

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1967

ХРОНИКА

УДК 002.704.31:678

СТРУКТУРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ В СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ И ФИЗИКЕ ПОЛИМЕРОВ

18—20 января в Москве состоялся Симпозиум по структурным проблемам в современной химии и физике полимеров, организованный по инициативе Научного совета по высокомолекулярным соединениям при отделении Общей и технической химии АН СССР, Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова и Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова. Симпозиум рассмотрел структурные проблемы в современной химии и физике полимеров и был приурочен к знаменательной дате — 60-летию со дня рождения В. А. Каргина, сыгравшего выдающуюся роль в становлении и развитии структурных подходов ко всем областям химии и физики полимеров.

На симпозиуме было сделано 35 докладов, посвященных разнообразным вопросам структуры полимеров и структурным подходам к химии и физике полимеров. Докладчики представляли ряд исследовательских институтов и учебных заведений Москвы, Ленинграда, Свердловска, Ташкента, Киева, Дзержинска.

Симпозиум открылся вступительным словом С. С. Медведева, который обратил внимание на актуальность тематики симпозиума и огромную роль работ В. А. Каргина и его школы в становлении и развитии структурных представлений в полимерной науке. С. С. Медведев отметил, что роль структурных эффектов в полимерах оказывается чрезвычайно важной не только для понимания механических и физико-химических свойств полимеров, но даже для рассмотрения процессов образования и химических превращений макромолекул. С. С. Медведев проследил научный путь В. А. Каргина и показал, что представления, развивающиеся в настоящее время В. А. Каргиным и его школой, являются итогом всей его научной деятельности в разных областях физической и коллоидной химии.

Затем с обширным докладом «Проблемы структур в полимерах», содержащим главным образом результаты последних исследований, полученных докладчиком и его сотрудниками, выступил В. А. Каргин. Докладчик отметил, что структурные представления в химии и физике полимеров в общем не новы. Они возникли не менее 30 лет тому назад, когда наряду с такими явлениями, как высокая эластичность полимеров, послужившая основой для создания господствовавших в то время представлений о полимерах как о системе перепутанных гибких молекул, были обнаружены явления, которые не укладывались в рамки этих представлений (возникновение сферолитов, скачкообразные переходы в кристаллических полимерах, образование шейки при растяжении). Позднее стали известны и другие многочисленные примеры образования крупных и совершенных надмолекулярных структур в кристаллических и даже аморфных полимерах, обнаружены факты, относящиеся к кинетике структурообразования и к некоторым физическим свойствам полимеров. Взамен прежних представлений о структуре полимеров как о системе перепутанных цепей возникло мнение о том, что полимеры имеют высокую упорядоченность в упаковке макромолекул и чрезвычайно сильно выраженную склонность к структурообразованию, что резко отличает полимеры от низкомолекулярных жидкостей. Процесс формирования крупных и сложных структур многоступенчат. Сначала возникают простейшие структуры, которые, взаимодействуя друг с другом, дают более сложные. Ступенчатым образом идет процесс и распада структур. Размеры структур оказываются такими большими, что начинает проявляться граница раздела между ними, т. е. полимеры в ряде свойств ведут себя не как изотропные, а как микрогетерогенные тела. Отсюда следует, что от характера и размера надмолекулярных структур должны зависеть свойства полимеров, и не только механические, но и физические и даже химические.

Возник вопрос о том, на какой стадии изготовления и переработки полимера осуществляется начальный процесс структурообразования в полимерах, как происходит переход от беспорядка к порядку в полимерном теле. Работы последних лет

указывают на то, что структуры закладываются еще до образования твердого полимерного тела. Было обнаружено, что расплавы полимеров имеют «память» — после повторного охлаждения возникают те же формы и те же размеры структур, значит предварительный порядок существует в расплаве. Недавно электронографически был обнаружен высокий порядок в расплаве полимера на протяжении 3—4 монолиств, что соответствует пачке молекул, при температурах на 100° выше температуры плавления. Структуру разбавленных растворов полимеров исследовали прямым электронномикроскопическим методом. Оказалось, что отдельные изолированные макромолекулы существуют только в очень разбавленных растворах. При концентрациях свыше 0,5—1% наблюдается появление агрегатов молекул — надмолекулярных структур. Таким образом структуры закладываются еще в расплавах и растворах полимеров, и свойства полимера должны зависеть от предыстории раствора или расплава.

