ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А)IX 1967 № 2

ПЕРСОНАЛИИ

О РАБОТАХ В. А. КАРГИНА И ЕГО ШКОЛЫ В ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(К 60-летию со дня рождения и 45-летию творческой деятельности)

Тридцать лет назад (1937 г.) была опубликована первая в области высокомолекулярных соединений фундаментальная работа В. А. Каргина, выполненная им совместно с С. П. Папковым и З. А. Роговиным, которая полностью опровергла распространенные в то время представления о растворах полимеров, как о коллоидных системах. В этой работе было однозначно доказано, что растворы полимеров являются термодинамически устойчивыми системами и что суждения о коллоидном характере таких систем с исключительно высокой сольватацией частиц дисперсной фазы, заставившие выделить их в особую группу «лиофильных» коллоидов, явились глубоко ошибочными.

Это открытие определило, с одной стороны, новое направление в развитии учения о концентрированных растворах полимеров, поскольку до этого неоднократно высказывались соображения о том, что разбавленные растворы полимеров являются истинными растворами. С другой стороны, это открытие обеспечило технологам, работающим в области переработки полимеров через их растворы, создание физико-химических принципов ведения процессов растворения полимеров, облегчило установление оптимальных режимов таких процессов и подбор растворителей.

Так, известный уже в то время физико-химик В. А. Каргин, которому за год до опубликования указанной работы была присуждена без защиты диссертации ученая степень доктора химических наук по комплексу исследований в области коллоидной химии (1936 г.), включился в разработку проблем полимерной науки. Второе тридцатилетие творческой деятельности В. А. Каргина было почти полностью посвящено высокомолекулярным соединениям или, как он сам это справедливо считает, полимерному состоянию вещества.

Трудно назвать какую-либо область физико-химии высокомолекулярных соединений, возникновение или развитие которой не было бы связано с исследованиями В. А. Каргина.

Природа полимерного состояния вещества в целом и теория растворов полимеров, релаксационные процессы в полимерах и природа ориентированного состояния макромолекул, структура полимеров в целом и надмолекулярные образования в них, возникновение которых было изучено В. А. Каргиным с сотрудниками, как в процессах полимеризации и химических превращений в макромолекулах, так и при их формировании в растворах, расплавах и твердых полимерных телах, включая материалы и изделия на их основе, явились предметом исследований Каргина. За последние десять лет в работах В. А. Каргина с сотрудниками детальному исследованию подверглись также процессы кристаллизации полимеров и

свойства кристаллических полимерных тел, процессы структурообразования в природных и синтетических полиэлектролитах и их поведение в растворах и твердом состоянии. Наконец, ряд оригинальных направлений возникли в результате творческой деятельности В. А. Каргина и его сотрудников в области полимеризационных процессов, приведших к открытию новых подходов в синтезе макромолекул и к созданию новых классов высокомолекулярных соединений.

Выдающийся ученый с мировым именем, В. А. Каргин внес всей своей творческой деятельностью неоценимый вклад в становление и развитие отечественной науки о полимерах и полимерной индустрии, в значительной степени содействовал выравниванию линии общенаучного фронта на этом участке знаний, выдвижению отечественной полимерной науки на передовые рубежи мировых достижений.

И все же, если говорить в целом об оригинальном вкладе, который внес В. А. Каргин и все исследователи его школы в развитие мировой науки о полимерах, так это относится в первую очередь к учению о структуре полимеров, к использованию структурного подхода ко всем процессам, включая синтез макромолекул и химические превращения в полимерных цепях, и ко всем физическим явлениям, определяющим поведение и свойства полимерных тел, растворов и расплавов полимеров.

Попытаемся в самых кратких чертах осветить основные направления научной деятельности В. А. Каргина и его обширной школы независимо от хронологии выполнения тех или иных исследований и классифицируя эти направления по основным разделам полимерной науки.

Природа полимерного состояния вещества

С тех пор, как Г. Штаудингеру и В. Карозерсу в конце двадцатых годов текущего столетия удалось однозначно доказать существование больших высокоасимметрических молекул полимеров, а В. Куну в середине тридцатых годов — их гибкость, т. е. с самого начала зарождения учения о полимерах, как самостоятельной науки, большое значение в понимании природы полимерного состояния вещества приобрели исследования советских ученых во главе с П. П. Кобеко и А. П. Александровым в Ленинграде и В. А. Каргиным в Москве. В. А. Каргин в ряде работ, проведенных совместно с Т. И. Соголовой, подробно исследовал полимеры в вязко-текучем состоянии. В результате этих исследований была открыта очень важная особенность течения полимеров, заключающаяся в том, что в процессе течения в наибольшей степени реализуется высокоэластическая деформация полимерного тела, обедняется конформационный набор в состояниях макромолекул и резко повышается вязкость системы. Возрастание вязкости приводит к прекращению процессов течения, т. е. к самозастекловыванию полимера в изотермических условиях, что является одним из отличительных признаков поведения вещества в полимерном состоянии. Именно такое поведение линейных полимеров в вязко-текучем состоянии лежит в основе формования волокон и пленок, осуществляемого в результате их вытяжки. Установлению закономерностей вязкого течения сопутствовало также выяснение механизма этого явления. Было установлено, что механизм вязкого течения основан на диффузионном характере передвижения отрезков цепных макромолекул, что также резко отлично от механизма течения низкомолекулярных тел.

Основным отличительным признаком полимерного состояния вещества от низкомолекулярного является, как известно, возникновение в полимерах высоких обратимых деформаций — высокоэластичности. Трудами ленинградских ученых П. П. Кобеко, А. П. Александрова, Ю. С. Лазуркина, Е. В. Кувшинского и их сотрудников в конце тридцатых и начале сороковых годов текущего столетия была подробно изучена природа стеклообразного и высокоэластического состояния полимеров. Рассмотренными

выше работами В. А. Каргина по вязко-текучим свойствам полимеров были завершены исследования по природе полимерного состояния вещества в широком интервале температур. Обобщение всех полученных экспериментальных данных позволило В. А. Каргину выдвинуть представления о трех физических состояниях линейных аморфных полимеров. Был разработан и предложен оригинальный метод для характеристики всех этих физических состояний, в котором определяется деформация сжатия полимерного образца в широком интервале температур — термомеханический метод, получивший в настоящее время распространение в различных вариантах в практике работы исследовательских институтов и заводских лабораторий.

