

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XV

СОЕДИНЕНИЯ

1973

№ 11

ХРОНИКА

УДК 002,704.31

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

23—24 января 1973 г. на химическом факультете Московского государственного университета были проведены очередные Каргинские чтения, учрежденные в память выдающегося ученого нашей страны — академика Валентина Алексеевича Каргина.

Открывая эти чтения, акад. К. А. Андрианов остановился на некоторых сторонах научной деятельности В. А. Каргина — ученого исключительно широкого профиля как в области самой полимерной науки по всем ее разделам, так и в других областях знания. Поэтому программу данных Каргинских чтений, как и предыдущих, составил довольно широкий круг проблем физики, физико-химии и химии высокомолекулярных соединений. Далее акад. К. А. Андрианов охарактеризовал суть и значение Каргинских чтений, как особого вида обобщения широких кругов специалистов в области полимеров, позволяющего дать представление о развитии отечественной науки по полимерам в целом, и пожелал многочисленным слушателям чтений обогатить свои знания новыми данными, являющимися содержанием лекционной программы Каргинских чтений.

Каргинские чтения привлекли большой круг слушателей — научных и инженерно-технических работников, работающих в области высокомолекулярных соединений, а также в области изготовления и эксплуатации материалов и изделий на их основе, аспирантов и студентов, обучающихся в этих же областях науки и техники. На четырех заседаниях в течение двух дней было прочитано 12 лекций по различным разделам учения о полимерах. Программой первого дня чтений явились 6 докладов в различных областях физики и физико-химии полимеров. Как и на Каргинских чтениях в 1972 году, первый доклад, прочитанный Г. Л. Слонимским по развитию исследований механических свойств полимеров в работах В. А. Каргина и его школы, носил мемориальный характер, в котором был дан анализ значений работ В. А. Каргина и его школы в развитии учения о механических свойствах полимеров.

Была подчеркнута характерная черта В. А. Каргина, состоявшая в целеустремленной деятельности по созданию единой науки о полимерах путем органического слияния в одно неразрывное целое ранее мало связанных или совсем не связанных разделов науки, методов и объектов исследования.

Одновременно В. А. Каргин проводил четкое размежевание науки о полимерах с другими областями знания, в первую очередь, с коллоидной химией классического направления, а также с объектами принципиально иного типа, например, с металлами. В. А. Каргин не успел завершить свой общий замысел, состоявший в том, чтобы после создания новой области науки — физико-химии полимеров, основным хребтом которой он считал учение о механических свойствах, перейти от размежевания к объединению, т. е. перейти от разработки специфики полимерных тел к определению их места в ряду других типов тел и взаимосвязей с ними. Г. Л. Слонимский сообщил, что В. А. Каргин предполагал вновь вернуться к коллоидно-химическим подходам на новой основе, созданной развитием физико-химии полимеров.

В трудах по механике полимеров, составляющих важнейшую часть научных исследований В. А. Каргина в области высокомолекулярных соединений, особенно ярко проявилась другая его характерная черта — органическое единство теоретических исследований и практических их приложений.

Возникновение интереса В. А. Каргина к механическим свойствам полимеров и к свойствам их растворов было вызвано необходимостью улучшения качества искусственного волокна и пленочных материалов, что требовало развития теории процессов структурообразования в растворах полимеров и теории связи структуры с механическими свойствами полимерных волокон и пленок. В дальнейшем эти исследования распространились на каучуки и резины, а также пластмассы. Исследования В. А. Каргина и его сотрудников в области механических релаксационных и ориентационных процессов в полимерах, обнаружение закономерностей обратимой и необратимой деформаций эластомеров, развитие учения о трех физических состояниях аморфных полимеров, создание широко известного термомеханического метода, изучение зако-

номерностей пластификации, открытие химического течения полимеров и разработка ряда других аспектов механохимии, развитие представлений о строении и свойствах студней, выяснение особенностей механических свойств кристаллических полимеров, предсказание и обнаружение надмолекулярной структуры в аморфных полимерах, а также ее роли в формировании механических свойств, разработка путей физической модификации полимерных тел и многое другое навсегда вошли в науку о полимерах и оказывают по сей день огромное влияние на технический прогресс в области синтеза полимеров и их переработки в изделия.