Роль структур и границ раздела между ними, например, в механизме развития трепчин, общеизвестна. Полученные недавно данные позволяют по-новому рассмотреть в свете структурных представлений механизм больших деформаций в полимерах. На примере изотактического полипропилена было показано, что можно наблюдать большие деформации при температурах, которые значительно ниже температуры стеклования (например, до 150% при —196°), когда нельзя ожидать проявления подвижности отдельных молекул. Текстура образца при этом не меняется. Это явление связано с перемещением крупных структурных образований, а не с деформациями отдельных молекул, которые имеют место при значительно более высоких температурах. В области промежуточных температур происходит наложение обоих типов явлений, причем вклад каждого из них в каждом конкретном случае будет различным. Возможность деформаций за счет перемещений крупных структурных элементов сближает полимеры с металлами и такими волокнистыми материалами, как асбест.

Другой аспект проблемы полимерных структур связан с возможностью структурных превращений как в процессах переработки полимеров, так и при механических воздействиях на изделия из них. Может оказаться, что «неблагоприятная» с точки зрения механических свойств исходная структура под действием механических воздействий и в особенности в процессе деформации может превратиться в «благоприятную» с вытекающим отсюда улучшением физико-механических свойств. Из этого следует, что оценка материала должна включать анализ влияния надмолекулярных структур не только на свойства исходного материала, но и на возможность дальнейших структурных превращений. С этой точки зрения, например, материал, содержащий крупные сферолиты, может оказаться перспективнее, чем мелкокристаллический, поскольку первый в процессе растяжения за счет распада сферолитов дает систему однородных прочных фибрill или лент, а второй уже не будет способен к таким структурным превращениям при деформации, хотя механические свойства исходного мелкосферолитного материала могут быть выше, чем у крупносферолитного. Глобулярная структура, обычно считающаяся «невыгодной» для некоторых эластомеров, например, фторкаучука, оказывается благоприятной, так как возможность разворачивания глобул при наложении механического поля приводит к повышению ресурса высокоэластической деформации. Важен механизм структурных превращений в полимерах, в которых участвуют надмолекулярные структуры. Первым изученным превращением такого рода явилась «шейка», возникающая при растяжении ряда полимеров. Поскольку «шейка» наблюдается как у кристаллических, так и у аморфных полимеров, и может быть получена в изотермических условиях, возникновение «шейки» вызвано не фазовым переходом первого рода, как думали раньше, а структурным превращением на уровне надмолекулярных структур. Другой подобный переход — переход глобула — фибрilla. Характерной особенностью надмолекулярных переходов, по-видимому, является их скачкообразность. Основные различия надмолекулярных структурных переходов с фазовыми переходами, заключаются в том, что в первом случае структурные элементы слишком велики, так что энергии теплового движения не хватает для реализации их подвижности, и переходы происходят под действием механического поля. Область превращений надмолекулярных структур промежуточная между термодинамикой и механикой.

Структурные эффекты необходимо учитывать и при рассмотрении химических свойств полимеров, поскольку, как было показано в последнее время, большая часть реакций с участием полимеров протекает не на молекулярном, а на надмолекулярном уровне. Это было ярко продемонстрировано, например, в работах по синтезу и изучению свойств привитых и блок-сополимеров. Явления микрорасслоения, микро- и макрогетерогенности определяются часто как направление химической реакции, так и свойства конечного продукта. Другим примером служит реакция вулканизации. Считалось, что структурирование при вулканизации — это возникновение трехмерной сетки химических связей между отдельными макромолекулами, но в последнее время было обнаружено, что в спицовых полимерах часто существуют четкие надмолекулярные структуры, которые вообще не «должны» были бы образовываться. Значит, химическое структурообразование (например, при вулканизации каучука) — это процесс, протекающий в ряде случаев на уровне не молекул, а надмолекулярных образований.

То же самое имеет место и при отверждении полимерных покрытий и пленок, когда в результате дальнейшего структурирования пигмент выделяется на границах разделя надмолекулярных структур. В результате при определенном числе химических узлов способность полимера к физическому структурированию не уменьшается, а возрастает, так как такие узлы играют роль зародышей структурообразования.