Отображая главнейшие свойства полимеров — их механические свойства,— термомеханический метод оказался весьма эффективным для установления того максимального молекулярного веса или степени полимеризации, при которых в результате количественных изменений из-за удлинения цепных молекул вещество переходит в качественно новое — полимерное состояние, т. е. из олигомера с типичными свойствами низкомолекулярного соединения вещество одного и того же химического состава переходит в полимер с типичным для него комплексом свойств, обусловленных возникновением гибкости молекул. Так, в работе, выполненной совместно с Т. И. Соголовой, был определен переход полиизобутилена в полимерное состояние, а в работах, выполненных с Ю. М. Малинским, был определен переход в полимерное состояние поливинилхлорида и полистирола в результате исследования полимергомологических рядов указанных соединений.

В дальнейшем этот же метод был использован другими исследователями для количественной оценки перехода в полимерное состояние некоторых других искусственных и синтетических продуктов.

Еще одним из основных признаков полимерного состояния вещества являются особенности протекания в полимерах релаксационных процессов, т. е. протекающих во времени процессов перехода системы из неравновесных в равновесные состояния. В работах совместно с Н. В. Михайловым по изучению усадки химических волокон и совместно с П. В. Козловым по изучению усадки пленок, В. А. Каргин подробно охарактеризовал эти процессы, установив релаксационный характер их протекания. Особенно наглядно это было показано В. А. Каргиным в работе, выполненной совместно с М. Н. Штединг на примере эфироцеллюлозных пленок, в которой была экспериментально доказана несостоятельность прежних представлений, связывавших величины усадки с уменьшением объема пленки в результате испарения остаточного растворителя. Релаксационная природа явления усадки открывала иные пути технологического решения задачи получения малоусадочных волокон и пленочных материалов, что и было практически использовано в производстве химических волокон и пленок.

Существенным результатом работ В. А. Каргина с сотрудниками по изучению релаксационных процессов в полимерах явилось построение качественных представлений о молекулярном механизме этих процессов, которые дополнили подобные же работы ленинградских исследователей (Я. И. Френкель, П. П. Кобеко, А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, С. Н. Журков, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич) и хорошо согласовывались с теорией Больцманна — Вольтерра, приложенной Г. Л. Слонимским к выяснению природы деформации полимерных тел. Необходимо отметить, что в результате указанных исследований В. А. Каргину и Г. Л. Слонимскому удалось впервые творчески использовать наследие физиков XIX столетия (Максвелла, Больцманна, Вольтерра и др.), последовательно разработавших феноменологическую часть явления деформирования твердых тел с характерным для них замедленным протеканием релаксационных процессов, т. е. полимерных тел, одним из примеров которого явилось

открытое еще Вебером так называемое упругое последействие. В. А. Каргину и Г. Л. Слонимскому удалось выяснить физическую сущность этого явления, сделать доступными для экспериментальной проверки и для практического использования феноменологические законы поведения упруго-вязких полимерных тел и построить саму механическую модель линейного аморфного полимера.

Любопытно отметить, что эти работы, спустя десять лет, были почти точно повторены американскими исследователями, а в последнее время в несколько иных формулировках были воспроизведены и развиты А. Тобольским (США).

Весь комплекс указанных исследований В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского позволил теоретически обосновать экспериментальные данные о характере и природе деформирования аморфных полимеров для каждого из трех физических состояний, соответствующих определенным температурным интервалам, позволил установить природу самих переходов из одного физического состояния в другое и сделать ряд важных выводов, имеющихся существенное практическое значение, например, в понимании механизмов пластификации полимеров, о чем будет изложено в дальнейшем.

Структура аморфных полимеров

Исследования структуры полимеров и структурных превращений в них в широком аспекте затронутых в этих исследованиях проблем и полученных данных, являются, как отмечалось выше, одним из основных направлений в деятельности В. А. Каргина и всей его многочисленной школы. Тридцать лет назад (1937 г.) появилась небольшая предварительная заметка о первой структурной работе В. А. Каргина, выполненной им совместно с В. Л. Карповым и З. Пинскером. В этой заметке на основе параллельного рентгенографического и электронографического исследования доказывалось, что нитраты целлюлозы являются аморфными телами. Несколько позднее в ряде работ по природе ориентации гидратцеллюлозных волокон, проведенных совместно с Н. В. Михайловым, по дифракции быстрых электронов в тонких эфироцеллюлозных пленках с Д. И. Лейпунской и по структуре нитратцеллюлозных пленок с П. В. Козловым, были окончательно сформулированы представления об аморфном строении целлюлозы и ее производных (1939—1944 гг.). Эти представления противоречили глубоко укоренившимся взглядам, основанным на аморфно-кристаллической мицеллярной теории строения полимеров и целлюлозы, предложенной впервые Г. Марком и К. Мейером еще в 1925 году и развитой впоследствии другими исследователями (О. Гернгросс, П. Германс, И. Катц, З. А. Роговин и др.). Так как эти ошибочные представления удерживаются и по настоящее время, то В. А. Каргин продолжал неоднократно возвращаться в своих экспериментальных исследованиях (совместно с В. Л. Карповым, Н. В. Михайловым, В. И. Елинеком и др.) к дополнительным доказательствам аморфной природы целлюлозы. Однако, показав и экспериментально подтвердив эту особенность структуры целлюлозы, В. А. Каргин и его сотрудники не могли установить причин, приводящих к отсутствию способности целлюлозы к кристаллизации. Только недавно был дан ответ и на этот вопрос в работе, выполненной совместно с П. В. Козловым, в которой экспериментально определена температура стеклования целлюлозы, оказавшаяся существенно выше ее термического разложения. В то же время кристаллизация любого полимера возможна лишь выше температуры его размягчения, т. е. когда осуществляется подвижность цепных молекул, обеспечивающая построение кристаллической решетки, что не может быть реализовано в целлюлозе.

Впоследствии А. И. Китайгородский и Д. Я. Цванкин провели подробное рентгеноструктурное исследование образцов целлюлозы с различной

степенью упорядоченности — от природной до регенерированной, в котором было показано, что в целлюлозе не соблюдается основное условие кристаллизации, определяемое возникновением четкой границы раздела между блоками различной степени упорядоченности и что в ней отсутствует необходимый для кристаллического состояния полимера высокий трехмерный порядок.

