заданной структурой цепи. Проведенные исследования установили связь между электронным состоянием переходного металла и стереоспецифичностью действия систем.

Наконец, следует отметить также значительный объем работ по изучению механизма полимеризации олефинов на комплексных и окисных катализаторах, выполненных А. В. Топчиевым, Б. А. Кренцелем и Н. М. Чирковым.

В ходе изучения полимеризационных процессов возник интерес к полимеризации мономеров, находящихся в твердом состоянии. Твердые системы являются наиболее «организованными». Молекулы в них расположены в более или менее совершенном порядке, однако эти молекулы не обладают необходимой подвижностью, что резко замедляет скорость химических превращений. Недавно В. А. Каргину и В. А. Кабанову удалось обнаружить, что полимеризация может осуществляться в твердых мономерах с высокими (до взрывных) скоростями в области температур фазовых переходов, когда наличие молекулярных «заготовок» для полимеризации сочетается с достаточной подвижностью мономерных молекул. В самое последнее время этими исследователями был также развит новый подход в области полимеризации, заключающийся в химической активации мономеров посредством предварительного превращения их в реакционно-способные комплексы. Таким путем удалось синтезировать ряд новых полимеров из низкомолекулярных веществ, активность которых недостаточна для их полимеризации в обычных условиях. Особый интерес в этой серии работ В. А. Каргина и В. А. Кабанова представляет открытие полимерных активаторов, играющих роль «матриц», на которых происходит образование новых полимерных цепей. Такие процессы в первом приближении моделируют синтез макромолекул в биологических системах.

Немаловажный вклад был внесен в науку о полимерах советскими учеными разработкой методов полимеризации. Необходимо отметить работы Б. А. Догадкина, впервые предложившего метод эмульсионной полимеризации, получивший, как известно, широкое практическое применение, механизму которого были посвящены глубокие исследования С. С. Медведева, а также Б. А. Долгоплоска.

Из других работ в области изучения механизмов полимеризационных процессов большое значение приобрели исследования А. Д. Абкина,

Н. С. Ениколопяна, В. И. Гольданского и других советских ученых по твердофазной полимеризации.

Важное значение имеют исследования советских ученых, и в первую очередь В. В. Коршака, по изучению закономерностей получения полимеров методами поликонденсации. Несмотря на большое практическое значение многих полимеров, синтез которых осуществляется методами поликонденсации исходных мономеров, после работ В. Каузерса, выполненных еще в начале 30-х годов текущего столетия, рассмотревшего в общем виде механизм процесса поликонденсации, не было проведено каких-либо теоретических обобщений обильного экспериментального материала, накопившегося в этой области. В. В. Коршаком с сотрудниками были проведены обширные исследования различных реакций поликонденсации. В результате обобщения полученных данных возник крупный раздел химии высокомолекулярных соединений — учение о поликонденсационных процессах.

Большой вклад советских ученых был внесен в общий прогресс мировой науки о полимерах в области синтеза новых классов высокомолекулярных соединений, изучения их химического состава и особенно в области химической модификации полимеров.

Из таких работ выдающимся достижением следует назвать исследования К. А. Андрианова, открывшего еще в тридцатых годах новый класс высокомолекулярных соединений — кремнийорганические полимеры, у которых, в отличие от всех ранее известных полимеров, основная цепь макромолекулы построена из атомов кремния и кислорода. Отличаясь высокой термостойкостью, такие полимеры нашли широкое применение на практике в качестве каучуков, лаков и смазок. Благодаря открытию К. А. Андрианова во всем мире возникла промышленность продуктов, обеспечивающих в ряде областей техники решение важных технических задач. Вслед за исследованиями К. А. Андрианова, В. В. Коршака, А. Н. Несмеянова, Г. Х. Камая и многих других возникла широкая область химии элементоорганических и, в частности, металлоорганических полимеров, содержащих в основной цепи и боковых ветвях алюминий, фосфор, бор, титан, германий и другие элементы периодической системы Д. И. Менделеева. Существенный вклад в химию элементоорганических полимеров внесли исследования Н. С. Наметкина и его сотрудников в области синтеза макромолекул, основная цепь которых состоит из атомов кремния и углерода. Такие полимеры несомненно найдут важное практическое применение. Большой цикл работ был проделан А. Е. Фаворским и его учеником М. Ф. Шостаковским по изучению полимеризации простых виниловых эфиров и С. Н. Ушаковым по получению полимеров из сложных виниловых эфиров. Широкое внимание исследователей привлекают полимеры, содержащие в цепи ароматические ядра и гетероциклы, а также полимеры с сопряженными двойными связями в основной цепи. Так, В. В. Коршаку и Г. С. Колесникову при изучении синтеза полимеров первого типа удалось обнаружить новую реакцию поликонденсации — переарилирование, приводящую к получению полифениленэтила. Использование реакции поликонденсации позволило В. В. Коршаку с сотрудниками синтезировать новую группу полимеров — полиарилаты, исходными компонентами для синтеза которых являются ароматические кислоты и бисфенолы. Изыскание новых типов полимеров с достаточно высокой температурой химического распада привело советских исследователей к осуществлению синтеза высокомолекулярных соединений с сопряженными двойными связями, с ароматическими кольцами или гетероциклами в основной цепи (В. А. Карагин, В. В. Коршак, М. М. Котон, А. А. Берлин, Б. А. Кренцель, Б. Э. Даудов и др.). Такие полимеры, молекулы которых представляют систему сопряженных двойных связей, в том случае, если молекулярный вес достаточно высок и если в полимере отсутствуют низкомолекулярные приме-