Структурные явления играют важную роль и в процессах полимеризации. Разрушить первичные структурные образования очень трудно. Для этого нужно действие высоких температур, очень разбавленные растворы или сильные механические воздействия. Поэтому можно предположить, что надмолекулярные структуры могут возникать непосредственно в процессе полимеризации и сохраняться в дальнейшем. Это уже доказано для многих гетерофазных и твердофазных реакций полимеризации. В ряде случаев возникновение надмолекулярных структур определяет термодинамическую возможность полимеризации, поскольку здесь классическое равновесие мономер — полимерная цепь заменяется равновесием мономер — структурный агрегат, а вклад энергии агрегации при высоких энергиях взаимодействия (например, полимеры с сопряженными связями) может быть велик. В случае полимеризации хинолина с хлористым цинком можно также проследить ускоряющее влияние зародышей надмолекулярных структур на полимеризацию. Причем каталитически активными оказываются только те зародыши, которые обладают типом надмолекулярной структуры, образующимся в данном полимеризационном процессе. При матричной полимеризации сразу получается сложная система, которая способна к организации, хотя сами по себе такие полимеры аморфны.

Составившиеся далее доклады, посвященные отдельным аспектам структурных проблем в химии и физике полимеров, были разделены на пять отдельных секций.

1. Работа секции «Структура аморфных и кристаллических полимеров» началась докладом З. Я. Берестневой (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) «Надмолекулярные структуры в эластомерах». Долгое время каучуки считали бесструктурными полимерными веществами. В докладе показано, что причина этого ошибочного представления заключалась в том, что препарирование объектов для электронномикроскопического исследования структуры каучуков проводили при температурах выше их температуры стеклования, когда при высыхании растворителя вся картина искалась вследствие действия поверхностных сил. Разработка методики препарирования при низких температурах позволила показать, что в каучуках существуют разнообразные и высокоупорядоченные структурные формы — глобулы, фибриллы, ленты. Часто разные структурные формы сосуществуют. Наличие надмолекулярных структур в каучуках заставляет по-новому рассмотреть механизм вулканизации. Оказалось, что вулканизация происходит в основном не гомогенно, а межструктурно и часто приводит к возникновению даже более совершенных структур, чем в исходном каучуке.

В докладе А. И. Китайгородского (ИНЭОС) «Методика расчета упаковок макромолекул» рассматривался теоретический путь определения оптимальных упаковок молекул, который основан на нахождении минимума энергий внутри- и межмолекулярного взаимодействия всех атомов, рассчитываемой с помощью функций потенциальной энергии межатомных взаимодействий.

В докладе П. В. Козлова (МГУ) «Структурные особенности жесткоцепных полимеров» были подробно рассмотрены структурные особенности одного из важных классов полимерных веществ — жесткоцепных полимеров. Из-за значительных экспериментальных трудностей свойства этих полимеров в конденсированном состоянии изучены мало. Например, температуру стеклования таких типичных и практически важных жесткоцепных полимеров как целлюлоза, желатина удалось определить лишь недавно путем введения пластификатора с последующей экстраполяцией на его нулевую концентрацию. Для жесткоцепных полимеров характерно неравновесное состояние, отсутствие истинной высокомодульности, заменяемой эластичностью формы, наличие структурных переходов на надмолекулярном уровне. Так в триацетате целлюлозы был недавно обнаружен ряд точек перехода, соответствующих различным уровням молекулярной и надмолекулярной подвижности. Для жесткоцепных полимеров, например, для поликарбоната удается реализовать структуры, состоящие из рыхлоупакованных фибрилл. Такие материалы обладают замечательными механическими свойствами, например, высокой ударной прочностью. Приемом, позволяющим повысить эластичность каркаса жесткоцепных полимеров, может быть их межструктурная пластификация.

В докладе Ю. А. Зубова (Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова) «Структура ориентированных полимеров» сообщалось о последних результатах по исследованию механизма ориентации и структуры ориентированного состояния полимеров на примере полизтилена методом рентгеноструктурного анализа. Было обнаружено, что механизмы деформации при 20 и 90° (вблизи температуры плавления) различны. Если при 90° ориентация приводит к получению однородных фибрилл с сохранением параметров элементарной ячейки в шейке, то при 20° фибриллы неоднородны, и размеры кристаллов в направлении, перпендикулярном оси молекул, резко уменьшаются.