Совсем недавно Н. В. Михайловым и Э. З. Файнбергом было экспериментально показано, что теплота растворения целлюлозы не зависит от степени ориентации и способа получения целлюлозных волокон. Это однозначно указывает на отсутствие фазовых превращений в целлюлозе, независимо от структуры волокна, резко отличающейся для различных степеней упорядоченности по данным рентгеноструктурного анализа.

Подробное исследование целлюлозных продуктов с различной степенью плотности упаковки макромолекул, проведенное В. А. Каргиным совместно с Х. У. Усмановым, позволило установить непрерывность структурных изменений всего ряда целлюлозных продуктов от природной до гидратцеллюлозы, определяемой лишь долей свободного объема в них. Удаление всех остатков воды из целлюлозы, что было связано с большими экспериментальными трудностями, показало, что доля свободного объема оставалась той же и что сохраняющаяся при этом гибкость целлюлозных волокон целиком определяется эластичностью формы фибриллярных структур. Полученные данные подтверждали высказанные впоследствии взгляды о пачечной структуре полимеров, о чем речь будет идти ниже, и являлись логическим развитием представлений об аморфном состоянии целлюлозы.

Любопытно, что в дальнейшем в работе, проведенной В. А. Каргиным совместно с П. В. Козловым и Л. Макаруком, была впервые на примере поликарбонатов показана взаимосвязь между плотностью упаковки фибриллярных структурных элементов в полимерном теле и его ударной прочностью. Повышенная ударная прочность поликарбонатов была объяснена именно рыхлой упаковкой фибриллярных структурных элементов поликарбоната, который можно рассматривать как своего рода самоармирующийся полимер, состоящий из двух компонентов — высокоасимметрических фибриллярных элементов и свободного объема. Представление о рыхлости упаковки жестких макромолекул в полимере получило свое развитие в теоретической работе В. А. Каргина, В. С. Клименкова и А. И. Китайгородского. Рассчитав плотность полимеров по данным плотности соответственных мономеров и изменений расстояний между молекулами мономера, вошедшими в цепь в процессе полимеризации, указанные авторы установили тот факт, что для гибкоцепных полимеров расчетные данные плотности совпадают с экспериментально найденными, а для жесткоцепных полимеров фактические плотности существенно ниже расчетных, что однозначно указывает на рыхлость упаковки структурных элементов в жесткоцепных полимерах.

Сами процессы структурообразования в аморфных полимерах были предметом особого внимания В. А. Каргина. Прямыми электронномикроскопическими наблюдениями в исследованиях, проведенных совместно с Н. Ф. Бакеевым, удалось показать, что прежние представления о структуре аморфных полимеров, как системе перепутанных макромолекул, являются не соответствующими действительности, что аморфные полимерные тела характеризуются достаточно высокой степенью упорядоченности макромолекул и что первичными надмолекулярными структурными образованиями в них могут быть, в зависимости от условий протекания процессов структурообразования, либо глобулы, либо фибриллярные структуры (пачки цепей). На основе изложенных экспериментальных исследований В. А. Каргиным совместно с А. И. Китайгородским и Г. Л. Слонимским было высказано предположение о глобулярнопачечной структуре аморфных полимеров (1937 г.), положившее начало последую-

щим обширным исследованиям надмолекулярной организации в полимерах и сыгравшее важную роль в определении путей не только структурной, но и химической модификации свойств полимеров, материалов и изделий на их основе.

В работах, проведенных В. А. Каргиным совместно с З. Я. Берестневой, процессы возникновения надмолекулярных образований были обнаружены также прямыми электронномикроскопическими наблюдениями и на каучукоподобных аморфных полимерах, в которых представления о молекулярном «войлоке», казалось бы, были наиболее справедливыми.

Структура кристаллических полимеров

Большое внимание было уделено В. А. Каргиным исследованию процессов структурообразования в кристаллических полимерах, морфологии кристаллических структур и связи между особенностями строения кристаллических полимеров и их механическими свойствами. Первой обобщающей работой в этой области явилась работа В. А. Каргина, выполненная совместно с Г. Л. Слонимским (1955 г.), в которой приведено теоретическое рассмотрение морфологии и строения кристаллических полимеров. На основании этого рассмотрения указанные авторы предположили, что характерной морфологией кристаллических структур в полимерах должны быть игольчатые и пластинчатые кристаллы. Эти представления получили подтверждение как в дальнейших работах В. А. Каргина с сотрудниками, так и в ряде работ других исследователей.

В исследованиях В. А. Каргина по кристаллическим полимерам был затронут исключительно широкий круг вопросов. Процессы структурообразования в кристаллических полимерах и типы кристаллических структур, условия кристаллизуемости полимеров и механические свойства кристаллических полимерных тел, влияние механических воздействий на структурные изменения в кристаллических полимерах и регулирование процессов кристаллизации — вот обобщающий перечень проблем, нашедших свое отражение в работах В. А. Каргина и его сотрудников. В результате этих исследований возникло новое направление в механике полимерных тел — структурная механика полимеров, а в практике возник новый подход к получению материалов и изделий на основе полимеров с заданными свойствами — структурная модификация полимеров. Наконец, в результате этих работ возник и новый подход к изучению макроструктуры полимерных тел — полимерография, получившая в последнее время широкое распространение как способ наблюдения структурных превращений в полимерах, протекающих при переработке полимеров и в процессах эксплуатации полимерных материалов и изделий на их основе.

Несомненно, принципиальное значение приобретают выводы, сформулированные В. А. Каргиным и его сотрудниками по условиям кристаллизуемости полимеров и по морфологическим типам кристаллических структур. Основными условиями кристаллизуемости являются регулярность полимерной цепи и надлежащая конформация, обеспечивающая необходимую плотность упаковки макромолекул в кристалле, а также кинетический фактор, т. е. проявление молекулярной подвижности цепей, необходимой для построения кристаллической решетки. Появление молекулярной подвижности возможно лишь при температурах выше точки стеклования полимера, следовательно, процессы кристаллизации могут осуществляться только выше этой точки. Однако это справедливо только для однокомпонентных полимерных тел, в случае же двух или многокомпонентных полимерных систем возможно протекание кристаллизационных процессов и при низких температурах, если вводимые в полимер компоненты снижают его точку стеклования.

