

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1975

Том (A) XVII

№ 12

ХРОНИКА

УДК 002.704.31

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

Уже пятый раз с момента их организации (1971 г.) на химическом факультете Московского государственного университета 23 января 1975 г. состоялись очередные Каргинские чтения. Постепенно этот особый вид общения широких кругов специалистов в области полимеров становится традицией отечественной науки о полимерах, выражая уважение к памяти выдающегося ученого нашей страны — академика В. А. Каргина.

Пятые очередные Каргинские чтения открыл председатель утреннего заседания член-корр. АН СССР В. А. Кабанов, который познакомил слушателей с тематической направленностью данных чтений и осветил некоторые аспекты научного творчества В. А. Каргина.

Как и на всех предыдущих чтениях первый доклад, прочитанный А. Б. Зезимом, носил мемориальный характер и явился кратким обзором работ В. А. Каргина в области полимерных электролитов. В. А. Каргин на протяжении всей своей научной деятельности в области полимеров придавал большое значение исследованию полимерных электролитов. Интерес В. А. Каргина к полиэлектролитам был обусловлен, как отметил докладчик, тем, что такие полимеры весьма чувствительны к изменениям окружающей среды, приводящим к возникновению разнообразных форм структурных образований в них. По существу на основе экспериментальных данных по морфологии структур полимерных электролитов в растворе были сформулированы В. А. Каргиным фундаментальные представления о структуре аморфных полимеров и типах первичных надмолекулярных образований в них. Докладчик подробно излагает этот цикл работ В. А. Каргина как в области структурообразования нерегулярных, так и регулярных полиэлектролитов и связи этих процессов с подобными явлениями в биологических системах. К этому циклу работ относятся также исследования В. А. Каргина по структуре полиэлектролитных комплексов, как моделей сложных биологических систем, а также по полимеризации ионогенных мономеров на полиэлектролитных матрицах, развитие которых было начато под непосредственным руководством В. А. Каргина.

Далее докладчик остановился на исследованиях В. А. Каргина по моделированию принципов функционирования биологических систем, приведших, в частности, к созданию макромолекулярных катализаторов, принцип действия которых аналогичен принципу действия ферментов.

Докладчик изложил также содержание работ В. А. Каргина по созданию ионобменных полимеров и макромолекулярных комплексов, по изучению процессов стабилизации суспензий и почв с помощью полимерных электролитов, по изучению свойств и структуры некоторых белков и в первую очередь желатины и, наконец, ряд работ по применению полиэлектролитов в медицинских целях.

В заключение докладчик кратко изложил соображения В. А. Каргина о путях развития учения о полимерных электролитах, о стратегии научного поиска в этой области, сравнительно с областью обычных полимеров, крупнотоннажное производство которых достигает в настоящее время в мире больших размеров.

На утреннем заседании Каргинских чтений было заслушано еще три доклада в области синтеза полимеров, их структуры и механических свойств. Первый из этих докладов был прочитан проф. А. Н. Прядниковым о синтезе полигетероариленов методом изомеризационной циклизации.

В докладе сделан обзор работ, выполненных главным образом в лаборатории докладчика в области изомеризационного метода синтеза термостойких полимеров. Рассмотрены пути синтеза новых мономеров — ароматических бис-(*o*-аминонитрилов) и бис-(*o*-хлорформилнитрилов) — и полигетероариленов на их основе, образующихся без выделения летучих продуктов на стадии циклизации. Приведены строение и свойства ряда новых полимеров, полученных методом изомеризационной циклизации: полиминоимидов, полихиназолонов, полиминохиназолонов, полихиназолидонов, полидиминохиназолинпреролонов и др. Особое внимание уделено синтезу термостойких полимеров, протекающему без выделения летучих продуктов как на стадии образования форполимеров, так и на стадии их циклизации.

Показаны преимущества изомеризационного метода синтеза термостойких полимеров по сравнению с известными двухстадийными методами.

Затем акад. АН УзССР Х. У. Усманов прочитал доклад об успехах в области структурных исследований целлюлозы и ее производных.

Докладчик подчеркнул, что результаты исследований надмолекулярной структуры целлюлозы и ее производных, которые были проведены в течение ряда лет в Узбекистане, убедительно доказывают всю плодотворность концепций В. А. Каргина о структурной обусловленности свойств полимеров.

Для целлюлозы, являющейся жесткоцепным полимером с достаточно регулярным строением цепи и интенсивным межмолекулярным взаимодействием, характерна тенденция к образованию различных форм молекулярного упорядочения как в процессе биосинтеза, так и при осаждении из растворов.