2. Работа секции «Структурная механика полимеров» началась докладом Г. Л. Слонимского (ИНЭОС АН СССР) «О надмолекулярной физике полимеров»,

в котором был поставлен вопрос о необходимости создания самостоятельного раздела физики полимеров, устанавливающего связь между надмолекулярными структурами и физическими свойствами полимеров. Докладчик проиллюстрировал это рядом примеров. Ступенчатый механизм роста кристаллов полимеров вытекает из исследований кинетики кристаллизации калориметрическим и дилатометрическим методами, чувствительными к различным этапам формирования надмолекулярных кристаллических структур. Выше температуры плавления обнаруживаются два типа зародышей кристаллизации. Другим примером, демонстрирующим зависимость физических характеристик полимера от структуры, являются, по-видимому, результаты опытов по измерению теплопроводности ориентированных полимерных пленок. При однотаковой рентгенограмме обнаруживаемая для более толстых пленок анизотропия теплопроводности исчезает при уменьшении толщины пленок. Актуальны сейчас вопросы о механизме течения полимеров и их фазовом состоянии, понятия гомогенности, гетерогенности и т. д. с учетом наличия надмолекулярных структур. Важную роль играет надмолекулярная физика полимеров при создании синтетической пищи.

В докладе А. И. Слуцкера (Физико-технический институт АН СССР) «Связь строения полимеров с их механическими свойствами» были изложены результаты исследования механизма деформации полимеров методом малогоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Приведенные факты говорят о том, что деформируемость кристаллического полимера обусловлена его аморфной частью. Уменьшение плотности аморфной части при растяжении свидетельствует о том, что лишь относительно немногие полимерные молекулы переходят из одной кристаллической области в другую, проходя через аморфную область.

В докладе Н. В. Михайлова «О надмолекулярных структурах полимеров» был поставлен вопрос о том, что нахождение распределения надмолекулярных структур в полимерах по размерам — один из путей к выяснению количественных соотношений между структурой и механическими свойствами полимеров. Для решения задачи о нахождении распределения надмолекулярных структур по размерам предлагается использовать метод приготовления водных дисперсий исследуемого полимера с последующим исследованием распределения частиц дисперсии по размерам. Предполагается, что разрушение полимера происходит в основном по границам надмолекулярных структур, и получаемое распределение будет характеризовать распределение надмолекулярных образований образца полимера.

Доклад Г. П. Андриановой (ИИХС АН СССР) «О механизме больших деформаций кристаллических полимеров» посвящен изучению молекулярного и надмолекулярного механизмов деформации кристаллических полимеров на примере изотактического полипропилена. Большие деформации ниже температуры стеклования возможны только при некоторых оптимальных размерах сферолитов (80 — 150 мк). При этом в шейке, несмотря на оптическую анизотропию нет ни аморфизации, ни ориентации, а деформация обратима. Деформация в таких условиях осуществляется на надмолекулярном уровне. При 150° деформация необратима, не связана с размерами сферолитов и происходит на молекулярном уровне. Возможно также и наложение обоих механизмов.

В докладе Т. И. Соголовой (Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова) «О некоторых вопросах структуры механики полимеров» рассматривается вопрос о связи надмолекулярной структуры с механическими свойствами полимеров. После установления зависимости прочностных свойств полимера от размеров и морфологии надмолекулярных структур возникла задача эффективного управления структурообразованием с целью получения и фиксации оптимальных структур в изделии из полимера. Наряду с варьированием режимов кристаллизации, введение искусственных зародышебразователей позволяет регулировать размеры кристаллов и их морфологию, увеличивать скорость кристаллизации и устойчивость надмолекулярных структур по отношению к внешнему механическому полю. В настоящее время уже можно ставить вопрос о производстве одного и того же полимера с разными механическими свойствами путем регулирования его структуры и о предсказании механических свойств полимеров на основании данных о их структуре.

В докладе Г. И. Баренблatta (Институт механики МГУ) «Структура полимеров и теория хрупкого разрушения» ставится вопрос о создании теоретической механики полимеров. Докладчик отметил, что для этого недостаточно одного феноменологического описания подобно тому, как это, например, делается в механике металлов. Здесь необходимо включение и соответствующее рассмотрение надмолекулярных структур полимера и учет их изменений при различных воздействиях. Подобный подход уже привел к успешному решению некоторых задач. В задаче о «шейке» удалось вычислить связь между скоростью растяжения и напряжением рекристаллизации. Решена задача о хрупком разрушении полимерного тела, частным случаем которой является известная формула С. Н. Журкова.

