

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

ХРОНИКА

УДК 541.64:006.3

XIV ПРАЖСКИЙ МИКРОСИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛАМ ИЮПАК

СШИВАНИЕ И СЕТКИ

26—29 августа 1974 г. в Праге состоялся организованный ИЮПАК и Чехословацкой Академией наук 14-ый микросимпозиум по макромолекулам, посвященный проблемам формирования полимерных сетчатых структур и их свойствам. В работе Симпозиума приняло участие более 200 ученых из 21 страны, в том числе США, Англии, ФРГ, ЧССР и других стран. Основной задачей Симпозиума было рассмотрение состояния этой области полимерной химии, имеющей первостепенное значение для получения полимерных материалов и прежде всего для создания эластомеров с заданными свойствами.

На Симпозиуме было прочитано семь докладов ведущими специалистами разных стран по приглашению Оргкомитета и 70 сообщений.

Доклады были посвящены в основном теоретическим проблемам формирования спицовых полимеров и описанию их свойств на основе представлений о структуре полимерных сеток. В докладах четко выявились две основные тенденции в решении проблемы сетчатых полимеров: 1) кинетический подход к механизму формирования сеток, основанный на применении теории каскадных процессов и 2) термодинамический подход к расчету характеристик полимерных сеток, исходя из кинетической теории высокозластичности в условиях применения уравнения Муни — Ривлина.

Проблеме эластичности и термоэластичности спицовых полимеров и их теоретическому описанию были посвящены доклады и сообщения.

М. Гордон (Великобритания) в докладе «Структура и свойства молекулярных дрэв и сеток» остановился на трех парадоксах: 1) возможность совместить представления о «бесконтактной» молекуле с конечным объемом реакционного сосуда; 2) соответствие эксперимента с теорией, основанной на вероятности разветвления больше единицы, если соответствующие теории и молекулярные структуры не могут быть реально упакованы в трехмерном пространстве («Мальтузианский эффект упаковки») и 3) почему скорость образования циклов не смещает точку гелеобразования, как это следует из простой теории.

Все эти парадоксы разрешаются применением статистических представлений об эластически активных цепях сетки. При этом было выдвинуто положение о том, что термодинамически процесс гелеобразования может быть описан как переход четвертого (в некоторых случаях пятого) рода по классификации Эренфеста.

В докладе Т. Э. Липатовой (СССР) «Структурный подход к механизму формирования полимерных сеток» была рассмотрена роль межмолекулярных взаимодействий в механизме формирования сетчатых структур на примере двух крайних случаев: формирование сетки в условиях сильных межмолекулярных взаимодействий (сетчатые полипуретаны) и в условиях сильных межмолекулярных отталкиваний (формирование сетчатых олигоэфиракрилатов по механизму анионной полимеризации через «живые» полимеры). Различными методами было показано, что в первом случае образуются частицы микрогеля, тогда как во втором стадия образования микрогеля отсутствует.

М. Шен (США) рассмотрел эластичность и термоэластичность спицовых полимеров и показал, что энергетический вклад в эластичность каучука, определенный из термоэластических характеристик, может быть постоянным только в определенных случаях, когда функция энергии напряженного состояния является гауссовой, в то время как при использовании других функций напряженного состояния (например, Муни — Ривлина) величина такого энергетического вклада изменяется с изменением напряжения. Основным выводом из подобного рассмотрения является необходимость учета вклада межмолекулярных сил в эластичность спицового полимера.

Доклад Р. Уайли (США) был посвящен исследованию конкретных спищих систем — сополимеров стирола и дивинилбензола — с целью использования их в качестве высокоселективных сорбентов.

Б. Ейхингер (США) рассмотрел теорию эластичности без зацеплений на основе трех различных подходов к проблеме с точки зрения соотношения между напряжением и деформацией, с применением для описания системы конфигурационного интеграла для расчета потенциальной энергии сетки и с применением групповых усреднений, когда соотношение деформация — напряжение должно быть усреднено через усреднение свободной энергии, но не конфигурационного интеграла. В рамках этих представлений было дано выражение для уравнения состояния напряжение — деформация.