си, дают материалы, обладающие необходимой гибкостью. При большой жесткости молекул таких полимеров их способность к деформациям обусловлена рыхлостью упаковки молекул в полимерном материале.

Полимеры этого типа обладают полупроводниковыми свойствами, каталитической активностью, а некоторые из них очень высокой термостойкостью и они несомненно найдут в будущем широкое применение.

Вообще за весь пятидесятилетний период советскими учеными синтезированы многие тысячи новых высокомолекулярных соединений почти по всем классам и группам таких соединений. Однако известно, что промышленное значение из огромного числа синтезированных во всем мире полимерных продуктов приобрели лишь немногие десятки полимеров. Поэтому следует особо отметить работы советских ученых, которые впервые открыли методы получения новых полимеров, послужившие основой организации их многотоннажного производства. К таким работам в первую очередь следует отнести исследования И. Л. Кнунианца, З. А. Роговина и их сотрудников по получению полиамида из капролактама и формированию волокна из поликапропамида; работы А. Н. Несмеянова, А. А. Стрепихеева и Р. Х. Фрейдлиной по получению полиамида из аминоэнантовой кислоты и формированию волокна из этого полиамида (энант) и ряд других работ.

Одной из увлекательных задач является синтез природных биологически-активных полимеров и полимеров, обладающих физиологической активностью. Эти работы, по существу, только начинаются в ряде лабораторий различных стран и пока преждевременно отмечать какие-либо ощущимые успехи, но как известно, синтез заменителей крови, пролонгирование действия лекарств путем введения их в состав молекул полимера, получение синтетических носителей ферментов, клея для костей и мягких тканей уже стали реальными направлениями работ ряда лабораторий, в том числе в Советском Союзе. Все эти направления основаны на синтезе новых исходных мономеров.

Круг подобных поисков очень широк. Можно сказать, что сейчас почти в любую органическую молекулу можно ввести группы, делающие ее способной к полимеризации или поликонденсации. Это означает, что можно получить полимеры, включающие в состав своих молекул почти любые химические группы. Все разнообразие превращений, характерное для органической химии, может быть осуществлено в химии высокомолекулярных соединений, обогащенной разнообразием изомерных и структурных форм, которое характерно для больших молекул. Сейчас с равным успехом можно говорить и о полимерных молекулах, и о полимерном состоянии почти любых веществ. В связи с этим возникают задачи создания полимерных красителей, полимерных поверхностно-активных веществ, полимерных электролитов и комплексообразующих веществ и многих других. Решение любой из этих задач связано с синтезом новых мономеров. Поэтому интенсивные исследования по синтезу новых полимеров, несмотря на то, что во всем мире уже синтезировано несколько миллионов высокомолекулярных соединений, продолжают оставаться актуальной задачей и в настоящее время.

Особое место в химии высокомолекулярных соединений занимает исследование советских ученых в области химии целлюлозы и ее спутников. Родоначальником этого направления работ явился П. П. Шорыгин, имя которого тесно связано с промышленностью искусственных волокон, в развитии которой ему принадлежит выдающаяся роль. П. П. Шорыгиным впервые был получен целый ряд новых эфиров целлюлозы и оксицеллюлозы, проведены фундаментальные исследования по выяснению сравнительной реакционной способности различных гидроксильных групп, продолженные в дальнейшем в работах В. М. Деревицкой, исследован механизм действия различных реагентов на целлюлозу и ряд других работ. Им создана большая школа крупных исследователей, которые внесли свой оригинальный вклад в развитие химии целлюлозы.

Так Н. Н. Шорыгиной были проведены фундаментальные работы по изучению строения лигнина и подробно исследованы его свойства. Оригинальное направление в химии целлюлозы, широко раздвинувшее границы наших представлений о химических превращениях целлюлозы и ее производных, создано З. А. Роговиным. Открытые им новые типы реакций, осуществляемые в целлюлозе, позволили создать новые ценные волокна, обладающие хорошей накрашиваемостью, несминаемостью, бактерицидными и другими свойствами. Можно утверждать, что этими работами З. А. Роговина осуществлено второе рождение целлюлозы, обусловленное возможностью создания большого ассортимента новых сочетаний природного продукта с новыми химическими группами и синтетическими привесками.

