

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 11

ХРОНИКА

УДК 002.704.31

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

Очередные шестые Каргинские чтения состоялись 23 января 1976 г. на химическом факультете Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Мемориальный доклад на этих Чтениях был посвящен роли В. А. Каргина в развитии исследований в области радиационной химии полимеров, который от имени В. Л. Карпова и Б. Л. Цетлина был прочитан Б. Л. Цетлиным.

В докладе отмечалось, что хотя первые наблюдения, относящиеся к воздействию ядерных и рентгеновских излучений на полимерные вещества, были сделаны еще в начале нынешнего века, систематические исследования такого характера начались в середине сороковых годов, когда в связи с зарождением атомной промышленности возникла необходимость в использовании полимерных материалов в мощных радиационных полях. В Соединенных Штатах Америки такие работы были начаты в 1943—1944 гг. и носили в тот период узкоприкладной характер. В Советском Союзе, как это излагается в докладе, исследования в области радиационно-химических превращений высокомолекулярных соединений и материалов на их основе были начаты в 1946—1947 гг. в Институте физической химии Академии наук СССР и в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова. В последнем эти работы с самого начала проводились в лаборатории В. А. Каргина под его непосредственным руководством. В Институте физической химии АН СССР указанные исследования проводились в отделе П. А. Ребиндера, который в начале 1949 г. пригласил В. А. Каргина участвовать в них в качестве научного консультанта. Таким образом по существу весь основной комплекс радиационно-химических исследований этого начального периода до середины пятидесятых годов выполнялся при самом непосредственном активном участии В. А. Каргина.

Авторы доклада подчеркивают, что именно в начальном периоде становления и развития отечественных работ в области радиационной химии полимеров, несмотря на недостаточность технической базы и некоторого несовершенства самих методов исследования, были установлены основные закономерности, касающиеся радиационно-химических превращений полимеров и одновременно решены важнейшие технические задачи. На результатах того сравнительно короткого периода в большей мере основывается современная радиационная химия полимеров.

Давая характеристику конкретным результатам, полученным в рассматриваемом цикле исследований, авторы доклада разбивают эти исследования на три самостоятельные, обособленные группы.

К первой группе они относят работы, результаты которых определяли решение стоявших в то время срочных технических задач применения полимерных материалов в конкретных технологических узлах атомных производств.

В докладе отмечается, что на основе широких физико-механических испытаний полимерных материалов, подвергавшихся действию ионизирующих излучений различной мощности, были составлены карты рекомендаций использования материалов с указанием предельно допустимых доз облучения при их эксплуатационном использовании.

Ко второй группе авторы доклада относят работы по установлению закономерностей радиационно-химических превращений в полимерных системах. В докладе приводится обширный экспериментальный материал, содержащий по ряду работ оригинальные данные по типам радиационно-химических превращений и механизмам их протекания, позволивший дать классификацию полимеров в соответствии с преобладающим типом химического превращения. Была также установлена связь между химическим строением полимера и его радиационной устойчивостью. В работах этого цикла большое практическое значение приобрели исследования влияния различных компонентов и примесей в полимерных системах (пластификаторы, наполнители, продукты радиационного распада макромолекул) на их радиационную стойкость. Эти работы, как отмечают авторы доклада, позволили не только установить общие закономерности радиационно-химических превращений полимеров, но и определить пути разработки новых полимерных материалов, отличающихся высокой радиационной стойкостью.

К третьей группе авторы доклада отнесли исследования, в которых впервые была поставлена задача использования радиационных воздействий для направленной модификации полимеров и материалов на их основе. В докладе отмечается, что сама постановка такой задачи В. А. Каргиным в то время свидетельствует о его высокой интуиции, позволившей ему предложить для использования один из путей применения атомной энергии в мирных целях. Из работ этой группы необходимо прежде всего отметить открытие В. А. Каргиним совместно с В. Л. Карповым в 1949 году явления радиационного сшивания макромолекул полиэтилена, значительно повысившего теплостойкость полимера и расширявшего температурную область его эксплуатационного использования. Подобные работы по вулканизации полиэтилена были выполнены за рубежом (США, Англия) лишь три года спустя.

