

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

## СОЕДИНЕНИЯ

1972

№ 11

### ХРОНИКА

УДК 002.704.31

### КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

25—26 января 1972 года на химическом факультете Московского государственного университета состоялись очередные Каргинские чтения, организация которых была связана с памятью выдающегося исследователя, талантливого педагога и общественного деятеля — основоположника отечественной полимерной науки — академика Валентина Алексеевича Каргина.

В своем кратком вступительном слове акад. К. А. Андрианов, открывший Каргинские чтения, охарактеризовал роль В. А. Каргина в становлении и развитии науки о полимерах в нашей стране, а председатель Организационного комитета Каргинских чтений П. В. Козлов изложил характер тематической направленности таких чтений и организационные принципы их проведения, разработанные Оргкомитетом.

Каргинские чтения привлекли большой круг слушателей — специалистов по химии и физике полимеров, работающих в научно-исследовательских учреждениях, высших учебных заведениях и в промышленности. На трех заседаниях было заслушано 11 докладов по разнообразным направлениям полимерной науки.

В первом докладе А. А. Тагер «Работы В. А. Каргина в области растворов полимеров и их дальнейшее развитие» были рассмотрены работы В. А. Каргина в области процессов растворения полимеров и свойств растворов и показана основополагающая роль этих работ, получивших в дальнейшем широкое развитие и всеобщее признание.

Работы В. А. Каргина, выполненные им совместно с С. П. Папковым, З. А. Роговиным и А. А. Тагер еще в период 1937—1941 гг., положили начало развитию учения о фазовом равновесии растворов полимеров, показали возможность применения к таким системам законов термодинамики, способствовали развитию теории растворов, заложили представления о структуре растворов, об образовании в истинных растворах ассоциатов макромолекул, существование которых было доказано работами многих исследователей. Работы по сольватации макромолекул молекулами растворителя послужили основой для теории пластификации, развитой С. Н. Журковым.

В более поздних работах, выполненных совместно с А. А. Тагер для систем полимер — гидрированный мономер, был предложен метод оценки термодинамического сегмента полимера и высказаны представления о влиянии термодинамического сегмента полимера на гибкость цепи полимера, разделяемые в настоящее время всеми. Наконец, представления В. А. Каргина о различии в плотностях упаковки полимера и его гидрированного мономера, адекватные представлениям И. Пригожина о различии в их свободных объемах, положены в основу всех современных теорий растворов, в которых в отличие от решеточных теорий растворов показано большое значение изменения объемов компонентов при их смешении и влияние этих изменений на все термодинамические параметры.

В докладе акад. Б. А. Долгоплоска были рассмотрены новые направления исследований в области стереоспецифической полимеризации под влиянием соединений переходных металлов.

Были рассмотрены основные закономерности процессов сополимеризации диенов и диенов со стиролом под влиянием металлоорганических комплексов никеля, молибдена, вольфрама, титана и некоторых циглеровских систем. Изучены относительные реакционности мономеров, закономерности взаимного влияния мономеров на микроструктуру цепи в процессе сополимеризации и рассмотрен механизм стереорегулирования, исходя из определяющей роли соотношения скоростей рост цепи и анти-сизиномеризации  $\alpha$ -аллильного активного центра.

Были также рассмотрены итоги опубликованных исследований по чередующейся сополимеризации диенов с олефинами под влиянием систем, содержащих соединения ванадия или титана, открывающие пути для синтеза новых видов высокоэластичных материалов.

Реакции раскрытия циклоолефинов под влиянием каталитических систем, содержащих соединения вольфрама, молибдена и некоторых других металлов, открывают перспективы для создания новых видов полимерных материалов, не доступных для получения обычными методами. Рассмотрено развитие представлений о механизме раскрытия циклоолефинов и высказано предположение о цепной природе процесса и возможной роли карбенов на переходном металле, как активном центре.

В докладе чл.-корр. АН СССР В. А. Кабанова были рассмотрены состояние и перспективы исследований в области матричных полиреакций на синтетических полимерах. Обсуждена роль кооперативного взаимодействия матрицы и растущей на ней цепи в «считывании» информации при синтезе. На ряде конкретных примеров (цвиттер-ионная полимеризация винилипиримидина на поликислотах, радикальная полимеризация метакриловой и акриловой кислот на полиэтиленгликоле, поливинилпирролидоне и поливиниловом спирте) продемонстрированы кинетические эффекты, возникающие в результате роста цепи на цепи. Существенно, что в ряде случаев матричные полиреакции приводят к образованию достаточно жестких макромолекулярных комплексов, проявляющих свойства кооперативных систем. Важнейшее из этих свойств — резкое обратимое изменение характеристик (растворимости, способности к набуханию, сорбционной способности в узком интервале изменения условий (рН, температуры, состава растворителя и т. п.)). Именно этим обстоятельством обусловлена представляющаяся сегодня наиболее реальной практической ценность матричных полиреакций как средства получения двухкомпонентных упорядоченных систем, ассортимент которых может быть практически неограниченно расширен.