Независимо от этих работ, другим крупным ученым нашей страны, представителем школы А. Е. Фаворского — С. Н. Даниловым были проведены обширные исследования в области изомерных превращений вначале низкомолекулярных соединений — сахаров, а затем и полисахаридов. Особенно подробно им исследованы разнообразные реакции, связанные с химическими превращениями в целлюлозе, хитине, альгиновой кислоте и их производных. Часть этих работ имела существенное значение в создании теоретической базы производства эфиров целлюлозы и материалов на их основе.

Следует также отметить значительный объем работ, проведенных Н. И. Никитиным по синтезу и изучению свойств эфиров целлюлозы с малыми степенями замещения гидроксильных групп, работы О. П. Головой, Н. В. Михайлова, В. И. Шаркова по деструкции целлюлозы и ее производных, по гидролизу и алкоголизу целлюлозы, а также работы В. И. Иванова, Е. Д. Каверзневой, И. Н. Ермоленко по изучению механизма окисления целлюлозы и ее производных.

Сравнительно недавно Р. Г. Жбанковым начаты исследования в области ИК-спектроскопии целлюлозы и ее производных, которые связаны не только с созданием фундаментального справочника ИК-спектров разнообразнейших целлюлозных продуктов, что само по себе ценно, но и с глубокими изучениями конформационных переходов макромолекул этих продуктов.

Работы советских ученых внесли свой значительный вклад в изучение химических свойств полимеров и химических превращений в макромолекулах, одно перечисление которых невозможно в рамках данной статьи.

Следует упомянуть лишь о некоторых принципиально-важных исследованиях, которые привели к созданию и широкому развитию важного направления в высокомолекулярной химии — химической модификации полимеров. Ярким примером химической модификации полимеров является, в частности, открытие в 50-х годах методов получения привитых и блок-сополимеров. Любопытно, что впервые реакции образования привитых сополимеров наблюдали независимо друг от друга советские ученые Н. С. Ушаков и А. А. Берлин.

Работы В. А. Каргина, Х. У. Усманова, З. А. Роговина, Г. С. Колесникова, Н. К. Барамбайма, Н. А. Платэ и ряда других внесли существенный вклад в понимание механизма таких реакций и методов их проведения. Изучение свойств модифицированных полимеров позволило определить пути их применения.

Большой вклад советскими учеными был внесен в общее развитие учения о полимерах и в такие области полимерной химии, как процесс сплавления полимерных цепей (Б. А. Догадкин и др.), механизм процесса распада макромолекул (А. С. Кузьминский и др.) и стабилизации полимеров (Б. М. Нейман и др.).

Как следует из этого обзора, химия высокомолекулярных соединений в результате работ советских ученых не только обогатилась фундаментальными данными о тех закономерностях, которым подчиняются процессы синтеза полимеров и химические превращения в макромолекулах, но и получила необходимые для всякого развития науки новые отправные положения, определяющие ее дальнейший прогресс.

## Структура полимеров

Не менее значителен вклад советских ученых в развитие учения о структуре полимеров, т. е. о характере организации макромолекул в полимерных телах или материалах, изготовленных на их основе.

Еще в самом начале зарождения науки о полимерах, т. е. в конце двадцатых и начале тридцатых годов текущего столетия, работами Г. Марка и К. Мейера были сформулированы основные представления о структуре полимеров, оставшиеся, по существу, неизменными вплоть до середины пятидесятых годов. Исходя из справедливо утверждавшегося в то время понятия о молекулах полимеров, как о высокоасимметрических цепных образованиях, указанные авторы рассматривали структуру аморфных полимеров как систему беспорядочно перепутанных цепей, так как казалось самоочевидным, что из таких молекул переменной формы и размеров невозможно представить себе возникновение сколько-нибудь совершенных крупных структур. Обнаружение в полимерах процессов кристаллизации позволило дополнить вышеизложенные представления о структуре полимеров тем, что в этом случае в полимерных телах возникают местные упорядоченные участки, состоящие из отрезков цепных молекул, составляющих кристаллические образования. Вязко-эластические свойства полимеров связывали с поведением аморфных областей, а кристаллические области рассматривали как инертный наполнитель и соотношение между ними представляли важнейшей и основной структурной характеристикой кристаллических полимеров. Дальнейшее развитие изложенных взглядов в работах О. Гернгросса, П. Германса, И. Катца за рубежом и З. А. Роговина в СССР соответствовали этим концепциям.

