

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том⁹(A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1967

УДК 002.704.31 + 678

ХРОНИКА

СИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

Научным советом по высокомолекулярным соединениям при Отделении общей и технической химии АН СССР совместно с Академией наук Армянской ССР был создан и проведен в Ереване с 29 октября по 4 ноября 1966 г. симпозиум по проблеме «Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул».

Интерес к этим проблемам объясняется тем, что теория полимеризации и вся область синтеза полимеров в настоящее время переживают определенный период подъема, обусловленный открытием в течение последних лет новых приемов синтеза и химической модификации полимеров. Огромное число работ и экспериментальных данных в этой области требовало серьезного обобщения и критической оценки.

Такой узкий симпозиум с ограниченной тематикой и небольшим числом участников (до 200 человек) является одной из форм обсуждения насущных проблем химии и физики полимеров наряду с создаваемыми практически ежегодно Всесоюзными конференциями по высокомолекулярным соединениям.

На обсуждение участников было вынесено 9 проблемно-обзорных докладов, сделанных ведущими учеными, посвященных анализу состояния и перспектив развития науки в области механизма реакций полимеризации, поликонденсации и химических превращений в полимерах. Отличительная черта настоящего симпозиума — отсутствие частных докладов по отдельным экспериментальным работам и предоставление необходимого времени для дискуссий. Это позволило участникам подробно обсудить многие спорные проблемы, затронутые в докладах.

В результате в ряде случаев удалось выделить и сформулировать наиболее важные и перспективные направления в развитии теории полимеризации, поликонденсации и химических превращений на полимерах.

Симпозиум открылся вступительным словом председателя Научного совета по высокомолекулярным соединениям В. А. Каргина, после чего вниманию участников был представлен доклад С. С. Медведева «Эмульсионная полимеризация». Анализируя и обобщая новые экспериментальные результаты, полученные автором в последние годы, а также соответствующие литературные данные, С. С. Медведев предложил новый подход к рассмотрению процессов эмульсионной полимеризации, в котором главная роль в кинетике реакции отводится адсорбционным слоям эмульгатора. Последние не только способствуют стадии инициирования, но и определяют место протекания реакции, обусловливая в некоторых случаях даже стереоспецифический контроль за реакцией роста цепи. Эти новые возможности эмульсионной полимеризации открывают широкое поле не только для теоретических исследований, но и для практического использования реакций в эмульсиях в присутствии детергентов как ионного, так и ненеонного типов с целью осуществления высокоселективных полимеризационных процессов. Частички эмульсии, создающие псевдогомогенную, а в действительности микрогетерогенную систему для полимеризации, обладают при правильном подборе специфических эмульгаторов весьма высокой способностью к упорядочению молекул мономера. В этом смысле проблемы собственно эмульсионной полимеризации тесно смыкаются, как отмечали участники обсуждения, с общими проблемами стереоспецифической полимеризации.

Доклад В. А. Кабанова «Полимеризация химически активированных и организованных мономеров» представлял собой обоснование и изложение оригинальной и весьма перспективной для химии полимеров концепции автора, когда учет взаимодействия молекул мономера со средой, в которой идет реакция, приводит к новым термодинамическим и кинетическим возможностям полимеризации. Это взаимодействие, как было проиллюстрировано автором на большом числе примеров, может приводить к химической активации мономера за счет внутри- и межмолекулярных эффектов при образовании, например, комплексов мономера с растворителем или со специальным комплексообразователем. Наиболее интересны открывающиеся при этом возможности «матричной» полимеризации на уже готовых полимерных цепях. Полимеризация солей винилипиридиния в присутствии полистиролсульфокислоты с

возникновением своеобразных надмолекулярных структур является также примером такого рода процессов. Это новое направление в синтезе макромолекул тесно связано с задачами моделирования биологических процессов с использованием принципов, лежащих в основе биосинтеза, и для создания новых полимеров и управления полимеризационными процессами.

Проблемам стереоспецифической полимеризации диеновых мономеров был посвящен доклад Б. А. Долгоплоска и Е. И. Тиняковой. Были рассмотрены вопросы стереорегулирования реакции роста при радикальной и ионной полимеризациях и убедительно показана роль при этом структуры и природы активированного комплекса.

Большое внимание в докладе было уделено развиваемым в последнее время Б. А. Долгоплоском и его школой представлениям о роли комплексов π -аллильного и π -кротильного типа, играющим, по-видимому, очень важную роль при анионной полимеризации изопрена, бутадиена и их производных. Особое внимание Б. А. Долгоплоск уделил возможностям стереоспецифической полимеризации диолефинов в полярных средах — одной из перспективнейших научных задач в этой области. Была также продемонстрирована роль разнообразных вторичных реакций в цепях полимеров при полимеризации диенов.