Надмолекулярные структуры и другие свойства тонких полимерных пленок рассматривались в докладе Ю. М. Малинского (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) «Релаксация и структурообразование в тонких полимерных прослойках». При уменьшении толщины пленки температура стеклования повышается. Скорость объемного роста кристаллов проходит через максимум,

в очень тонких слоях ($1-2 \mu$) полимер аморфен. Эти явления связаны с особенностями зародышеобразования и формирования надмолекулярных структур в тонкой пленке между двумя сильно адсорбирующими полимер поверхностями.

В докладе В. А. Берестнева (НИИШП) «Изучение влияния особенностей структуры кордных волокон на их свойства» на примере кордных волокон ставится вопрос о влиянии надмолекулярных структур, промежуточных по своим размерам между определяемыми оптической микроскопией и рентгеноструктурным анализом, на свойства изделий из полимерных материалов и сообщается о методах исследования таких структур.

Доклад Л. А. Игонина (НИИПМ) «Влияние внешних давлений на структуру и свойства полимеров» был посвящен исследованию действия давления на надмолекулярную структуру и механические, оптические и др. свойства образцов полимеров. Оказывается, что существуют некоторые давления, при прессовании под которыми свойства изделия из полимерного материала оптимальны. Как большие, так и меньшие давления приводят к получению изделий с худшими параметрами. Эти явления связаны с влиянием давления на релаксационные процессы и формирование надмолекулярной структуры изделия из полимера.

З. Работа секции «Структурообразование в растворах и расплавах полимеров» началась докладом А. А. Тагер (Свердловский государственный университет) «Влияние природы растворителя на структурообразование в растворах и свойства сформованного полимера», посвященным структурообразованию в концентрированных растворах полимеров. В докладе отмечается, что если структурообразование имеет место даже в разбавленных растворах полимеры, то роль его особенно возрастает при переходе к концентрированным растворам, где, однако, практически отсутствовали методы изучения этого явления. Было показано, что большую информацию о характере структурообразования, свойствах растворов, влиянии природы растворителя и т. д. можно получить, изучая зависимость вязкости от скорости сдвига и от температуры, а также, используя метод светорассеяния. Структурообразование в растворах в разных растворителях оказывает большое влияние на свойства полученных полимерных пленок. Переходя от хорошего растворителя к плохому, можно менять долговечность пленок на пять порядков, что описывается изменением структурного коэффициента (γ) в формуле С. Н. Журкова при сохранении T_0 и U неизменными, т. е. эффект связан с изменением структуры пленки.

В докладе Г. В. Виноградова (ИНХС АН СССР) «Сравнительная характеристика структурообразования у эластомеров, расплавов, термопластов и растворов полимеров» были приведены результаты измерений и их теоретическая обработка и рассмотрены возможности использования различных реологических методов для изучения структурообразования в эластомерах, расплавах и растворах полимеров.

Г. С. Маркова (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) в своем докладе «Исследование структуры расплавов кристаллизующихся полимеров электронографическим методом» сообщила, что полученные недавно результаты указывают на наличие высокого ближнего порядка и ассоциаций макромолекул в расплаве при температурах, существенно превышающих температуру плавления полимера.

В докладе В. Н. Цветкова (ИВС АН СССР) «Надмолекулярная структура аморфных жидкостей вблизи температуры перехода в жидкокристаллическую фазу» ставился вопрос об обнаружении надмолекулярных структур в жидкой фазе на примере низкомолекулярных веществ, способных находиться в жидкокристаллическом состоянии, выше и ниже температур плавления жидкых кристаллов, об изучении размеров структурированных зон и их свойств с помощью исследования магнитной, электрической и оптической анизотропии. Эти модельные исследования имеют большое значение для понимания как структурообразования в полимерных системах, так и механизма полимеризации в структурированных системах. Оказалось, что надмолекулярные ассоциации, содержащие сотни молекул существуют при температурах существенно выше температуры плавления жидких кристаллов.