В докладе была рассмотрена научная деятельность В. А. Каргина в области радиационной химии полимеров и после изложенного выше начального периода становления и развития этих исследований. Отмечается его деятельность в области твердофазной радиационной полимеризации, дальнейшее развитие исследований в области радиационно-химических превращений и в области радиационной модификации свойств полимеров. В докладе была рассмотрена также научно-организационная деятельность В. А. Каргина, в существенной степени содействовавшая расширению и углублению исследований по радиационной химии полимеров в нашей стране.

На этом же утреннем заседании Каргинских чтений были прочитаны еще два доклада М. Б. Лачиновым и Д. Н. Бортом.

В докладе М. Б. Лачинова «Структурно-кинетические аспекты гомофазной радикальной полимеризации» была рассмотрена взаимосвязь химических и физических превращений на примере радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе во всем интервале степеней превращения. В ходе этого процесса реакционная система переходит от жидкого мономера через разбавленные и концентрированные растворы полимера в собственном мономере к стеклообразному аморфному полимеру. Увеличение концентрации полимера, сопровождаемое образованием надмолекулярных ассоциатов, приводит к изменению физико-механических параметров системы (плотности, вязкости, модулей сдвига и упругости, показателя преломления, диэлектрической проницаемости и др.), а следовательно, и к изменению характера молекулярных движений полимеризующейся массы, что в свою очередь оказывает влияние на кинетические закономерности процесса.

Типичная кинетическая кривая радикальной полимеризации MMA может быть разделена на три области: область начальных степеней превращения, область автоускорения и область автоторможения реакции. Автор проанализировал влияние условий полимеризации на характеристические степени превращения, ограничивающие три указанные области. Отмечена зависимость степени превращения, соответствующей началу автоускорения реакции, от молекулярной массы образующегося продукта. Далее было рассмотрено изменение структурных и физических характеристик реакционных систем в зависимости от степени превращения, полученных по данным электронной микроскопии, рассеяния света, измерения диэлектрических и реологических свойств полимеризатов.

Из сопоставления химических и физических превращений в полимеризующейся и модельных системах высказано предположение о том, что переходы от одной области кинетической кривой к другой связаны с замораживанием определенных степеней свободы. Так, начало автоускорения обусловлено образованием в системе пространственной трехмерной сетки и фиксацией центров тяжести макромолекул. Начало автоторможения сопровождается замораживанием сегментальной подвижности полимерных цепей, а величина предельной конверсии связана со стеклованием реакционной смеси и замораживанием трансляционной подвижности молекул мономера.

В заключение докладчик рассмотрел возможности управления процессом радикальной полимеризации на глубоких стадиях превращения с помощью комплексообразователей. Было показано, что комплексообразователи, оказывающие дополнительное структурирующее влияние на макромолекулы ПММА, позволяют изменять кинетические параметры процесса.

Доклад Д. Н. Борта был посвящен физико-химическим аспектам гетерофазной радикальной полимеризации винильных мономеров.

Представления о гетерофазной полимеризации складываются из описания закономерностей структурообразования, происходящего при полимеризации (морфология частиц, их концентрация, коллоидные характеристики гетерофазной системы), особенностей взаимодействия полимера со средой, в которой он образуется (возможность и степень набухания полимера в собственном мономере, температура стеклования полимерной фазы), а также из количественного описания кинетики полимеризации. Характерным признаком всех систем гетерофазной полимеризации является существование полимерной фазы в виде мелких частиц,звешенных в объеме мономерной фазы. Морфология частиц, их концентрация, способность системы сохранять или терять агрегативную и кинетическую устойчивость определяются индивидуальными особенностями каждой системы. Количественное описание кинетики включает уравнения для скорости изменения конверсии и уравнения для изменения полного количества радикалов. Характерной особенностью систем гетерофазной полимериза-

ции является то, что в уравнениях для изменения количества радикалов наряду с химическими реакциями образования и гибели радикалов необходимо учитывать еще три вида поведения радикалов, а именно:

а) диффузионный переход радикалов из одной фазы в другую; б) превращение радикала из компонента мономерной фазы в компонент полимерной фазы по мере увеличения степени полимеризации; в) физическая изоляция радикала и сохранение активного центра.

При количественном описании реакции инициирования в гетерофазных процессах в одних системах необходимо учитывать распределение инициатора между фазами, а в других – физическую изоляцию его в порах коагуляционной структуры.