В середине пятидесятых годов была впервые обнаружена кристаллизация полиэтилена в форме строго ограниченных единичных кристаллов (А. Келлер, П. Тилл, Ф. Фишер). Полученные данные не укладывались в рамки прежних представлений о структуре кристаллических полимеров и вызвали повышенный интерес к изучению структуры полимеров вообще. Одновременно с этим В. А. Каргиным и Н. Ф. Бакеевым было обнаружено, что и в аморфных полимерах могут возникать надмолекулярные образования с очень высокой степенью упорядоченности структурных элементов в них. Эти экспериментальные данные позволили В. А. Каргину, А. И. Китайгородскому и Г. Л. Слонимскому (1957 г.) впервые сформулировать новые представления о глобуллярно-пачечной структуре аморфных полимеров, положившие начало последующим обширным исследованиям надмолекулярной организации в полимерах и сыгравшие важную роль в определении путей не только структурной и химической модификации свойств полимеров, материалов и изделий на их основе, но и процессов направленного структурообразования в ходе реакции полимеризации.

В работах, проведенных В. А. Каргиным совместно с З. А. Берестневой, возникновение надмолекулярных образований было обнаружено прямыми электронномикроскопическими наблюдениями и в каучукоподобных аморфных полимерах, для которых структурные представления о молекулярном «войлоке» казались наиболее справедливыми. Такие же данные были получены С. Н. Журковым и А. И. Слуцкер в работе по электронномикроскопическому исследованию структуры полиметилметакрилата, а также в ряде работ других авторов.

Дальнейшие исследования аморфных полимеров обнаружили непосредственную связь характера упаковки структурных элементов, в особенности, в полимерах с достаточно жесткими цепными молекулами, с их физико-механическими свойствами. Возникло представление об эластичности формы фибриллярных структурных элементов, дополняющее наши данные о природе и типах деформации полимеров под воздействием механических усилий. В ряде работ отдельных советских ученых по исследованию механизма деформации полимеров, их реологическим и прочностным свойствам

(Г. М. Бартенев, В. Е. Гуль, Г. М. Виноградов и др.) была выявлена и качественно оценена роль надмолекулярной организации в формировании механических свойств полимеров. Все эти новые направления в исследованиях по структуре аморфных полимеров, впервые начатые и успешно развивающиеся В. А. Каргиним и учеными его школы, определили реальную возможность изменения свойств полимеров в результате направленного структурообразования в них. Вообще структурные подходы к изучению свойств полимеров и процессов, протекающих при их получении и химических превращениях, явились оригинальным вкладом советских ученых в развитие полимерной науки вообще. В. А. Каргину и Н. А. Платэ удалось непосредственно в электронном микроскопе наблюдать процессы образования надмолекулярных структур в ходе течения самой реакции полимеризации. Интересные результаты в этом направлении были так же получены К. С. Минскером. Только в самое последнее время после проведения указанных исследований стали проявлять интерес к подобным подходам и за рубежом.

Большое значение приобретают также исследования, начатые В. А. Каргиним и развивающиеся в настоящее время Н. А. Платэ, по структурно-химической модификации полимеров. Принципы, положенные в основу такой модификации, сводятся к рассмотрению химических реакций в полимерах с учетом конкретной физической структуры макромолекул и полимерного вещества в целом. В то же время протекание самих химических реакций в полимерах в свою очередь влияет на структурные характеристики полимера. Знание такой взаимосвязи позволяет определить пути структурно-химической модификации, т. е. изменения свойств полимеров и материалов на их основе в заданном направлении. Особый интерес в этом отношении приобрели работы Н. А. Платэ с сотрудниками по привитой и блок-сополимеризации на надмолекулярном уровне протекания реакций такой сополимеризации при использовании аморфного и кристаллизующегося компонентов системы.

С середины 50-х годов в ряде стран развернулись интенсивные исследования процессов кристаллизации полимеров и строения кристаллических структур. Были установлены специфические особенности кинетики и термодинамики процессов кристаллизации, типы морфологии кристаллических образований, определены методы регулирования процессами роста кристаллических структур и их строением. Существенное значение в этих исследованиях приобретают и работы советских ученых, главным образом В. А. Каргина и его школы. Принципиальное значение имеют выводы, которые были сформулированы в ходе указанных исследований по условиям кристаллизации полимеров и по классификации основных морфологических типов кристаллических структур. Полученные данные позволили определить пути регулирования кристаллических структур в полимерах, приводящие к интенсивному росту кристаллических образований, или, наоборот, к стабилизации их размера на заданном уровне. Так, введением некоторых пластифицирующих добавок в кристаллизующиеся полимеры возможно резко увеличить размеры сферолитов в полимерах. Введение искусственных зародышей кристаллизации или некоторых поверхностно-активных веществ в кристаллизующиеся полимеры приводят к возникновению мелкосферолитной структуры, достаточно устойчивой во времени. Указанные исследования имеют большое практическое значение при использовании кристаллизующихся полимеров для изготовления конструкционных изделий, как это впервые было показано А. В. Ермолиной, изучившей износостойчивость полиамидных подшипников скольжения в зависимости от размеров и степени однородности сферолитных структур в них. В самое последнее время принципы структурной модификации свойств материалов и изделий из кристаллизующихся полимеров нашли свое практическое использование в обширных исследованиях М. С. Акутина, В. А. Белого, В. Н. Лымзина и ряда других.