В работах В. А. Каргина, выполненных совместно с Н. Ф. Бакеевым, Т. А. Корецкой, З. Я. Берестневой и др., было рассмотрено также широ-

кое разнообразие морфологических типов кристаллических полимеров, начиная от кристаллизации в пачках макромолекул, сферолитных структур, дендритов и единичных кристаллов. В этих работах были изучены процессы и условия их образования и внутреннее строение. Указанные исследования позволили предположить, что такое многообразие морфологии кристаллических структур должно приводить к отличиям их физико-механических характеристик. В серии работ, выполненных вначале с Г. Л. Слонимским и Т. И. Соголовой, были подробно изучены механические свойства кристаллических полимеров с характерным для них образованием «шейки» при воздействии деформирующих усилий. В этих работах было показано, что возникновение больших деформаций в кристаллических полимерах обусловлено фазовыми превращениями, протекающими при образовании и развитии «шейки» и что напряжение рекристаллизации, отображающее указанный процесс, является важной характеристикой кристаллического полимера. Дальнейшее исследование больших деформаций кристаллических полимеров в работе В. А. Каргина и Г. П. Андриановой с сотрудниками показало, что указанные деформации могут осуществляться даже в тех условиях, когда проявление гибкости полимерных цепей совершенно исключено. В этом случае деформация осуществляется в результате подвижности больших структурных единиц — блоков» полимерного вещества, перемещающихся без нарушения их внутренней структуры.

Рассмотрение процессов возникновения и морфологии кристаллических структур и связи между типами таких структур и комплексом физико-механических свойств, позволило В. А. Каргину поставить обширный комплекс исследований, представляющих большой теоретический и практический интерес, по разработке методов направленного изменения структуры кристаллических полимеров, т. е. структурной модификации их. До этих исследований было известно, что изменения физико-механических свойств полимерных материалов и изделий на их основе можно достичь путем регулирования температурных условий процесса кристаллизации, основываясь на отличиях в кинетике образования зародышей кристаллизации и роста кристаллических структур. Также было известно, что формирование желательных физико-механических свойств кристаллических полимеров возможно осуществлять путем одноосной или плоскостной ориентации структурных элементов полимерного материала при воздействии на него растягивающих усилий. Однако В. А. Каргиным совместно с рядом сотрудников был открыт новый способ осуществления структурной модификации полимеров путем введения в полимер некоторых низкомолекулярных веществ. Так, например, в работах, выполненных совместно с Т. И. Соголовой, было показано, что некоторые из таких веществ выполняют функции пластифицирующих компонентов (под пластификацией следует понимать повышение подвижности любых структурных элементов полимерного тела). Вводя эти компоненты в полимер, можно осуществить образование крупных кристаллических структур, например сферолитов, в полимерных телах. В то же время введение иных низкомолекулярных веществ приводит к обратному эффекту. Играя роль гетерогенных зародышей кристаллизации, эти вещества приводят к образованию большого числа мелких, достаточно устойчивых по размерам, сферолитов. В других работах, выполненных совместно с Л. П. Василевской, Н. Ф. Бакеевым и П. В. Козловым с сотр., было показано, что возможен и третий способ модификации свойств кристаллических полимеров в результате введения молекулярных веществ, играющий роль поверхностно-активных компонентов системы. Добавка этих веществ приводит к тому же эффекту, какой возникает при введении в полимер искусственных зародышей кристаллизации.

Возникла своеобразная «металлургия» полимеров, для модификации свойств которых в качестве «легирующих» добавок стало возможным ис-

пользование указанных выше типов низкомолекулярных веществ. В самое последнее время эти принципы структурной модификации свойств кристаллических полимеров нашли свое применение в практике их переработки при изготовлении изделий на основе таких полимеров, что отражено в работах М. С. Акутина с сотр., В. А. Белого с сотр., В. Н. Лымзина и др.

Необходимость применения методов структурной модификации кристаллических полимеров, используемых при изготовлении конструкционных изделий, была впервые рассмотрена в работе А. В. Ермолиной с сотр. (1960 г.). Моделируя температурные условия эксплуатации полиамидных подшипников скольжения, ею было показано, что износостойкость их всецело зависит от степени однородности и размеров сферолитных образований в полиамидном блоке. Наибольшая сопротивляемость износу указанных изделий соответствует такому характеру кристаллизации, при котором сохраняется однородность размеров сферолитов и их величина, не превышающая 2—3 μ. Впоследствии в работах В. А. Каргина совместно с А. В. Ермолиной, К. Боухалом и другими исследователями были подробно изучены структурные превращения в кристаллических полимерах в зависимости от характера механических воздействий и температурных условий. Все эти исследования со всей очевидностью показали на необходимость сохранения в изделиях из кристаллизующихся полимеров в эксплуатационных условиях устойчивой мелкосферолитной структуры, что и достигается изложенными выше способами их структурной модификации.

Процессы полимеризации

В последние годы В. А. Каргин занялся исследованиями в области полимеризационных процессов. Эти исследования развивались главным образом в двух основных направлениях: полимеризация в твердой фазе и полимеризация комплексно-связанных мономеров.

По первому направлению в работах, проведенных В. А. Каргиным совместно с В. А. Кабановым и рядом сотрудников, удалось разработать метод твердофазной полимеризации, основанный на одновременном замораживании паров мономеров и возбудителей на сильно охлажденной стенке. Пользуясь этим методом, впервые на ряде примеров обнаружено и изучено явление быстрой низкотемпературной полимеризации (жидкий азот) и получен ряд кинетических и спектральных данных, которые позволили развить представления о роли «лабильных заготовок» из молекул мономера в процессах полимеризации. В настоящее время эти представления получили общее признание и широко используются для описания роста макромолекул в организованных системах. К числу организованных систем, в которых функционируют «лабильные заготовки», как это было показано в указанных работах В. А. Каргина, В. А. Кабанова с сотр., относятся и некоторые мономерные жидкости, в частности, концентрированные растворы винилпиридиниевых солей. Полимеризация в организованных жидкостях, несомненно, одно из интереснейших новых направлений в химии полимеров, которое связывает процессы полимеризации с собственно структурными проблемами, близкими общему направлению творческой деятельности В. А. Каргина. Были разработаны основы общей теории твердофазной полимеризации, которые позволяют с единой точки зрения классифицировать и анализировать кинетические закономерности, обнаруживаемые при полимеризации различных кристаллических мономеров, и влияние кристаллической решетки на строение и взаимную ориентацию образующихся макромолекул. Полученные экспериментальные данные, в совокупности с многочисленными результатами других исследователей, подтверждают различные аспекты развитой теории.