Критическому рассмотрению литературных данных в очень сложной области полимерной химии — стереоспецифической полимеризации был посвящен обзорный доклад Б. Л. Ерусалимского. Автору удалось рассмотреть проблемы стереоспецифической ионной полимеризации виниловых и циклических мономеров с единой точки зрения. Было предложено различать процессы по принципу наличия или отсутствия стадии образования π -комплекса между мономером и активным центром в реакции роста. Этот акт, по мнению докладчика, может не только определять микроструктуру образующейся макромолекулы, но и вообще быть ответственным за наличие или отсутствие полимеризационного эффекта. Автор высказал мнение, подвергшееся активному обсуждению, что катионный или анионный характер растущего активного центра сам по себе не является принципиальным для стереорегулирования, которое осуществляется фактически благоприятной структурой переходного комплекса. Детальное выяснение геометрии и структуры переходного комплекса является в настоящее время наиболее существенной задачей выяснения механизма стереорегулирования при полимеризации.

В. В. Коршак сделал доклад о механизме поликонденсационных процессов. Основное внимание было уделено при этом анализу закономерностей неравновесной поликонденсации в отсутствие обменных реакций. Сравнение механизмов равновесной и неравновесной реакций показало ряд преимуществ процессов последнего типа. По-видимому, основными научными проблемами сейчас в этой области являются детальное выяснение механизма элементарных актов поликонденсационных процессов и широкое развитие теоретических основ и практических методов двухстадийного синтеза макромолекул и надмолекулярных структур в ходе поликонденсации. Такие процессы приводят к получению, например, жесткоцепных гетероциклических полимеров с повышенной теплостойкостью. Одновременно при обсуждении была подчеркнута важная роль расширения круга реакций органической химии с целью применения их к синтезу полимеров конденсационного типа.

Два доклада были посвящены механизму и кинетике ионной полимеризации. А. Р. Гантмахер рассмотрела проблемы полимеризации анионно-координационного типа. В докладе были приведены новые интересные данные об абсолютных константах скорости роста цепи и энергий активации при анионной полимеризации на ионных парах и свободных карбанионах.

Всестороннему обсуждению подверглась проблема растворителя в анионных реакциях и вопросы сольватации активных центров. Намечены пути управления сольватирующей способностью катализаторов и продемонстрирована высокая активность свободных карбанионов по сравнению с ионными парами.

Как и при изучении механизма катионной полимеризации, в случае анионной и анионно-координационной полимеризации, по-видимому, основным на сегодня является разработка общекинетических подходов к изучению всего многообразия ионных процессов в гомогенных средах. Не менее важным является и выяснение природы активных центров в средах разной полярности и разной сольватирующей способности.

Н. С. Ениколопян в своем докладе сделал попытку обобщения существующих представлений в области элементарных актов катионной полимеризации и полимеризации циклов. Глубокий анализ известных к настоящему времени закономерностей в этой области позволил докладчику сформулировать некоторые общие подходы к рассмотрению элементарных процессов инициирования, роста и гибели цепи. В докладе были рассмотрены также основные характеристики и кинетические следствия элементарного акта передачи цепи с разрывом при катионной полимеризации, открытого автором.

Особенности реакций макромолекул, связанные с полимерным состоянием вещества, явились предметом доклада И. А. Платза. Была предложена классификация таких особенностей и развит подход к реакционной способности макромолекул как функций конфигурационных, конформационных и надмолекулярных характеристик. При этом следует иметь в виду простой эффект цепи, т. е. наличие цепочки однотип-

ных звеньев, а не отдельных малых молекул, изменение реакционной способности функциональных групп под влиянием соседа одинаковой или различной пространственной и химической природы, влияние микроструктуры различной стереохимической конфигурации, возможное появление электрических зарядов в цепи в процессе, например, реакций гидролиза и т. д. Наконец, в мире больших молекул могут проявляться весьма специфические химические эффекты, не имеющие аналогии с низкомолекулярными веществами, классическим примером которых является вся область химии полимеров с сопряженными связями. При оценке кинетических эффектов полимераналогичных превращений следует также учитывать конформационные эффекты (изменение формы молекулы в ходе реакций, сказывающиеся на реакционной способности) и влияние надмолекулярной организации полимерного вещества, в особенности, при рассмотрении реакций в твердом теле и концентрированных растворах. Приведенные автором примеры наглядно иллюстрировали эти положения, практически до сих пор не учитывавшиеся при обычном рассмотрении химических реакций в полимерах. Дальнейший прогресс в этой важной области в значительной мере зависит от разработки структурно-кинетических методов анализа химических реакций полимерных цепей.

На заключительном заседании симпозиума был заслушан доклад О. А. Чалтырькона об успехах полимерной химии в Армении.

Плодотворное обсуждение затронутых в докладах актуальных проблем кинетики и механизма реакций синтеза и превращений полимеров позволило наметить основные направления научных исследований в этой области и обменяться мнениями по этим вопросам при участии практических всех активно работающих специалистов СССР. Успешной работе симпозиума в немалой степени способствовали хорошая организация его в Ереване и гостеприимство армянских ученых-химиков. По-видимому, такая форма организации узких симпозиумов по отдельным проблемам полимерной науки представляет собой удачный опыт, и ее следует шире практиковать в дальнейшем наряду с более редко созываемыми всеобъемлющими конференциями по высокомолекулярным соединениям.

Н. А. Платэ