В результате биосинтеза образуются первичные элементы надмолекулярной организации — микрофибриллы, поперечные размеры которых составляют 60–80 Å. Для микрофибрил характерна агрегация с образованием тонких субслоев или ламелей, формирующих основную массу ориентированных целлюлозных волокон — вторичную стенку. Подобная структура в сочетании с большим молекулярным весом обеспечивает высокую прочность и высокий модуль целлюлозных волокон при сохранении физико-механических показателей в мокром состоянии.

Основываясь на анализе литературных данных и собственных результатов электронно-микроскопических исследований, при создании моделей и схем, описывающих структуру целлюлозных волокон, автор предлагает исходить из следующих принципов: макромолекулы нативной целлюлозы, безусловно, обладают выпрямленной конформацией; для гидратцеллюлозных волокон не исключена возможность существования части цепей в складчатой конформации. Микрофибриллы обладают гетерогенной структурой со статистическим чередованием областей большего и меньшего порядка. Размеры этих областей могут существенно различаться в зависимости от типа целлюлозного препарата.

Формованием волокна в мягких условиях возможно реализовать высокую ориентационную вытяжку, которая приводит к структурной реорганизации фибрillлярных элементов, сопровождающейся заметным увеличением длины упорядоченных участков. Этот принцип лежит в основе процесса формирования новых типов гидратцеллюлозных волокон, например полинозных. Высокая ориентация микрофибрилл и параллельное расположение цепей в элементах структуры обеспечивают значительную прочность волокон, но снижают их разрывное удлинение и устойчивость к многократным деформациям. В то же время, меняя условия осаждения и ориентационной вытяжки, можно добиться создания структуры, которая во многом сходна со структурой высокопрочных природных волокон. Такая же корреляция между структурой и свойствами получена для спитой, цианэтилизированной, привитой и активированной целлюлозы.

Приведенные в докладе данные убедительно подтверждают глубокую взаимосвязь надмолекулярной структуры и свойств целлюлозных материалов и большие возможности электронно-микроскопических методов исследования полимеров, которые своим широким развитием в нашей стране в огромной степени обязаны В. А. Каргину, проявившему большой интерес и постоянное внимание к этой области науки о полимерах.

Наконец, на утреннем заседании Каргинских чтений был также прочитан доклад С. А. Аржаковым об особенностях структурно-механического поведения полимерных стекол.

Изучение восстановления образцов полимерных стекол, подвергнутых вынужденно-эластической деформации, показало, что в общем случае вынужденно-эластическая деформация распадается на две составляющих. Одна из них релаксирует при температурах ниже температуры стеклования, другая — в температурном интервале стеклования. Соотношение между низкотемпературной и высокотемпературной составляющими вынужденно-эластической деформации и последующей релаксации определяется общей величиной деформации и температурой деформирования. На этой основе объяснены некоторые особенности превращения порошкообразных полимеров в монолитный материал. Исходя из факта низкотемпературной релаксации, сделан вывод о структурной неоднородности полимерных стекол. Исследование деформации и релаксации спитых полимерных систем привело к выводу о статистической неоднородности сетки в изученных полимерных телах.

Межмолекулярные химические связи в ходе образования полимерного тела в основном локализуются внутри структурных элементов, мало влияющих на проявление вынужденной эластичности на ранних стадиях деформирования.

Проявление структурной неоднородности продемонстрировано также в опытах по всестороннему сжатию. Интересной особенностью этого вида деформации является то, что наблюдается последовательное вовлечение в процесс деформирования различных структурных элементов, обладающих разными модулями объемного сжатия.

Важным следствием структурной неоднородности аморфных полимеров является их механическое поведение в адсорбционно-активных средах. Отличие в поведе-

нии полимерных стекол на воздухе и в адсорбционно-активной среде объяснено тем обстоятельством, что новые поверхности раздела возникают по границам различных структурных элементов полимерного тела.

Основываясь на совокупности структурных и физико-механических данных, предложена модель надмолекулярной упаковки аморфных полимеров, основанная на представлениях о фибрillах, построенных из складчатых доменов, которые соединены между собой проходными цепями. Доменно-фибрillярная структура обнаружена на электронно-микроскопических снимках, снятых с тонких пленок полиметилметакрилата. Докладчик подробно изложил представления о такой модели и вытекающих из этой модели интерпретации свойств полимеров.

На вечернем заседании Каргинских чтений, проходившем под председательством члена-корр. АН СССР Н. А. Платэ, было заслушано три доклада. Доклад акад. Б. А. Долгоплоска был посвящен природе активных центров и микроструктуре цепи при ионно-координационной полимеризации диенов и циклоолефинов.

Как отметил докладчик, новые возможности для изучения природы активных центров и механизма стереорегулирования возникли при использовании индивидуальных металлоорганических соединений переходных металлов в качестве катализаторов полимеризации. На ряде примеров докладчик продемонстрировал эти возможности.