Докладчик отметил, что наряду с этим В. А. Каргин был инициатором создания и развития ряда институтов и лабораторий, ставших теперь крупными научными центрами в области механики полимеров. Роль В. А. Каргина в развитии инженерной механики полимеров в нашей стране очень велика.

В конце доклада были рассмотрены современные задачи развития структурной и инженерной механики полимеров, естественно вытекающие из фундаментальных работ В. А. Каргина и его школы в свете общих тенденций развития народного хозяйства СССР.

Доклад чл.-корр. АН СССР В. А. Кабанова от своего имени и С. А. Аржакова и Н. Ф. Бакеева был посвящен надмолекулярной структуре и механическим свойствам аморфных полимеров. Известно, что основополагающие экспериментальные данные и теоретические предпосылки привели В. А. Каргина к утверждению новых представлений о структуре полимеров в аморфном состоянии, о надмолекулярной организации аморфных полимерных тел, характеризующейся их структурной гетерогенностью. В середине 50-х годов текущего столетия В. А. Каргиным, А. И. Китайгородским и Г. С. Слонимским была сформулирована пачечная теория структуры аморфных полимеров, позволившая качественно объяснить целый комплекс структурных, физических и механических свойств аморфных полимеров, которые было невозможно понять без привлечения представлений о наличии в них даже в неориентированном состоянии достаточно протяженных областей упорядоченности. Докладчик показал на ряде конкретных примеров плодотворное использование пачечной теории, отметив, однако, и некоторые ее недостатки, не позволяющие в достаточно однозначной форме объяснить в первую очередь явление высокозластичности и вязкого течения полимеров. Развитию пачечной теории явилась предполагаемая в данном докладе модель доменно-фибриллярной структуры аморфных полимеров. Используя пачечную теорию В. А. Каргина, А. И. Китайгородского и Г. С. Слонимского, а также представления Клемента и Гейла и, главным образом, Иеха о складчатой конформации полимерных цепей в первичных надмолекулярных образованиях (пачках, микрофибриллах) новая доменно-фибриллярная модель структуры аморфных полимеров существенно развивает пачечные представления В. А. Каргина и устраняет отмеченные выше недостатки пачечной теории. Докладчик подробно излагает существо новой модели и интерпретирует некоторые механические свойства аморфных полимеров в рамках предлагаемой модели. Модель, как отметил в заключение докладчик, может оказаться полезной для рассмотрения генезиса надмолекулярных структур в процессе синтеза и переработки реальных полимеров и для дальнейшего развития научных принципов структурной модификации полимерных систем.

В докладе С. Б. Айбиндера было рассмотрено влияние гидростатического давления на физико-механические свойства полимерных материалов. Прочность и монолитность полимерных материалов определяется сравнительно слабыми межмолекулярными силами. Это ведет к тому, что модули объемного сжатия этих материалов малы, а температуры плавления, разложения, стеклования низки. В результате обычные рабочие температуры полимеров являются высокими температурами, при которых у всех твердых тел имеют место достаточно отчетливые временные эффекты.

Исследования зависимости модуля объемного сжатия от величины гидростатического давления показали, что до определенного давления имеет место линейная зависимость $K(\sigma_{cp})$, причем при $\sigma_{cp} \sim 2000 \text{ кГ/см}^2$ величина K увеличивается в 1,5–2 раза, одновременно растет и коэффициент Пуассона, поэтому величина продольного модуля упругости растет несколько медленнее модуля объемного сжатия и еще медленнее растет модуль сдвига. Аналитически эти зависимости могут быть достаточно хорошо описаны уравнением Тейта, из которого может быть получено известное уравнение Мурнагана. С ростом давления растут температуры стеклования и кристаллизации. Величина этого роста может быть вычислена при помощи второго уравнения Эренфеста и уравнения Клайперона – Клаузуса. Исследование зависимостей вязкоупругих функций (модулей ползучести, релаксации и т. д.) от давления показали, что времена релаксации зависят от σ_{cp} в соответствии с формулами Френкеля. Для определения констант может быть использован метод сдвигов (так называемый принцип суперпозиций).