Чл.-корр. АН СССР Н. С. Ениколопян посыпал свой доклад цвиттер-ионной полимеризации. В докладе были рассмотрены кинетические особенности макроцвиттер-ионной полимеризации. Образование цвиттер-ионов, как активных центров, было доказано методом элементного анализа по содержанию фосфора в образцах полимеров: методом электропроводности по наличию ионов в системе; изменение валентного состояния фосфора и способ присоединения молекул мономера к инициатору — методом ядерного магнитного резонанса на ядрах  $P^{31}$  и  $H^1$ . Рост полимерной цепи состоит в присоединении молекул мономера к аниону. В результате реакции роста увеличивается число ковалентных связей между зарядами, находящимися на противоположных концах полимерной цепи. Полимерная молекула в растворе находится в виде клубка, и среднеквадратичное расстояние между концами возрастает с увеличением длины полимерной цепи. Электростатическое взаимодействие зарядов приводит к образованию циклической ионной пары, тогда как энтропия полимерной молекулы приводят к разделению зарядов и образованию свободных ионов.

Кинетические закономерности полимеризации с участием макроцвиттер-иона исследованы на примере полимеризации акрилоцитира и метакрилонитрила на триэтилфосфине. Было показано, что активные центры могут находиться в виде ионных пар и свободных ионов, причем в случае метакрилонитрила активность ионных пар близка к нулю.

Эффект самоускоренного роста полимерной цепи проявляется в этих случаях как увеличение порядков начальной скорости полимеризации и молекулярных весов полимеров по концентрации мономера. Этот эффект может быть устранен введением в полимеризационную среду соли, диссоциирующей на ионы при растворении, в результате чего все циклические ионные пары переходят в линейные, константа диссоциации которых уже не зависит от степени полимеризации полимерной молекулы.

Гибель растущих полимерных молекул протекает без изменения числа ионов: в системе сохраняется катион и неактивный в полимеризации анион. Так как инициирование является медленным, то в системе накапливаются ионные продукты, что приводит к подавлению диссоциации, уменьшению концентрации активных в полимеризации свободных ионов, что в свою очередь вызывает уменьшение скорости полимеризации, и в ряде случаев полную остановку полимеризации. Этот результат, по-видимому, является общим для систем с медленным инициированием, т. е. для систем с увеличивающейся концентрацией ионов в системе. Строгий математический анализ кинетической схемы полимеризации как в условиях стационарности, так и в условиях нестационарности по активным центрам позволил раздельно определить все элементарные константы.

В докладе Г. В. Виноградова «Вязкоупругие свойства растворов линейных монодисперсных полимеров во всем диапазоне их концентрации» были изложены новые данные, полученные в результате исследования трех полимергомологических рядов: полибутиадиенов, полизопренов и полистиролов, полученных анионной полимеризацией.

В докладе была изложена новая классификация линейных полимеров узкого фракционного состава по молекулярным весам, позволяющая сопоставлять полимеры различных полимергомологических рядов. Параметром, нормирующим молекулярные веса полимеров, принят молекулярный вес, при котором резко изменяется зависимость вязкости от молекулярных весов полимеров в блоке. Для высокомолекулярных соединений линейного строения с узким фракционным составом типично резкий переход из текучего в высокоэластическое состояние и обратно в зависимости от скорости механического воздействия, что проявляется также в растворах такого рода полимеров, если содержание полимера превосходит 0,2—0,25 части по объему. Это значит, что в широком диапазоне высоких концентраций у растворов наблюдается плато высокой эластичности.

В высокозластическом состоянии у линейных полимеров и их концентрированных растворов не может быть реализовано установившееся течение. При низких скоростях деформаций, когда эти системы находятся в текучем состоянии, они ведут себя как высоковязкие пьютоновские жидкости. При скоростях деформации, превышающих определенное критическое значение, полимеры в блоке и концентрированные растворы

ры претерпевают разрушение структуры, которое представляет собой разрыв сплошности; сдвиговое течение перестает быть ламинарным, происходит хаотическое перемещение кусочков среды; при одноосном растяжении совершаются разрывы образцов.

Эластические свойства растворов гибкоцепных линейных полимеров практически не зависят от природы растворителя. При снижении концентрации способность растворов проявлять большие обратимые деформации возрастает до той области концентрации, которая соответствует исчезновению трехмерной флюктуационной сетки макромолекул. При более низких концентрациях эластические характеристики растворов обусловлены характеристиками отдельных макромолекул. Экспериментально это определяется по измерениям двойного лучепреломления, что позволяет косвенно оценить эластичность растворов полимеров.