Г. Рехаге (ФРГ) в докладе «Механические и оптические исследования сеток, образуемых химическими и термообратимыми связями» рассмотрел роль физических связей в проявлении свойств полимерных сеток на примере стереокомплексов изо- и синдиотактического полиметилметакрилата в различных растворителях. При этом была показана важная роль ассоциатов макромолекул в формировании свойств сетки как в условиях стереокомплексов, так и для однородных цепей.

Весьма интересные данные были приведены в докладе П. Ремпа (Франция) о сетках заданной структуры. В своих работах Ремп стремится создать модель сетки, наиболее приближающейся к идеальной, и на этой сетке, определив меру ее идеальности, проверить теоретические положения, развитые для идеальных сеток. Был описан метод синтеза таких полимерных сеток из «живых» полимеров, имеющих достаточно узкое МВР, которые сшиваются определенным количеством полифункционального мономера. Таким образом, сразу образуется набухший в растворителе гель. Сопоставление результатов экспериментальных исследований геля различными физическими методами с теоретически вычисленными характеристиками показало хорошее соответствие, если в основу вычислений положить представления, что все цепи — «предпредтечники» становятся эластическими цепями при сшивании, т. е. связаны двумя концами с двумя различными узлами разветвления.

Среди коротких сообщений большинство было посвящено теоретическим проблемам формирования сеток. Рассматривались вопросы термодинамически наиболее вероятных сетчатых систем, число эластически эффективных цепей в спищих системах и другие термодинамические подходы к описанию структуры и свойств спищих полимеров. Были представлены работы, где точку геля рассчитывали при использовании теории случайной полимеризации (Д. Стенфорд, Англия). Представления статистической теории полифункциональной полимеризации были применены для получения корреляций между распределением фракций по весу и числу в соответствии с принципами теории каскадных процессов (П. Луби, ЧССР).

В ряде сообщений были приведены данные, касающиеся проверки применимости теоретических положений к реальным системам. Так, Х. Эшвей (ФРГ) на примере «живых» анионных блок-сополимеров стирола и дивинилбензола показал возможности создания сетчатых полимеров с определенными видами негомогенности сетки. Конкурентные реакции образования циклов при процессах разветвленной поликонденсации и роль циклизации при полимеризации бис-ненасыщенных мономеров были рассмотрены в сообщении С. Росс-Морфи (Великобритания) и К. Душека (ЧССР). Интересные представления, касающиеся роли паракристаллитов в формировании сетчатой структуры полимеров, были представлены в сообщении Р. Хоземана (Зап. Берлин).

Следует отметить расширение числа методов, применяемых для исследования сетчатых полимеров, и в первую очередь использование малоуглового рентгеновского рассеяния и рассеяния нейтронов, а также возрастающее использование электронной микроскопии. При теоретических расчетах, как следует из соответствующих работ, все шире используется вычислительная техника.

В целом следует отметить, что по содержанию представленных работ, Симпозиум был очень разнообразным, так как на нем рассматривались практически все вопросы, относящиеся к сетчатым полимерам, без выделения каких-либо проблем в качестве основных для обсуждений или последующего развития. Симпозиум показал большую перспективность исследований в области сетчатых полимеров не только с точки зрения развития теоретических представлений о строении полимеров и их упругих свойствах, но и для решения разнообразного ряда практических проблем. Вместе с тем он показал, что проблема описания свойств сетчатых полимеров в теоретическом плане еще далека от своего разрешения. Это связано, как нам кажется, с недостаточно четкими представлениями о структуре аморфных полимеров вообще и, в частности, представлениями о структуре сеток и роли молекулярной ассоциации в сетках. Очевидно, что дальнейшее развитие теоретических представлений об эластичности сеток и других свойств может быть достигнуто на основе детального анализа особенностей молекулярной упаковки цепей в сетках и учета изменений конформаций цепей при спищании.

Т. Э. Липатова