По второму направлению было показано, что образование комплексов исходных мономеров с другими веществами может быть использовано в

качестве эффективного средства химической активации мономеров и управления полимеризационными процессами. В ряде случаев этот прием позволяет полимеризовать мономеры, не способные образовывать полимеры в обычных условиях. Это показано на примерах нитрилов и ароматических гетероциклов (пиридина и хинолина). Комплексообразователь способен оказывать решающее и однозначное влияние на выбор одного из нескольких термодинамически разрешенных путей превращения. Найдено и изучено несколько систем из мономера и комплексообразователя, в которых химическая избирательность при росте макромолекул оказывается исключительно высока. Примерами могут служить спонтанные полимеризации винилпиридиниевых солей в органических средах и в воде.

Детально изучен механизм этих процессов. На ряде систем продемонстрировано влияние комплексообразователей в радикальных процессах. Результатом проведенных исследований можно считать возникновение нового подхода в области синтеза полимеров, получившего название «полимеризация химически активированных мономеров», который в настоящее время интенсивно разрабатывается.

Химическая активация мономера (М), взаимодействующего с комплексообразователем (Х), может быть обусловлена: 1) перераспределением электронной плотности на внутримолекулярных связях, вызванным взаимодействием М и Х (внутримолекулярный эффект), 2) изменением характера межмолекулярных связей реагирующих частиц, сопровождающимся изменением их распределения и взаимной ориентации, например возникновением в системе «лабильных заготовок» (межмолекулярный эффект), и 3) комбинацией первого и второго факторов. Последний случай представляет особый интерес, так как он непосредственно связан с проблемой полимеризации на макромолекулярных матрицах. Если частицы активатора связаны в линейные цепочки, то хемосорбция мономера на таких цепочках-матрицах приводит к образованию активированных мономерных заготовок, которые затем могут быстро превращаться в полимерные цепи. Мономер и матрицу можно выбрать так, чтобы реакционноспособными оказались только хемосорбированные молекулы. Тогда на каждой матрице вырастет новая полимерная цепь. Около двух лет назад удалось найти системы (винилпиридин и поликислоты), в которых при комнатной температуре в разбавленных водных растворах протекают процессы типа только что описанного. Макромолекулы поликислот выполняют функции полимерных каталитических «шаблонов». Изучение химических и структурных превращений в подобных системах открывает пути для понимания генезиса самоорганизующихся неравновесных ориентированных образований, к числу которых, как известно, относятся ткани всех живых организмов и моделирует синтез полимерных цепей в живых клетках.

Приведенное выше краткое изложение исследований в области полимеризационных процессов, проведенных за последние годы В. А. Каргиным и В. А. Кабановым совместно с сотрудниками, открывает исключительно интересные перспективы использования новых подходов к синтезу полимеров, учитывающих особенности структурных состояний исходных низкомолекулярных веществ, намечают постановку и, в конечном итоге, разработку увлекательной задачи синтеза биологически-активных полимеров, вначале моделирующую, а затем и воспроизводящую процессы живой природы.

Химические свойства полимеров

В. А. Каргин был одним из первых, обративших внимание на широкие возможности химической модификации полимеров путем привитой и блок-сополимеризации. В 1957—1958 гг. им совместно с М. С. Акутиным, Б. М. Коварской и др. был осуществлен ряд работ по механо-химическому

синтезу блок-сополимеров. В последующей серии работ по выяснению основных закономерностей в свойствах таких систем, по сравнению со свойствами отдельных полимерных компонентов, В. А. Каргиным были изучены термодинамические свойства растворов привитых сополимеров (совместно с П. В. Козловым и М. М. Иовлевой) и основной комплекс физико-механических свойств этих систем в блоке (совместно с Н. А. Платэ и сотр.). Эти работы создали основу целенаправленного синтеза привитых сополимеров для широкой модификации полимерных материалов, в том числе и путем химической комбинации неорганических веществ и органических полимеров.

Исследования по химической прививке на кристаллические полимеры позволили В. А. Каргину сформулировать принципы и пути структурно-химической модификации полимеров, развитые затем другими исследователями, и в первую очередь Н. А. Платэ. Эти принципы заключаются в рассмотрении химических реакций в полимерах с учетом конкретной физической структуры макромолекул и полимерного вещества в целом, т. е. влияния конфигурационного строения полимерных цепей, их конформационного состояния и надмолекулярной организации на кинетику и механизм реакций и на строение образующихся продуктов. В свою очередь химические реакции прививки, деструкции, полимераналогичных превращений, изменяя химические свойства полимера, неизбежно влияют и на его структурные характеристики и, что очень важно, позволяют управлять и регулировать характером надмолекулярных образований в полимерах, определяющих в значительной степени комплекс физико-механических свойств полимерных материалов и изделий на их основе.

Обоснование структурно-химического подхода к пониманию химических реакций с участием макромолекулярных веществ, рассмотрение реакции полимеризации и процесса структурообразования в ходе этой реакции, как единого в ряде случаев процесса с взаимным влиянием друг на друга — является именно тем фундаментальным вкладом В. А. Каргина и его школы в химию высокомолекулярных соединений, который определил оригинальность научного направления этой школы.

Любопытно, что в одной из работ В. А. Каргина, выполненной совместно с Н. А. Платэ и М. Азори, процессы структурообразования в ходе полимеризации мономера были непосредственно наблюдены с помощью электронного микроскопа, быстрые электроны которого явились инициаторами полимеризационного процесса.