В докладе С. Я. Френкеля «Термокинетика структурных переходов в полимерах» были развиты выдвинутые ранее представления о влиянии кинетических факторов на термодинамику и морфологию структурных превращений. В духе представлений В. А. Каргина полимеризация рассматривается как фазовый переход, непосредственно связанный с фундаментальными изменениями трансляционной симметрии и симметрии отражений. Принципы термокинетики иллюстрируются на примере сложных взаимосвязей кристаллических модификаций «обычной» и аморфной полимерной серии. Такая система может характеризоваться двумя параметрами порядка — обычным  $\eta_c$  «кристаллическим» и «молекулярным»  $\eta_m$ , пропорциональным степени полимеризации. В равновесии  $\eta_c = \max$  при  $\eta_m = \min$  и обратно. При переохлаждении происходит деполимеризация серии с переходом в устойчивую модификацию с  $\eta_c \approx 1$ .

Во второй части доклада рассмотрен вопрос о полимеризации мономера А в присутствии растворимого в нем полимера В. При малой скорости полимеризации система распадается на макроскопические фазы; при большой — получается термодинамически нестабильная, но кинетически устойчивая смесь макромолекул. При промежуточных скоростях процесса можно, в принципе, регулировать структуру коллоидных микрофаз.

Таким образом, было выявлено основное положение термокинетики — скорость процесса влияет на конечное состояние, включая морфологию системы. Это положение может быть использовано для регулирования структурно-механических свойств реальных материалов, например, при получении ударопрочных пластиков.

Доклад Н. А. Платэ «Структура растворов гребнеобразных полимеров» был посвящен циклу работ, проведенных автором совместно с В. П. Шибаевым, по синтезу и свойствам гребнеобразных полимеров на основе поликарбонатов и полиметакарбонатов с длиннопепочечными алифатическими разветвлениями. Показано, что такие системы обладают высоким структурообразующим эффектом в отношении низкомолекулярных растворителей, они образуют термообратимые гели с жидкокристаллической структурой. Обнаружено и доказано наличие структурной организации растворителя в присутствии ничтожно малых концентраций гребнеобразных полимеров.

Доклад В. А. Берестнева «Структурно-механические исследования процесса разрушения полимерных волокон» посвящен анализу проведенных в последнее время работ по изучению изменений структуры волокнистых полимерных материалов. Показано, как на основании подобных исследований можно разработать методы неразрушающего контроля механических свойств конструкционных текстильных материалов, а также предложить приемы оценки важнейших для инженерной практики характеристик.

Поскольку полимерные волокна являются материалами со значительной удельной поверхностью, т. е. в их разрушении большую роль играют различные краевые эффекты, при выяснении деталей их разрушения превалирующее внимание должно обращаться на изменения морфологии. Для оценки особенностей неоднородного напряженного состояния внутри волокон разработаны специальные методы микроэксперимента. Подробно исследовалось возникновение и развитие разнообразных дефектов в волокнах под влиянием механических воздействий. Данна классификация макродефектов волокон разного полимерного состава.

Изучено разрушение нитей, состоящих из многих филаментов. В нитях разного полимерного состава под влиянием механических воздействий развиваются различные дефекты, но характер кинетики дефектообразования во всех случаях одинаков. Отчетливо прослеживается двойкий механизм разрушения. Развитие части дефектов постепенно замедляется, другая же часть поврежденностей развивается как бы автокатализически. Это явление определяется морфологическими особенностями «конструкции» материала, что проявляется в сложности напряженного состояния в ориентированном полимерном материале с развитой поверхностью.

Полученные данные по дефектообразованию и количественной экспериментальной оценке этого процесса позволили, во-первых, предложить феноменологическую модель изменения прочности нитей в процессе их утомления, и, во-вторых, разработать акустический метод неразрушающего контроля прочности нитей. Оба этих методических подхода были использованы для составления методологии инженерной оценки указанных характеристик материалов. Экспериментальная проверка правильности методологии осуществлена на примере полиамидных вискозных и полизэфирных нитей, утомленных на четырех приборах (с различными принципами и условиями воздействия) и в эксплуатации.