Советскими учеными проведены также обширные исследования структуры кристаллических полимеров, как в части развития теоретических принципов рентгеноструктурного анализа их (А. И. Китайгородский), так и в части характеристики надмолекулярной организации в полимерах в твердом состоянии и в расплавах, в особенности с применением малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (Д. Я. Цванкин, А. И. Слуцкер, Г. С. Маркова, Ю. А. Зубов и др.).

Исследования структуры целлюлозы и ее производных заняли особое место в работах советских ученых, поэтому следует вкратце остановиться на этих исследованиях. Дело в том, что еще в конце 20-х годов текущего столетия изложенные выше представления об аморфно-кристаллической структуре полимеров основывались, в первую очередь, на данных структурного исследования целлюлозы и ее производных. Несмотря на то, что в тот же период К. Гесс получил весьма интересные данные о кристаллических формах некоторых эфиров целлюлозы, однозначно подтверждающих возможность образования в полимерах единичных кристаллов и сферолитовых структур, эти исследования не привлекли внимания ученых и не изменили укоренившегося мнения о строении кристаллических образований в полимерах. Однако в 1937 г. В. А. Каргиным, В. Л. Карповым и З. Пинскером впервые было высказано предположение об отсутствии кристаллических структур в целлюлозе, т. е. об аморфном ее состоянии. Обширные экспериментальные данные, полученные в дальнейшем В. А. Каргиним, Н. В. Михайловым, П. В. Козловым, Х. У. Усмановым и др. подтвердили высказанные предположения об отсутствии кристаллических структур в целлюлозе. Была найдена и причина такого поведения целлюлозы, заключающаяся в том, что целлюлоза во всем температурном интервале, вплоть до химического разложения, может находиться только в стеклообразном состоянии и, следовательно, неспособна кристаллизоваться как и вообще все стеклообразные вещества. Впоследствии А. И. Китайгородский и Д. Я. Цванкин провели подробное рентгеноструктурное исследование образцов целлюлозы с различной степенью упорядоченности и показали, что в ней отсутствует необходимый для кристаллического состояния полимера высокий трехмерный порядок. Совсем недавно Н. В. Михайловым и Э. З. Файнбергом был экспериментально обнаружен одинаковый тепловой эффект растворения разнообразных целлюлозных образцов независимо от степени упорядоченности структурных элементов в них. Все эти данные противоречат широко распространенному, в особенности за рубежом, мнению о кристаллической структуре целлюлозы, т. е. о возможности фазовых переходов в ней.

Большой объем работы в области структуры производных целлюлозы и материалов на их основе был проведен В. А. Каргиним и Н. В. Михайловым, в которых подробно рассмотрена природа ориентированного состояния таких полимеров, а П. В. Козловым — способность их к кристаллизации, а также изучены условия кристаллизации и формы кристаллических структур трехзамещенных эфиров целлюлозы.

Вопрос о фазовом состоянии целлюлозы и ее производных имеет не только большое теоретическое значение, но и далеко идущие практические выводы и в этом отношении трудами советских ученых внесен оригинальный вклад в развитие наших представлений о структуре этого важного, широко используемого в практике природного полимерного продукта.

### Растворы полимеров

Еще задолго до возникновения учения о полимерах как самостоятельной науки многие ученые как за рубежом, так и в России провели фундаментальные для того времени исследования о свойствах растворов природных высокомолекулярных соединений и их строении. Так, Т. Грэм (1864 г.), работы которого привели к зарождению новой науки — коллоидной химии,

первым подошел к изучению растворов полимеров и определил общие качественные признаки таких систем. По существу, коллоидная химия возникла как учение о высокомолекулярных соединениях. Несколько позднее (1869 г.) русский ученый И. Г. Борщев высказал весьма интересные и ценные соображения о строении растворов полимеров в целом и, что главное, о строении растворенных частиц. Наконец, Ф. И. Шведов уже в 1889 г. заложил количественные основы механики концентрированных растворов и студней полимеров, а А. В. Думанским в 1920 г. было впервые предложено использование центрифуги для ускорения процесса осаждения частиц в коллоидных системах, что отмечает и создатель ультрацентрифуги Т. Сvedб erg. Известно, какую важную роль сыграло впоследствии использование ультрацентрифуги для определения молекулярновесового распределения в полимерах.