Большой объем работ был выполнен В. А. Каргиным с другими многочисленными исследователями по отдельным частным процессам химических превращений в высокомолекулярных соединениях. Так, в работах с Л. А. Игониным, Г. Л. Слонимским, Б. М. Коварской и др. были исследованы механизмы отверждения и некоторые свойства феноло-формальдегидных и мочевино-формальдегидных полимеров. Совместно с В. Л. Карповым, Б. Л. Цетлиным и др. был выполнен цикл работ по изучению влияния радиационного облучения на химические превращения, осуществляющиеся в полимерах в результате такого облучения, изменяющего их свойства. Весьма интересным в научном отношении и важным для практики явилось открытие В. А. Каргиным совместно с Т. И. Соголовой явления, названного ими «химическим течением» полимеров. На примере поливинилхлорида было показано, что полимер, который легко поддается процессам структурирования, способен осуществлять течение только при воздействии больших механических усилий, которое не наступает в случае воздействия малых сил. Подробное изучение этого явления показало, что процесс течения осуществляется в результате разрыва химических связей в пространственной сетке полимера с образованием макрорадикалов, которые быстро рекомбинируют после снятия механического поля. Эти исследования находились в тесной связи с работами В. А. Каргина, проведенными им совместно с Г. Л. Слонимским и

Е. В. Резцовой по установлению механизма утомления эластомеров и резин на их основе при многократных деформациях. Было показано, что процессы утомления также начинаются с механического разрыва цепных молекул полимера, возникновения макрорадикалов, инициирующих вторичные цепные радикальные химические реакции, которые приводят к образованию в полимерном изделии микродефектов, рост которых приводит, в конечном итоге, к разрушению изделия. Отсюда возникли и методы устранения указанных процессов, основанные на обрыве радикальных цепных процессов в работающем полимерном изделии. Таким образом, в этих работах было показано большое значение механо-химических процессов, как при переработке полимеров («химическое течение»), так и при эксплуатации полимерных изделий (явление утомления). Своеобразным осуществлением текучести полимеров, связанной с протеканием в них химических реакций, является обнаруженный В. А. Каргиным и Н. В. Михайловым процесс развития необратимой деформации в напряженных волокнах при возникновении химических превращений макромолекул, образующих сами волокна.

Процессы растворения полимеров и свойства их растворов

Как уже отмечалось в начале данного очерка, первой фундаментальной работой В. А. Каргина в области учения о полимерах явилось установление природы концентрированных растворов полимеров, как термодинамически устойчивых систем в температурной области выше критической точки в соответствии с известными физико-химическими представлениями о природе фазовых состояний двух ограниченно-смешивающихся жидкостей. Это был естественный переход к полимерным системам В. А. Каргина, крупного, уже тогда, коллоидника, который внес свой оригинальный вклад в изучение проблем коагуляции коллоидов, свойств органозолей и электрохимии коллоидных систем, начатых им в первое время под руководством видного деятеля коллоидной химии А. И. Рабиновича. Установление природы растворов полимеров, как истинных растворов, в работах В. А. Каргина, С. П. Папкова и З. А. Роговина позволило затем В. А. Каргину поставить и выполнить совместно с А. А. Тагер серию исследований по термодинамике процессов растворения полимеров и термодинамическим свойствам их растворов, продолженных и развитых впоследствии А. А. Тагер. Независимо от этих исследований получили также глубокое развитие и самостоятельные работы С. П. Папкова по изучению равновесия фаз в системах из полимера и растворителя, приведшие к созданию общей классификации таких систем и подробной характеристике отдельных типов на основе топологического анализа диаграмм фазового равновесия.

В то же время В. А. Каргин совместно с А. А. Тагер, Т. В. Гатовской, Х. У. Усмановым, Ю. С. Липатовым и другими исследователями перешел к исследованию сорбционных свойств полимеров. Полученные зависимости между количеством поглощенных паров и их давлением в условиях термодинамического равновесия позволили определить величину участка гибкой цепной молекулы полимера, играющего роль самостоятельной кинетической единицы в процессе сорбции, и тем самым дать количественную оценку гибкости полимерных цепей. Сопоставление этих данных с другими свойствами полимеров позволило выяснить влияние гибкости полимерных молекул на физико-механические свойства полимерных тел, на значения температур их переходов, а для кристаллизующихся полимеров — и на температурные условия их кристаллизации. Эти же исследования позволили выявить решающее влияние гибкости макромолекул на плотность их упаковки в полимерном теле, а отсюда и на формирование механических характеристик таких тел ниже точки их стеклования.

Работы по сорбционным свойствам полимеров были дополнены иссле-

дованием тепловых эффектов растворения полимеров, важнейшим результатом которых явилось обнаружение зависимости теплового эффекта растворения от плотности упаковки макромолекул. Так, для гибкоцепных полимеров (каучуков) при их растворении в гидрированных мономерах, т. е. в низкомолекулярных жидкостях, в которых межмолекулярное взаимодействие в самом полимере по существу равно взаимодействию макромолекул с молекулами растворителя, тепловой эффект практически равен нулю. Однако иная картина наблюдается при растворении полимеров с достаточно жесткими цепями в их гидрированных мономерах. Их растворение обнаруживает тем большее выделение тепла, чем выше степень полимеризации полимера, что целиком определяется более рыхлой упаковкой макромолекул в этих полимерах. Такие полимеры могут рассматриваться как внутренне напряженные системы, так как средние расстояния между взаимодействующими группами атомов различных макромолекул больше нормальных для всех отрезков цепей, кроме тех, которые осуществляют связность тела как целого. В то же время любой процесс, приводящий к уплотнению в расположении молекул в таком теле, а отсюда к уменьшению внутренних напряжений и общего запаса энергии, приводит к снижению выделения тепла при растворении полимерного тела.

Существенное значение приобрели также исследования В. А. Каргина, проведенные им совместно с П. И. Зубовым и др. сотрудниками по природе полимерных студней, представляющих большой практический интерес, так как, с одной стороны, ряд технологических процессов изготовления полимерных материалов осуществляется через стадию образования студней, а, с другой — многие полимерные материалы сами по себе представляют такие системы. Кроме того, установление природы студнеобразного состояния весьма важно и потому, что многие биологические ткани являются студнеобразными полимерными системами. Поставленные В. А. Каргиным и П. И. Зубовым работы в этом направлении позволили вскрыть основные закономерности образования полимерных студней и зависимости ряда их свойств, в первую очередь механических, от молекулярной структуры таких систем. В дальнейшем П. И. Зубов, основываясь на этом цикле исследований, самостоятельно развил физико-химические принципы процессов формования полимерных покрытий, в которых особое внимание было уделено зависимостям между строением и внутренними напряжениями в лакокрасочных покрытиях и временными факторами их эксплуатационного использования (работоспособностью).