В докладе А. Б. Зезина «Взаимодействие полипептидов с ионогенными поверх-

ностноактивными веществами» приводятся данные по исследованию природы связывания дифильных ионов поверхностьюактивных веществ (детергентов) с различными синтетическими полипептидами — полиэлектролитами в водных растворах. Методом потенциометрического титрования показано, что поверхностьюактивные вещества (ПАВ) связываются полипептидами электростатически, причем константа связывания высока и растет с увеличением степени связывания. Это однозначно свидетельствует о кооперативности процесса взаимодействия ПАВ полиэлектролитами. Образование электростатического комплекса ПАВ — полипептид сопровождается изменением конформации макромолекул, исследование которой проводилось методом дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма в ультрафиолетовой области спектра. Показано, что гидрофобное взаимодействие углеводородных радикалов ионов ПАВ, электростатически связанного с полипептидом, стабилизирует конформацию клубка для поли-L-глутаминовой кислоты,  $\alpha$ -спирали для поли-L-орнитина и  $\beta$ -структуры для поли-L-лизина (ПЛ). Исследованы механизмы конформационных переходов типа клубок —  $\alpha$ -спираль, клубок —  $\beta$ -структура и  $\alpha$ -спираль —  $\beta$ -структура, проходящие при изменении pH раствора или концентрации ПАВ. Для ПЛ обнаружены конформационные переходы клубок —  $\beta$ -структура и  $\alpha$ -спираль —  $\beta$ -структура, проходящие одновременно, а также одновременно протекающие переходы клубок —  $\alpha$ -спираль и клубок —  $\beta$ -форма. При определенных условиях в цепи модельного гомополипептида — ПЛ, как и в белках, одновременно реализуются конформации клубка,  $\alpha$ -спирали и  $\beta$ -формы, стабилизированные третичной структурой макромолекулы. Полученные данные моделируют взаимодействие белков с дифильными ионами при денатурации белка детергентами и белок-липидные взаимодействия в биомембранных, свидетельствуя о важности электростатических взаимодействий в подобных процессах.

В докладе Д. А. Топчиева «Особенности радикальной полимеризации ионогенных мономеров» были рассмотрены такие реакции. Факторы, ответственные за наблюдавшиеся особенности, разделены на две группы. К первой группе отнесены факторы, влияющие на состояние радикалов роста при полимеризации. Результаты изучения полимеризации целого ряда ионогенных мономеров позволяют сделать вывод об общем характере действия механизма ионных пар в актах роста цепей при полимеризации ионогенных мономеров в водных растворах. Показана важная роль конформационного состояния макрорадикалов в кинетике полимеризации ионогенных мономеров. Электростатические взаимодействия ионизованных макрорадикалов поликислот и катионов в актах роста цепи при полимеризации акрилат- и метакрилат-анионов в водных растворах могут значительно влиять на стереохимию радикального присоединения, т. е. на изомерный состав образующихся макромолекул. В отдельных случаях удается получать практически стереорегулярные полимеры.

Факторы второй группы связаны с комплексообразованием с участием мономеров. Показано, что на эффективную реакционноспособность ионогенного мономера при полимеризации влияет его способность к внутренней (например, димеризация) и смешанной (с молекулами растворителя) ассоциации, а также способность образовывать комплексы с специально вводимым комплексообразователем. При этом важно, что способ образования, строение и состав, а следовательно, и реакционноспособность конкретного мономерного комплекса определяется природой растворителя.

Из рассмотренного с очевидностью следует, что явления, наблюдавшиеся при полимеризации ионогенных мономеров, не могут быть объяснены на основе классических представлений о радикальной реакционноспособности. Многообразие возможных влияний свидетельствует о том, что подобные эффекты трудно описать в рамках какой-либо единой схемы. Поэтому необходимо конкретное рассмотрение каждой выбранной группы систем.

В докладе В. Б. Гузева «Термодинамика высокоэластической деформации наполненных полимеров» показано, что при растяжении пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) уменьшается как энтропия, так и внутренняя энергия системы. Введение малых количеств наполнителей (аэросил, каолин) приводит к возрастанию эффекта падения энтропии и внутренней энергии, что обусловлено разупорядочением исходной структуры ПВХ. Дальнейшее наполнение создает новую упорядоченную структуру ПВХ, образующего поверхностные слои вокруг частиц наполнителя. При больших наполнениях деформация образца вызывает деформацию поверхностных слоев полимера, в то время как при малых концентрациях наполнителя деформация образца определяется деформацией сплошной полимерной матрицы. Найдено, что переход от растяжения матрицы к растяжению поверхностных полимерных слоев вызывает изменение термодинамического характера деформации, а именно, деформация упорядоченного полимера в поверхностных слоях протекает с увеличением энтропии и внутренней энергии. Показано влияние активности наполнителя и его способности к цепеобразованию (аэросил) на термодинамику деформации. Неактивный грубодисперсный наполнитель (кварцевая мука) практически не изменяет термодинамику деформации ПВХ.

П. В. Козлов