В докладе С. Я. Френкеля (ИВС АН СССР) «Надмолекулярные структуры и структурные превращения в растворах полимеров» сообщалось о возникновении структур и дальнейших структурных превращениях в растворах и расплавах полимеров. Большие возможности для этой цели дают исследования структурообразования в струе раствора полимера и в расплавах полимеров и метод оптической дифрактометрии, что было проиллюстрировано в докладе примерами исследования сложного многостадийного процесса структурообразования в растворах поли- γ -бензилглютамата, приводящего к возникновению высокопорядоченных кристаллосольватных структур.

Доклад П. И. Зубова (Институт физической химии АН СССР) «Структурные превращения в полимерных дисперсиях» был посвящен исследованию формирования структур на уровне грубодисперсных полимерных систем — суспензий и латексов — при образовании пленок и их влияния на долговечность и адгезионные свойства получаемых пленок.

В докладе С. П. Пашкова (ВНИИВ) «Структурные особенности полимеров, выделенных из концентрированных растворов» рассматривалось влияние структурообразования в растворах и студнях на свойства получаемых полимеров.

В докладе Б. П. Штаркмана (НИИ Хлорорганических продуктов и акрилатов) «Структурные превращения в расплавах поливинилхлорида» рассматривалась структура расплавов поливинилхлорида и ее влияние на свойства полимера.

В докладе А. Б. Зезина (МГУ) «Структура и конформационные переходы в растворах полипептидов» сообщалось об обнаруженном и подробно исследованном методами оптической активности и дисперсии оптического вращения явлении структурообразования в разбавленных растворах полипептидов (поли- γ -бензилглютамата, полиглутаминовой кислоты и др.), а также об исследованиях свойств таких агрегатов и их влияния на конформационные переходы в полипептидах.

Две секции были посвящены взаимосвязи структурных и химических явлений в полимерах, проявляющейся как в химических реакциях с участием макромолекул, так и в реакциях образования макромолекул путем полимеризации.

В докладе Н. А. Платэ (МГУ) «Структурные аспекты поведения химически модифицированных полимеров» рассматривались некоторые примеры химических реакций макромолекул. Изучение анионной полимеризации, инициируемой полилитийстиролом, по сравнению с полимеризацией на аналогичном низкомолекулярном литьйогорганическом катализаторе показало, что активность полимерного катализатора отличается от низкомолекулярного как в неполярных, так и в полярных средах, будучи меньшей, чем активность низкомолекулярного анализа, в малополярной среде и большей в полярной. Причина этого состоит в структурных особенностях поведения полимерного катализатора. Структурные особенности системы являются причиной того, что для модифицированных галогенированием каучукообразных веществ на ранних степенях деформации наблюдаемые закономерности соответствуют деформации гуковского тела.

Доклад В. Л. Карпова (Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова) «Структурно-химические превращения в некоторых полимерах под воздействием ядерных излучений» посвящен вопросам механизма спивания и деструкции полимеров под влиянием излучений высокой энергии. Отмечалась роль структуры полимера в этих процессах. В докладе Х. У. Усманова (Ташкентский государственный университет) «Взаимосвязь структурных и химических явлений при модификации целлюлозы» было продемонстрировано влияние структурных особенностей целлюлозы на кинетику проводимых с ней химических реакций и влияние химической модификации на структуру целлюлозы.

В докладе М. С. Акутина (МХТИ им. Д. И. Менделеева) «Структурно-химические эффекты при переработке полимеров» приведены результаты по изучению структурообразования в расплавах полиэтилена в присутствии введенных в расплав окислов некоторых металлов, образующих связи с функциональными группами в цепях полиэтилена, возникающими при его окислении. Оказывается, что таким путем можно регулировать как реологические свойства расплава, так и физико-механические свойства изделий из полиэтилена.

Доклад Ю. С. Липатова (Институт полимеров АН Украинской ССР) «Влияние границы раздела на реакции синтеза и структуру трехмерных полимеров» был посвящен исследованиям вопроса о влиянии твердой поверхности на кинетику формирования и структуру отверждающихся трехмерных полизифирокриптов, что имеет большое значение в связи с проблемой получения армированных пластиков.

В докладе В. П. Шибаева (МГУ) «Влияние длины боковых разветвлений на структурообразование и кристаллизацию регулярных и нерегулярных полимеров» было рассмотрено влияние длины боковых групп на структурообразование и кристаллизацию регулярных и нерегулярных полимеров на примере эфиров акриловой кислоты и виниловых эфиров. Было показано, что с увеличением длины спиртовой группы в мономерном звене структурообразование начинает определяться укладкой боковых групп в мономерных звеньях и уже не зависит от регулярности главных цепей. Роль главных цепей состоит в том, что упаковка боковых групп отличается от таковой как в полиэтилене, так и в парaffинах.