Величина предела текучести пластических масс растет с ростом σ_{cp} . Этот рост может быть описан при помощи формул Френкеля – Эйринга вдали от точек перехода (стеклования, кристаллизации).

При хрупком разрушении величина истинного разрушающего напряжения не зависит от σ_{cp} , что обусловлено особенностями этого процесса разрушения. В отличие от металлов у полимерных материалов величина предельной деформации слабо зависит от σ_{cp} , а в ряде случаев (фторопласт, поливинилхлорид) даже уменьшается

с ростом давления, что, видимо, связано с уменьшением подвижности сегментов. Однако при этом с ростом давления резко уменьшается число трещин, которые возникают при вынужденной высокоэластической деформации (примерно на два порядка), значительно меньше в этом случае падает и плотность. По-видимому, это открывает возможности для создания высокопрочных материалов. Величина гидростатического давления также весьма существенно влияет на длительную прочность полимерных материалов, причем это влияние велико даже при сравнительно малых значениях σ_{cr} . Соответствующие расчеты могут быть проведены по модифицированной формуле Журкова.

Так как у изотропных твердых тел величина коэффициента объемного расширения обратно пропорциональна модулю объемного сжатия, то соответственно с ростом K уменьшается d_v , а произведение $d_v \cdot K \sim \text{const}$. Величина теплоемкости падает с ростом давления, причем особенно существенно в зонах температур перехода (в 2–3 раза). Таким образом, влияние σ_{cr} существенно на все механические и теплофизические характеристики. Различного рода расчетные методы (деформативности, прочности, тепловых процессов) должны строиться с учетом этого влияния, что в ряде случаев не намного усложнит расчетные формулы.

Доклад Г. В. Виноградова был посвящен вязкоупругим свойствам растворов линейных полимеров во всем диапазоне составов, а доклад В. Е. Гуля – влиянию магнитных и механических полей на формирование надмолекулярной структуры в наполненных полимерах.

В докладе В. Е. Гуля было обращено внимание на то, что для поля механических сил, возникающих в изделиях из полимерных материалов при их эксплуатации, характерно неоднородное распределение механических напряжений. Увеличивая прочность за счет ориентации в процессе формирования соответствующих надмолекулярных структур, возможно усиление полимерного материала в одних направлениях за счет его ослабления в других. В связи с изложенным возникает необходимость усиления материала в направлениях возникновения наибольших механических напряжений.

Направленное усиление кристаллизующихся полимеров осуществлено впервые В. Е. Гулем с сотрудниками путем использования в качестве кристаллообразователей ферромагнитного наполнителя, частицы которого ориентируются вдоль силовых линий магнитного поля в расплаве полимера.

Предложенный метод дает возможность усиления полимерного материала в наиболее опасных при его эксплуатации направлениях. Это существенно с точки зрения сформулированного докладчиком принципа: усиливая материал в одном направлении, мы его ослабляем в другом. Поэтому целесообразно реализовать максимально ресурсы материала в наиболее опасных направлениях.

Доклад В. Е. Эскина относился к вопросам молекулярной упаковки вблизи полимерной матрицы и взаимодействию полимер – растворитель.

Вопросы упаковки молекул растворителя вблизи полимерной матрицы имеют прямое отношение к проблемам реакции в цепях и матричного синтеза; они важны также в трактовке многих других явлений. Плотность молекулярной упаковки растворителя вблизи полимерной матрицы отражает величина парциального удельного объема полимера. Хотя в экспериментальных данных по парциальному удельному объему полимеров нет недостатка, относящиеся сюда вопросы не изучали систематически, и литературные данные крайне противоречивы.