Однако все дальнейшее развитие учения о растворах полимеров целиком основывалось на коллоидо-химической трактовке природы этих растворов. Правда, в конце 20-х годов текущего столетия Г. Штаудингер, один из основателей науки о полимерах, рассматривал предельно разбавленные растворы полимеров как истинно молекулярные растворы, однако возникающие в растворах полимеров с повышением концентрации необычные свойства интерпретировали проявлением высокой сольватации частиц дисперсной фазы, что заставило выделить такие системы в особую группу лиофильных коллоидов. Большой объем экспериментальных работ, главным образом в области гидратации полимеров, был выполнен уже в тридцатые и последующие годы А. В. Думанским и его школой и С. М. Липатовым по изучению термодинамических и термохимических свойств растворов полимеров. Представления о коллоидной природе растворов полимеров были полностью оправдены еще в 1937 г. в систематическом исследовании В. А. Каргина, выполненному им совместно с С. П. Папковым и З. А. Роговиным, на примере растворов ацетатов целлюлозы. Это открытие советских ученых определило, с одной стороны, новое направление в развитии учения о растворах полимеров, а с другой — позволило создать рациональные принципы переработки полимеров через их растворы. В дальнейшем в работах В. А. Каргина и А. А. Тагера были подробно изучены термодинамические свойства растворов полимеров, причем рассмотрены случаи неограниченного набухания, т. е. растворения и ограниченного набухания. Такие же работы по изучению процессов растворения привитых сополимеров дифильного типа были впервые проведены В. А. Каргиным совместно с сотрудниками, показавшими весьма ограниченную растворимость таких продуктов и объяснявшими причины этого. В дальнейшем большое внимание советскими учеными (В. А. Каргин, А. А. Тагер, Х. У. Усманов, Ю. С. Липатов) было уделено исследованию сорбционных свойств полимеров, позволивших получить, с одной стороны, количественные данные о гибкости макромолекул, а с другой — дать оценку плотности упаковки макромолекул и надмолекулярных образований в полимерном веществе. Эти работы были развиты и дополнены А. А. Тагер исследованием тепловых эффектов растворения стеклообразных полимеров, важнейшим результатом которых явилось обнаружение зависимости теплового эффекта растворения от плотности упаковки структурных элементов полимера.

Вместе с тем получили глубокое развитие работы С. П. Папкова по изучению равновесия фаз в системах из полимеров и растворителя, приведшие к созданию общей классификации таких систем и подробной характеристике отдельных типов на основе топологического анализа диаграмм фазового равновесия.

Существенное значение приобрели работы П. И. Зубова, начатые им совместно с В. А. Каргиным, по установлению природы полимерных студней. Эти работы оказались весьма важными практически, так как ряд технологических процессов изготовления полимерных материалов осуществляется через стадию образования студня. В то же время установление

природы студнеобразования имеет большое значение для понимания подобных процессов, протекающих в тканях живых организмов. Проведенные исследования позволили вскрыть основные закономерности образования полимерных студней и зависимости ряда их свойств, в первую очередь механических, от молекулярной структуры таких систем. В дальнейшем исследования П. И. Зубова позволили разработать физико-химические принципы формования полимерных покрытий, в которых особое внимание было уделено зависимости между строением и внутренним напряжением в лакокрасочных покрытиях и временными факторами их эксплуатационного использования (работоспособностью).

Исследованиям двух- и многокомпонентных систем из полимера и низкомолекулярных веществ было уделено советскими учеными большое внимание как в части изучения свойств таких систем, так и в части механизма действия низкомолекулярных компонентов на формирование основных и, в первую очередь, механических свойств полимера, ибо такими компонентами осуществляется один из наиболее распространенных способов модификации свойств полимера — пластификация.

В этой области в ряде стран, и в том числе нашей стране, проведено бесчисленное количество эмпирических исследований, позволивших расширить круг пластифицирующих компонентов и решить те или иные конкретные технические задачи. В то же время обобщающих работ, позволяющих определить пути и методы исследования пластификаторов, дать однозначную интерпретацию пластифицирующего действия на основе современных представлений о строении, структуре и свойствах полимеров, почти нет. В этом отношении некоторые работы советских ученых являются настолько существенными, что их следует хотя бы вкратце осветить.

Первой из таких работ является исследование С. Н. Журкова, показавшего, что в случае полярного пластификатора и наличии полярных групп в макромолекулах полимера, его пластифицирующий эффект, оцениваемый понижением температуры стеклования полимера, определяется мольной долей пластификатора в системе. Эта важная для практики закономерность (правило Журкова) получила, как известно, широкое применение. В. А. Каргиным и Ю. М. Малинским были исследованы случаи пластификации полимеров, при которых оба компонента неполярны. Ими была также установлена закономерность (правило Каргина — Малинского), которая устанавливает прямую зависимость эффекта пластификации, оцениваемого тем же способом, от мольного объема вводимого пластификатора. Оба эмпирические правила относятся к совмещающимся друг с другом компонентам системы, причем эффект взаимного совмещения их определяется в первом случае энергетическим взаимодействием, а во втором носит чисто энтропийный характер. И все же эти важные для практики правила не вскрывали механизм пластифицирующего действия низкомолекулярных веществ, ограниченно или почти не совмещающихся с полимером, хотя в практике такой способ пластификации давно известен, например, пластификация нитрата целлюлозы кастроровым маслом.