Исследования двух- и многокомпонентных систем из полимера и низкомолекулярных веществ привели В. А. Каргина к очень важным работам в области пластификации полимеров. Еще в работе с Г. Л. Слонимским, исходя из построенной ими механической модели линейного аморфного полимера, вытекала особенность поведения его в широком интервале температур, предполагающая возможность существования двух механизмов стеклования полимера. Один из этих механизмов связан с увеличением вязкости полимера при понижении температуры, другой — с резким увеличением жесткости макромолекул. Наличие двух механизмов стеклования имеет своим следствием существование двух механизмов пластификации полимеров при введении в полимеры низкомолекулярных веществ — пластификаторов. Один механизм пластификации связан с уменьшением вязкости полимерной системы, что понижает как точку стеклования такой системы, так и точку перехода в вязко-текучее состояние; другой — связан с изменением жесткости макромолекул и, по существу, определяет появление или развитие высокоэластических свойств полимерного материала. Впоследствии эти теоретические предпосылки нашли свое экспериментальное подтверждение в работах П. В. Козлова и Е. Ф. Русскової, которыми была дана классификация низкомолекулярных веществ, вводимых в полимер для повышения подвижности структурных элементов полимерного тела, т. е. для его пластификации. Незави-

симо от такого подхода к пониманию явления пластификации был осуществлен и другой подход, основанный на характере взаимодействия молекул пластификатора с активными группами молекул полимера. Так, еще С. Н. Журковым было показано, что при полярном характере обоих компонентов, пластифицирующий эффект при введении в полимер пластификатора, 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 также была установлена закономерность (правило Каргина — Малинского), которая устанавливает прямую зависимость эффекта пластификации, т. е. понижения точки стеклования полимера, от мольного объема вводимого пластификатора.

Оба эмпирических правила, как это легко видеть, относятся к таким системам из полимера и пластификатора, которые совмещаются друг с другом, причем эффект такого взаимного совмещения определяется в первом случае энергетическим взаимодействием компонентов системы, а во втором — природа совмещения носит энтропийный характер. И все же эти важные для практики исследования не вскрывали механизм пластифицирующего действия низкомолекулярных веществ, весьма ограниченно или даже вовсе не совмещающихся с полимером, хотя практически такой способ пластификации был издавна известен, например, пластификация нитратов целлюлозы касторовым маслом.

Ответ на этот вопрос был дан недавно в работах В. А. Каргина, П. В. Козлова и В. Г. Тимофеевой, которые на основе развитых В. А. Каргиным и его школой представлений о надмолекулярной структуре полимеров установили структурный (межпачечный) характер такой пластификации. Любопытно, что эффект структурной пластификации для ряда полимеров осуществляется при введении исключительно малых количеств пластификатора (десятые доли процента от веса полимера).

В самое последнее время В. А. Каргиным, Н. Ф. Бакеевым и С. Х. Факировым были проведены весьма интересные исследования процессов структурообразования в растворах полимеров. Было обнаружено, что при понижении истинной растворимости полимеров в растворах происходит спонтанное микроструктурирование, причем этот процесс начинается задолго до макрорасслаивания раствора на две фазы. Удалось показать, что это состояние является обратимым, и изучение характера возникновения и разрушения возникающих структур позволило высказать предположение о том, что образующиеся микроструктуры представляют собой равновесные образования, возникающие в результате фазовых превращений. Прямое электронномикроскопическое исследование растворов полимеров с помощью разработанных оригинальных методов препарирования позволило показать, что возникающие непосредственно в растворе структуры морфологически сходны со структурами, обнаруживаемыми в твердых аморфных полимерах. На этом основании было сделано заключение о том, что формирование надмолекулярных структур, т. е. структурных элементов твердого полимерного тела имеет место уже в растворе.

Подобные же работы начаты В. А. Каргиным совместно с Г. С. Марковой в отношении расплавов полимеров.

Полимерные электролиты

За последнее время внимание В. А. Каргина было сосредоточено на физико-химических и структурных исследованиях полимерных электролитов. В работах, проведенных совместно с С. Я. Мирлиной, были подробно изучены электрохимические свойства растворов некоторых синтетических полиэлектролитов, позволившие установить зависимости формы

макромолекул указанных полимеров и характера структурообразования от химического строения макромолекул, а также их солей и электрохимических свойств. В работах, проведенных совместно с Н. Ф. Бакеевым и другими сотрудниками, В. А. Каргину удалось с помощью электронного микроскопа последовательно просмотреть все стадии ассоциации полиэлектролитов, начиная от отдельных макромолекул до достаточно крупных надмолекулярных организаций. Возможность получения тех или иных форм макромолекул в растворе, способных ионизоваться, т. е. молекул полиэлектролитов, при помощи изменения pH раствора, образования солеобразных соединений и изменения других условий состояния макромолекул в растворе, открыла широкие перспективы для формирования заданного типа надмолекулярных структур в аморфных полимерах. Именно эти исследования привели к установлению характера надмолекулярной организации в концентрированных растворах полимеров, что позволило впоследствии сформулировать широко известные представления о глобулярно-пачечном строении надмолекулярных структур в полимерах. Начальная стадия возникновения таких структур сводится либо к ассоциации мономолекулярных глобулярных образований, либо к ассоциации вытянутых макромолекул, т. е. к образованию пачечных структур с очень высокой степенью упорядоченности, доходящей до возникновения типичной огранки кристаллических структур при сохранении аморфного состояния таких крупных ассоциатов. Совсем недавно эти наблюдения были еще раз убедительно подтверждены в работах В. А. Каргина и Е. П. Черневой с сотр., в которых исследовались процессы структурообразования в сильных полиэлектролитах и их сополимерах на основе винилфосфиновой, стирол- и этиленсульфокислот. В указанных работах была обнаружена удивительная способность макромолекул перечисленных высокомолекулярных соединений к их самоорганизации, к возникновению весьма упорядоченных структур, дендритные образования которых, схожие по форме с кристаллическими структурами, могут достигать видимых в обычный микроскоп размеров и кристаллизация в которых заведомо невозможна и действительно отсутствует. Интересно отметить, что в работах В. А. Каргина и В. А. Кабанова с сотр. по «матричной» полимеризации, рассмотренных выше, было также обнаружено возникновение высокоорганизованных агрегатов из макромолекул матриц — поликислот и образующихся на них цепей полимерных оснований.