Изучая парциальный удельный объем полимера в зависимости от термодинамических качеств растворителя, его энергии когезии, строения молекул, их полярности, можно сделать выводы о влиянии перечисленных факторов на молекулярную упаковку. На плотность молекулярной упаковки оказывает также непосредственное влияние число молекул растворителя, сорбируемых полимерной матрицей. Это число для различных растворителей может быть измерено экспериментально с помощью метода светорассеяния. В докладе были приведены результаты изучения плотности молекулярной упаковки для растворов полизобутилена, полистирола и полидиметилсиликсана.

Программой второго дня чтений явились 6 докладов в различных областях химии высокомолекулярных соединений.

Доклад чл.-корр. АН СССР М. М. Котона был посвящен процессам образования циклов в полиреакциях. В настоящее время известно большое число полимеров, содержащих в основной цепи циклические звенья самой различной химической природы, которые находят разнообразное практическое применение. Химической модификации полимеров В. А. Каргин придавал важное значение, в частности, путем введения в основную цепь циклов для придания им новых свойств. Для этих целей довольно широко применяются реакции образования циклов в цепях макромолекул, содержащих различные функциональные группы, так называемые реакции внутримолекулярной циклизации, особенно успешно используемые в промышленности синтетических волокон. Так, например, большой интерес представляют такого рода превращения, осуществляемые в ряду акрил(метакрил)амидов и их производных, объединенные общим термином «имидирование», приводящих к образованию имидсодержащих полимеров и сополимеров для получения теплостойких прочных пластмасс и пенопластов. Широко известны реакции циклической полимеризации (циклогополи-

меризации) несопряженных диенов и их производных, а также диенов, приводящих к получению полимеров, содержащих в основной цепи 4,5,6 и 8-членные циклы с интересными свойствами. С применением этой реакции получено большое число циклизованных полимеров, содержащих в циклах атомы кремния, олова и фосфора. Отдельную главу в получении полимеров с циклами в цепи представляют исследования по получению карбоцепных полимеров, содержащих различные сложные циклы, в том числе адамантана и триптицина. За последние годы появились интересные работы по получению широкого круга полифениленов, поликсилиленов и их производных, а также полимеров, содержащих индановые циклы.

Большое внимание исследователей привлекают полигетероарилены, содержащие в основной цепи циклы с атомами кислорода, азота и серы. Устойчивый интерес в течение последних лет проявляется к получению различных «лестничных» полимеров с полной и неполной циклической структурой. Среди новых работ в этом направлении следует отметить получение ряда спирополимеров, а также создание макроциклических полимеров сложного строения на основе нитрилов ароматических тетракарбоновых кислот и ароматических диаминов. Среди новых реакций образования полициклов необходимо отметить реакции присоединения различных карбенов к полидиенам с образованием полимеров, содержащих устойчивый трехчленный цикл.

Несомненный интерес представляет изучение реакции циклоприсоединения «дibenзинов» к непредельным бифункциональным соединениям (например, дициклопентадиен), приводящим к блок-лестничным полимерам, которые в ряде случаев могут оказаться очень термостойкими.

Н. А. Платэ в докладе от своего имени и А. Д. Литмановича остановился на современных проблемах теоретического и экспериментального исследования кинетики и механизма полимераналогичных реакций. Разработанные в последние годы количественные методы описания распределения звеньев в цепи сополимеров и теоретические способы оценки композиционного распределения продуктов полимераналогичных реакций позволяют составить достаточно полную картину о влиянии соседних групп в цепи на реакции с участием макромолекул. Докладчик привел многочисленные примеры предсказания поведения макромолекулярных реагентов в химических процессах, связанных с изменением состава цепи, и сопоставил соответствующие расчеты с экспериментальными результатами по изучению кинетики гидролиза различных полимеракрилатов, хлорирования полиэтилена и кватернизации поливинилипирюдина.

Представленный в докладе материал свидетельствует о плодотворности развиваемого подхода как основы для анализа реакционной способности макромолекул с учетом полимерной природы реагентов.