Современные представления о надмолекулярной структуре аморфных полимеров позволили найти ответ и на механизм пластифицирующего действия такого рода пластификаторов. Так, В. А. Каргиним и П. В. Козловым с сотрудниками был открыт новый тип пластификации — структурный (межпачечный), характер которой позволил объяснить механизм действия пластификаторов, ограниченно или почти не совмещающихся с полимером. Такая пластификация полимера осуществляется при введении исключительно малых количеств пластификатора (десятие и даже сотые доли процента от веса полимера).

Вообще исследования свойств растворов полимеров проводится в СССР в самых различных направлениях, например, для определения размеров и формы макромолекул, оценки термодинамической гибкости, характера взаимодействия с растворителем, выяснения основных реологических

свойств, в особенности, концентрированных растворов и расплавов. В этом отношении большую научную ценность приобрели работы В. Н. Цветкова, применившего для исследования асимметрии формы макромолекул современные оптические методы определения двулучепреломления предельно разбавленных растворов полимеров в потоке. Им подробно изучена степень гибкости макромолекул большого разнообразия гибко- и жесткоцепных полимеров, включая производные целлюлозы, полипептиды и нуклеиновые кислоты. Существенными в теоретическом и методическом значениях являются работы С. Я. Френкеля по молекулярновесовому распределению в полимерах, изучению надмолекулярной организации в растворах полимеров, а также работы Г. М. Виноградова по реологии растворов и расплавов полимеров.

Особо следует отметить существенные успехи, достигнутые в теоретических исследованиях состояния и формы цепных молекул полимеров в растворах, проведенные группой ленинградских ученых и в первую очередь О. Б. Птицыным и Т. М. Бирштейн.

В последнее время В. А. Каргиным и Н. Ф. Бакеевым было обнаружено, что при понижении истинной растворимости полимеров в растворах происходит спонтанное микроструктурирование, предшествующее макрорасслоению раствора на две фазы. Образующиеся структуры морфологически весьма сходны со структурами, которые возникают в том же полимере в твердом состоянии. Следовательно, формирование структурных элементов, обнаруживаемых в твердых полимерах, имеет место еще в его растворах и, по-видимому, в расплавах. Эти данные имеют принципиальное значение и их следует учитывать при интерпретации результатов исследования свойств растворов полимеров вообще.

Таким образом, и в области растворов полимеров работы советских ученых существенно содействовали успешному развитию науки о полимерах, сохраняя свое ведущее положение.

### Полимерное состояние вещества

Когда в конце 20-х годов текущего столетия Г. Штаудингеру в Германии в острой многолетней борьбе с отсталыми взглядами того времени на основе физико-химических и синтетических доказательств, а В. Каузерсу в США на основе аналитических и тоже синтетических доказательств удалось окончательно утвердить представление о существовании макромолекул как о цепных образованиях с высокими молекулярными весами, можно сказать, что родилась новая самостоятельная область знания — наука о полимерах. Эта наука стала развиваться удивительно быстро, чему несомненно способствовал накопленный экспериментальный материал, не находивший своего объяснения и не позволяющий делать необходимые обобщения в рамках старых представлений о малых молекулах, составляющих любые вещества.

И все же к этому периоду становления новой науки уже были разработаны основные методы получения синтетических высокомолекулярных соединений, установлены главнейшие, тогда еще качественные, закономерности реакций полимеризации и поликонденсации, осуществлен в СССР работами С. В. Лебедева промышленный способ изготовления синтетического каучука, предложена, правда, еще примитивная концепция о структуре аморфных и кристаллических полимеров (Г. Марк и К. Мейер), накоплен богатый опыт по изучению превращений в макромолекулах полимеров.

Крупным теоретическим успехом этой молодой науки, вопреки начальным взглядам Г. Штаудингера, явилось открытие в середине 30-х годов главного свойства макромолекул — их гибкости, что было сделано В. Куном, Г. Марком. Используя обнаруженный тогда новый вид теплового движения молекул — внутреннее тепловое движение, указан-

ные авторы определили гибкость макромолекул, как осуществление свободного вращения отдельных атомов и атомных групп по отношению друг друга по простым связям между ними. Однако советскими учеными С. Е. Бреслером и Я. И. Френкелем была внесена поправка к этим представлениям. Основываясь на исследовании термодинамических свойств молекул, указанные авторы отметили фактически существующую ограниченность такого вращения. Родилось учение о динамической стереоизомерии, о конформациях молекул вообще, развитое затем советским ученым М. В. Больцманштейном в стройную теорию поворотной стереоизомерии полимеров.