В самое последнее время в работах В. А. Каргина совместно с А. Б. Зезиным и другими сотрудниками были изучены конформационные переходы в растворах синтетических полипептидов, главным образом, на примере поли-*L*-глютаминовой кислоты. В этих работах основное внимание было уделено изучению явлений структурообразования в растворах этих полимеров и показано, что возникновение надмолекулярных структур приводит к значительному изменению оптической активности таких систем. Обнаружено также, что явления структурообразования в растворах полипептидов приводят к заметному увеличению термической устойчивости α-спиральной конформации. При исследовании тепловой денатурации агрегированных растворов обнаружены аномалии в изменении их оптической активности, связанные с «плавлением» надмолекулярных структур. Помимо этого исследованы конформационные переходы в растворах полипептидов в смешанных растворителях, одним из компонентов которых является дихлоруксусная кислота. Результаты этих исследований позволили сделать вывод о том, что причиной конформационных переходов является протонизация амидных групп полипептидной цепи. Эти работы имеют важное значение для понимания явлений денатурации и ренатурации в растворах белков, составляющих обширный класс биологически активных полимеров.

Наконец, существенный интерес представляют работы В. А. Каргина, проведенные совместно с П. В. Козловым, С. Я. Мирлиной и другими со-

трудниками по изучению структурных превращений в белках. Структурные превращения в глобулярных и фибриллярных протеинах, а также в некоторых ферментах, исследованные с помощью предложенного В. А. Каргиным высоковольтного многокамерного электродиализатора, подтвердили блочный характер строения «молекул» белков, состоящих, как это было показано другими исследователями, из самостоятельных субъединиц. Последующая ассоциация таких блоков приводит к возникновению высокоупорядоченных надмолекулярных образований. Указанные процессы распада структур в некоторых ферментах приводят в значительной степени к потере биологической активности ферментов, которая затем восстанавливается в результате последующей ассоциации структурных элементов, носящей спонтанный характер.

Уже само перечисление вышеприведенных работ по исследованию полимерных электролитов показывает, что их направленность в конечном итоге определяется опять-таки постановкой структурных проблем, составляющих основной интерес творческой деятельности В. А. Каргина. Однако в данном случае постановка таких проблем диктуется изысканием подходов к изучению процессов структурообразования в биологических системах на основе грубо приближенного моделирования таких процессов.

Научная деятельность В. А. Каргина началась с 15-летнего возраста. Уже к двадцати годам им опубликовано семь научных работ в области аналитической химии и электрохимии. В дальнейшем почти до 1937 года, т. е. до тридцатилетнего возраста его научные исследования относились к области физической химии дисперсных (коллоидных) систем.

Настоящий очерк относится к исследованиям В. А. Каргина в области высокомолекулярных соединений, которым он посвятил второе тридцатилетие своей творческой деятельности, вначале в физико-химическом институте имени Л. Я. Карпова, затем с 1956 г. в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, где он руководит кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета, а в последнее время и в Институте нефтехимического синтеза АН СССР, в котором он руководит лабораторией структуры полимеров.

Все разнообразие исследований В. А. Каргина в области высокомолекулярных соединений, в чем можно было убедиться из всего изложенного выше, характеризуется двумя особенностями его творчества. Это, во-первых, искание новых направлений в науке о полимерах, новых подходов к изучению полимерного состояния вещества и тех особенностей поведения полимерных систем, которые обязаны такому состоянию вещества; во-вторых — глубокая целеустремленность и органическая внутренняя связь проводимых исследований, направленных, в конечном итоге, на решение важнейших задач полимерной индустрии. Специалисты-технологи в области синтеза и химической переработки полимеров, формования химических волокон и полимерных пленок, лакокрасочных покрытий и полимерных конструкционных деталей и изделий получают из этих исследований необходимые для производства сведения, облегчающие постановку новых производств, обеспечивающих создание научных основ ведения существующих технологических процессов. И не случайно, что большая группа кандидатов наук, воспитанных В. А. Каргиным, и часть докторов, подготовленных им из числа инженерных работников промышленности, стали крупными исследователями в ряде областей приложения полимерной науки.

Делу подготовки высококвалифицированных научных кадров В. А. Каргин уделял большую часть своих творческих сил. Им подготовлено 14 докторов и воспитано ровно 100 кандидатов наук. Многие доктора

наук, подготовленные В. А. Каргиным, ведут большую педагогическую работу, являясь профессорами университетов нашей страны (Москва, Тбилиси, Ташкент, Свердловск и др.).

Активное участие В. А. Каргина в подготовке научных кадров и организации научных исследований в области высокомолекулярных соединений выражается в большой работе, проводимой им в составе Пленума Высшей Аттестационной Комиссии при Министерстве высшего и среднего специального образования СССР, Комитета по науке и технике при Совете Министров СССР, в составе Пленума Комитета по Ленинским премиям, Совета по высокомолекулярным соединениям отделения общей и технической химии АН СССР, председателем которого он состоит.

Являясь одним из организаторов нашего журнала, В. А. Каргин уделяет большое внимание делу развития журнала как Главный редактор его. Хорошо известна организующая и научно-творческая роль В. А. Каргина в проведении Международных и Союзных симпозиумов и конференций по высокомолекулярным соединениям, в проведении большого числа научных совещаний по отдельным разделам полимерной науки и промышленности.

Правительство СССР высоко оценило деятельность В. А. Каргина. Он — трижды лауреат Государственной премии, лауреат Ленинской премии, награжден двумя орденами Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени и медалями. В 1966 году Указом Президиума Верховного Совета СССР ему присвоено высшее трудовое отличие — звание Героя Социалистического Труда с вручением ордена Ленина.

23 января 1967 года исполнилось 60 лет со дня рождения и 45 лет непрерывной трудовой деятельности Героя социалистического труда, академика В. А. Каргина.

Пожелаем же Валентину Алексеевичу, находящемуся в полном расцвете творческих сил, больших успехов в его деятельности на благо Советской Родины, крепкого здоровья и большого личного счастья.

П. В. Козлов