Кинетическое изучение процесса полимеризации позволяет с новых позиций подойти к рассмотрению вопроса о механизме стереорегулирования. Согласно новым представлениям, диен всегда выступает как бидентатный лиганд, координирующийся с металлом обеими двойными связями в *цис*-конформации, и входжение его в активный центр приводит к *цис*-звену. В активном центре *цис*-звено изомеризуется в *транс*-звено (*анти-сим*-изомеризация). Соотношение между *цис*- и *транс*-звеньями определяется соотношением скоростей роста цепи и изомеризации активного центра. Все, что приводит к уменьшению скорости роста и увеличению продолжительности «жизни» концевого звена, сопровождается увеличением доли *транс*-звеньев. К этому, например, приводят уменьшение концентрации мономера, электронодонорные сольватирующие добавки и проч.

Докладчик иллюстрирует изложенные выводы конкретными примерами. Рассмотрен также вопрос о механизме формирования 1,2(3,4)-звеньев. Наконец, докладчик останавливается на проведенных в его лаборатории исследованиях, которые показали на примере различных циклоолефинов, что уже в начальной стадии полимеризации образуются очень высокомолекулярные полимеры. Отсюда следует, что реакция протекает по цепному механизму. Образование в некоторых случаях из этилена циклопропана и метициклопропана в свое время послужило основанием для предположения о карбеновой природе активных центров.

Благоприятствующим фактором для образования карбенов является их стабилизация на переходных металлах. Понижение реакционности карбенов в комплексно-связанном состоянии приводит к повышению их селективности действия и к возможности использования в цепных процессах.

Проведенные исследования показали, что в разбавленных растворах указанные катализаторы при комнатной температуре приводят к цепному процессу циклодеструкции линейного полибутadiена и к образованию набора циклических олигомерных молекул, сохраняющих исходную ненасыщенность. Этим иллюстрируется обратимый характер процесса.

Затем доклад о путях создания макромолекул жесткочепных полимеров был прочитан членом-корр. АН СССР М. М. Котоном. В настоящее время, как отметил докладчик, накоплен большой экспериментальный материал в области синтеза, изучения структуры и свойств жесткочепных полимеров, показывающий, что кроме влияния химического строения, существенное значение имеют молекулярная и надмолекулярная структура макромолекул. Докладчиком на примере полимеров с циклами в цепи рассмотрены закономерности, влияющие на жесткость цепи, способность к размягчению и кристаллизации и термическую стабильность макромолекул. Особое внимание обращено на особенности строения ароматических и гетероциклических звеньев, регулярность их расположения по цепи, наличия боковых групп в циклах, «шарнирных» атомов и модификаторов. Приведены некоторые теоретические и экспериментальные данные о внутреннем вращении около шарнира — О— в модельном соединении дифенилоксида и различных ароматических полилимидах. На примере лестничных и блок-лестничных полимеров показана перспективность двухцепных полимеров и необходимость развития исследований по созданию трехцепных полимеров, способных обеспечить высокую термостойкость полимеров.

Наконец, на вечернем заседании Каргинских чтений был также прочитан доклад Л. Б. Строгановым по применению ЭВМ для анализа микроструктуры макромолекул методом ЯМР высокого разрешения.

В докладе разобрана общая схема проведения ЯМР спектроскопического исследования микроструктуры полимерной цепи. Серьезной трудностью на пути таких исследований является большая ширина спектральных линий, приводящая к плохому разрешению в спектрах ЯМР полимеров.

Для преодоления этой трудности использовано моделирование экспериментальной формы линии плохо разрешенного спектра на ЭВМ и поиск наилучших параметров модели. Метод реализован в двух вариантах: 1) поисковая система программ для больших машин, 2) диалоговая методика для малых ЭВМ, использующая программируемый видеоэкран-дисплей для анализа меры близости экспериментального и модельного спектров.

Разработанные методики применены при исследовании микроблочности сополимеров MMA со стиролом и микроструктуры продуктов частичного гидролиза синдиотактического ПММА. В первом случае машинный анализ формы линии фенильных протонов позволил получить информацию о микроблочности независимо от стереоизомерного строения цепи; во втором – количественно оценить величину эффекта соседа при гидролизе по данным о полной триадной микроструктуре.

Далее была подчеркнута перспективность использования системы человек – ЭВМ с обменом информацией по видеоканалу. В качестве примера была рассмотрена визуализация движения макромолекул в растворе в рамках поворотно-изомерной решеточной модели на плоской квадратной решетке, реализованная на мини-ЭВМ.

П. В. Козлов