Развитие учения о полимерном состоянии вещества неразрывно связано с выдающимися работами советских ученых. Само существование больших линейных и гибких молекул полимеров, изменяющих свою форму, т. е. подверженных конформационным переходам в результате теплового движения, наложения механического и электрического полей, привело к детальному изучению релаксационных явлений в полимерах, скорость протекания которых резко изменяется в зависимости от физического состояния полимеров. Трудами П. П. Кобеко, А. П. Александрова, Ю. С. Лазуркина, Г. П. Михайлова, Е. В. Кувшинского, С. Н. Журкова и других в Ленинграде и В. А. Каргина, Г. Л. Слонимского, Т. И. Соголовой и других в Москве были определены и охарактеризованы физические состояния аморфных полимеров, соответствующие определенным температурным интервалам, изучены сами переходы из одного физического состояния в другое, даны объяснения механизму деформации и разрушения полимеров в температурных интервалах каждого из таких состояний. В ходе этих фундаментальных исследований разработаны оригинальные методы и аппаратура для исследования специфических свойств полимеров, из которых частотный аппарат Александрова — Гаева, термомеханические весы Каргина, коаксиальный резонатор для измерения диэлектрических потерь полимеров, являются элементарной принадлежностью полимерных лабораторий научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий.

Существенным результатом этих работ явилось построение качественных представлений о молекулярном механизме протекания релаксационных процессов в полимерах, хорошо согласовывающихся с теорией Больцмана — Больцмана, приложенной Г. Л. Слонимским к выяснению природы деформации полимерных тел. В результате этих исследований В. А. Каргину и Г. Л. Слонимскому, впервые творчески использовавшим наследие физиков XIX столетия (Максвелла, Больцмана, Больцмана), удалось последовательно разработать фономенологическую часть явления деформирования твердых тел с характерным для них замедленным протеканием релаксационных процессов. Указанные авторы выяснили физическую сущность этого явления, сделали доступными для экспериментальной проверки и практического использования фономенологические законы поведения упруговязких тел и, наконец, построили механическую модель линейного аморфного полимера. Любопытно отметить, что эти работы, спустя десять лет, были почти точно повторены американскими исследователями, а в настоящее время в несколько иных формулировках воспроизведены и развиты А. Тобольским (США).

Релаксационные процессы в полимерах в результате наложения электрического поля были также подробно исследованы советскими учеными. Впервые П. П. Кобеко и Г. П. Михайлов подробно охарактеризовали и классифицировали диэлектрические потери в полимерах, рассмотрели их природу, определяемую скоростями релаксационных процессов боковых привесок (дипольно-групповые) и отрезков макромолекул (дипольно-сегментальные потери). В последнее время Г. П. Михайлова был открыт и третий тип диэлектрических потерь в температурной области значительно выше температуры стеклования полимера, связанный со специфической формой теплового движения макромолекул, а возможно и элементарных

структурных образований в блоках полимеров. Г. П. Михайловым с его сотрудниками, и в первую очередь Л. Л. Бурштейн, Т. И. Борисовой и др., проведены фундаментальные исследования диэлектрических свойств полимеров в зависимости от их химического строения, фазового состояния как в блоках, так и в растворах, представляющие большую научную ценность и практическую значимость. За последние 10—15 лет советскими учеными были интенсивно развиты исследования в области надмолекулярной организации в полимерах. Естественно, что в связи с этими работами представления о свойствах вещества в полимерном состоянии обогатились новыми данными, которые необходимо было не только учитывать, но и развивать. Это особенно относится к изучению механических свойств полимеров, которые в наибольшей степени связаны с характером исходной структуры в них. В данный момент еще преждевременно говорить об этом подробно, но проведенные в последнее время теоретические исследования С. Н. Журкова, а также достаточно убедительные данные Г. М. Бартенева, В. Е. Гуля и других советских ученых показывают, что рассмотрение проблемы механической прочности свойств полимеров с учетом особенностей надмолекулярной организации в них уже привело к ряду обнадеживающих результатов. Более того, оказалось, что указанный подход к изучению электрической прочности полимеров и их электропроводности также привел к весьма интересным результатам, что недавно было продемонстрировано в работах С. Н. Колесова в Ташкенте и Б. И. Сажина в Ленинграде.

При рассмотрении общих задач механики полимеров, решаяющихся обычно как задачи механики сплошных сред с очень широким релаксационным спектром, также характерен постепенный переход к рассмотрению этих задач с учетом реальной надмолекулярной организации в полимерных телах.

Вообще структурный подход к изучению свойств полимеров, внутримолекулярных превращений в них и даже к изучению реакций получения высокомолекулярных соединений, впервые предложенный советскими учеными и являющийся оригинальным вкладом в прогресс мировой науки о полимерах, несомненно получит широкое развитие и даст свои важные результаты в практике изготовления и использования полимеров, материалов и изделий на их основе.

Подводя итоги изложенному, далеко не полно отображающему в рамках этой статьи результаты развития и состояния науки о полимерах в СССР, можно с полным основанием констатировать тот факт, что эта область знания в СССР несомненно вышла на уровень состояния мировой науки о полимерах и что советские ученые продолжают уверенно закреплять передовые позиции в этой области, к чему призывает их Коммунистическая партия в замечательном документе нашего времени — «Программе КПСС», принятом на XXII съезде партии.