Последнее заседание Симпозиума, посвященное проблеме надмолекулярных структур в полимеризационных процессах началось докладом В. А. Кабанова (МГУ) «Полимеризация в организованных системах», где делалась попытка классифицировать процессы, к которым относятся реакции твердофазной полимеризации в равновесных кристаллах, в точках фазового перехода и в жидких кристаллах, полимеризации в адсорбционных слоях молекул мономера, в жидкой фазе, в упорядоченных рядах молекул мономера и, наконец, на макромолекулярных матрицах. В таких системах может осуществляться быстрый рост макромолекул в условиях, когда не соблюдается условие тепловой активации в элементарном акте роста цепи,

и уравнение Аррениуса теряет силу. Кроме того, проведение реакции полимеризации в организованных системах позволяет влиять на химическую и стереохимическую структуру цепей.

В докладе А. Д. Абкина (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) «Структурные элементы в процессе твердофазной полимеризации» рассматривался механизм твердофазной полимеризации. Одним из существенных аспектов твердофазной полимеризации является возникновение и рост полимерной фазы внутри мономерного кристалла. Существенная роль в этом процессе принадлежит дефектам кристаллической решетки мономера, кинетике их возникновения, движения, залечивания.

Доклад В. П. Зубова (МГУ) «Структурные эффекты при радикальной полимеризации в присутствии комплексообразователя» был посвящен изучению радикальной полимеризации виниловых и аллиловых мономеров в присутствии комплексообразователей. Ускорение полимеризации в присутствии комплексообразователей нельзя объяснять только химическими причинами. Существенную роль играет образование упорядоченных роев комплексно-связанных молекул мономера, рост цепи в которых происходит существенно быстрее и по другому механизму, чем в неупорядоченных жидкостях.

В докладе Б. Л. Цетлина (ИНЭОС АН СССР) «Полимеризация из газовой фазы на вытянутых волокнах как новый метод синтеза ориентированных полимерных структур» сообщалось, что при полимеризации на предварительно облученных волокнах происходит образование ориентированного полимера. Метод дает возможность получения новых типов волокнистых материалов.

В докладе О. В. Каргиной (ИНХС АН СССР) «Полимеризация 4-винилпиридина на макромолекулярных матрицах» были представлены результаты исследования полимеризации 4-винилпиридинина на молекулах поликислот, играющих роль макромолекулярных матриц. Матричные системы являются одним из наиболее интересных видов надмолекулярной организации мономерных молекул, который моделирует некоторые аспекты реакций биосинтеза.

В докладе И. М. Паписова (МГУ) «Структурные эффекты при твердофазной полимеризации» рассматривались возможности получения стереорегулярных полимеров при полимеризации в твердой фазе на примере полимеризации альдегидов. Стереорегулирующая роль кристаллической решетки проявляется только при анионном механизме роста цепи. Природа активного центра при получении стереорегулярных полимеров полимеризацией в упорядоченных средах не должна играть роли только в случае одномерных заготовок.

Ю. Б. Америк (ИНХС АН СССР) «Полимеризация в жидких кристаллах» сообщил об исследовании полимеризации в жидких кристаллах на примере комплекса *n*-метакрилилоксибензойной и *n*-цетилоксибензойных кислот. Термодинамика и кинетика роста цепей в этих упорядоченных жидкостях отличаются от таковых в изотропной жидкой фазе. В частности температурный коэффициент микротактичности полимеров, получаемых в таких системах, может быть равен нулю.

Работа Симпозиума продемонстрировала широкую постановку структурных проблем во многих исследовательских организациях СССР, их большую значимость как в чисто-химических процессах образования макромолекул и проявлении их свойств, так и в формировании физических характеристик полимеров, процессах их переработки, изменениях свойств при эксплуатации полимерных материалов и изделий на их основе.

Структурный подход к химии и физике полимеров позволил осуществить новые методы получения высокомолекулярных соединений, регулировать процессы химических превращений в полимерных цепях, открыть новые способы физической модификации аморфных и кристаллических полимеров.

В. П. Зубов