Б. А. Кренцель посвятил свой доклад особенностям процессов развития полимерных цепей в условиях возникновения надмолекулярных образований, в котором были рассмотрены кинетические и структурные особенности полимеризационных процессов, сопровождающихся возникновением надмолекулярных структур в клубках и агрегатах растущих цепей.

В докладе чл.-корр. АН СССР В. В. Коршака были рассмотрены основные особенности нового метода синтеза полимеров с циклами в цепи. Полициклотримеризация является новым общим методом синтеза полимеров, содержащих карбо- или гетероциклы в цепи. Исходные мономеры, применяемые в реакции полициклотримеризации, должны содержать кратные связи, которые активизируются под влиянием различных катализаторов. К числу мономеров, способных превращаться в полимеры этим способом, относятся соединения, содержащие две ацетиленовые тройные связи (бис-ацетилены), две нитрильные группы (динитрилы), две оксинитрильные группы (дицианаты), две изоцианатные группы (дизоцианаты). Полициклотримеризация протекает как ионный процесс в присутствии катализаторов – кислот, оснований, солей металлов и различных координационных соединений. Рост полимерной цепи происходит в таких реакциях путем образования циклической группировки.

Совместная полимеризация мономеров, содержащих две активные группы, с мономерами, содержащими одну активную группу, позволяет регулировать разветвленность получаемого полимера и таким образом получать полимеры с желаемым комплексом свойств.

Полимеры, получаемые путем полициклотримеризации, как, например, полифениlenы, полигидразины и др. имеют жесткие макромолекулы и отличаются высокой термостойкостью.

В докладе Г. Л. Берестневой были изложены закономерности твердофазной полициклоконденсации, являющейся завершающей стадией наиболее общего метода получения термостойких полимеров циклического, лестничного, блок-лестничного и других полимеров подобных типов химического строения. Вначале в докладе были рассмотрены две стадии процессов твердофазной полициклоконденсации (предварительная, обеспечивающая достижение максимальных молекулярных весов, и основная, обеспечивающая полноту превращения линейного полимера в полигетероциклическое высокомолекулярное соединение), затем были подробно охарактеризованы закономерности протекания собственно реакции полициклоконденсации, как структурно-чувствительного процесса.

Наконец, в докладе Н. А. Словохотовой были рассмотрены вопросы выяснения механизма радиационно-химических процессов в полимерах. Изучение ИК-спектров облученных полимеров различного типа с помощью специально созданной оригинальной методики показало, что уже во время облучения при 80–100° К в исследованных полимерах происходят следующие структурные превращения: возникают как внутренние, так и концевые двойные связи за счет отщепления низкомолекулярных продуктов; полимерные цепи, содержащие разветвления, распадаются на нейтральные молекулярные осколки; образуются циклические структуры путем внутримолекулярного спшивания; возникают аллильные и полиенильные свободные радикалы, сопряженные диены и полиены. Высказано предположение, что часть процессов, приводящих к наблюдаемым структурным превращениям в исследованных полимерах, протекает по ионно-молекулярному механизму или при дезактивации возбужденных состояний. Прямые доказательства ионно-молекулярного механизма получены для процесса радиационного декарбоксилирования полизтилентерефталата. Получены данные, свидетельствующие о важности процессов миграции энергии или заряда по цепи и матрице полимера при радиационно-химических превращениях. Во время разогревания облученных при низких температурах полимеров в них протекают различные конкурирующие пост-радиационные процессы. Преобладание того или иного из первичных или вторичных радиационно-химических процессов зависит от его фазового состояния, морфологических особенностей полимерного кристалла. Процессам, связанным с миграцией энергии или заряда, а также радикального центра по цепи и матрице полимера, благоприятствует регулярное строение молекулы полимера, его кристаллическое состояние. В протекании указанных миграционных процессов проявляется специфичность поведения вещества в высокомолекулярном состоянии при действии на него ионизирующих излучений.

П. В. Козлов