Изложенные данные вносят вклад в развитие теории гетерофазной радикальной полимеризации винильных мономеров.

Вечернее заседание Каргинских чтений открылось докладом А. А. Тагер «Современные представления о структуре растворов полимеров». В этом докладе было рассмотрено развитие поставленного В. А. Каргиным вопроса о структуре растворов полимеров, имеющего большое практическое значение, так как многие полимеры перерабатываются через растворы.

В первой части доклада А. А. Тагер остановилась на современном состоянии этого вопроса: на представлениях о флуктуационных сетках, существующих в умеренно-концентрированных и концентрированных растворах полимеров; о взаимном влиянии компонентов на структуру каждого из них и на экспериментальных данных, свидетельствующих об изменении структуры растворителя под влиянием полимера.

Вторая часть доклада была посвящена экспериментальным результатам, полученным в лаборатории докладчика, а также и другими исследователями по исследованию подвижности структурных единиц растворов полимеров и механизму расслаивания последних. Были рассмотрены данные по временам релаксации разбавленных и концентрированных растворов полимеров, полученные методами диэлектрической релаксации и парамагнитного зонда, и влияния на них термодинамического качества растворителя.

Особое внимание было обращено на механизм разделения растворов, так как именно с этим связана структура выделяющегося полимера. Были представлены данные по спинодальному расслаиванию растворов полистирола вблизи верхней и нижней критических температур растворения, а также кривые ликвидуса и подликвидусов, полученные при различном времени охлаждения растворов полипропилена, и структуры, отвечающие различным кривым.

В заключение доклада были рассмотрены некоторые данные, свидетельствующие о влиянии неорганических солей на структуру растворов полимеров. Эти данные указывают на явления высаливания, выражющиеся в повышении ньютоновской и неニュтоновской вязкости, т. е. в образовании очень прочных структур, являющихся следствием взаимодействия катионов солей с растворителем и полимером.

В докладе Ю. К. Годовского «Термоэластичность полимеров» рассмотрено современное состояние проблемы термодинамики обратимых деформаций полимеров, причем в отличие от традиционного анализа лишь термоэластического поведения эластомеров в докладе большое внимание удалено термоупругости твердых полимеров (кристаллических и стеклообразных). Экспериментальной основой доклада являются результаты калориметрических исследований термоэластичности полимеров, полученные автором в последние годы, а теоретический анализ этих результатов проводился на основе соотношений, вытекающих из термодинамического рассмотрения уравнений состояния эластомеров и твердых тел. Анализ тепловых эффектов, механической работы и изменения внутренней энергии ряда эластомеров в широком интервале степеней растяжения, включая область термоупругой инверсии, показал, что в условиях постоянного давления и температуры изменение внутренней энергии является суммой внутримолекулярных и межмолекулярных изменений, причем зависимость изменения внутренней энергии от степени растяжения имеет межмолекулярное происхождение и определяется коэффициентом теплового расширения. Энергетические изменения внутримолекулярного характера не зависят от степени растяжения и определяются молекулярной структурой полимера.

Знак и величина тепловых эффектов обратимых деформаций твердых полимеров определяются единственной макроскопической характеристикой – коэффициентом теплового расширения. Анализ энергетических изменений, сопровождающих деформацию изотропных и ориентированных кристаллических полимеров, представляющих собой микрогетерогенные системы, состоящие из кристаллических и аморфных областей, позволил заключить, что, хотя обратимая деформация локализуется в аморфных областях, однако в отличие от предполагаемого обычно каучукоподобного механизма, деформация этих областей связана не с преодолением лишь конформационной упругости проходных макромолекул, а связана, прежде всего, с объемной упругостью этих областей.

Наконец, в докладе А. Л. Волынского был рассмотрен характер микрорастягивания стеклообразных полимеров при их деформировании в жидких средах.

Деформация стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах, не способных вызывать заметного набухания полимера, происходит без образования

шейки, а путем возникновения и развития специфических микротреции. В отличие от истинных трещин, такие микротреции содержат ориентированные тяжи полимера диаметром десятки — сотни ангстрем, разделенные микропустотами таких же размеров. В докладе изложены новые результаты по исследованию процессов деформации стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах, а также по изучению структуры и свойств возникающих при этом материалов.

Показано, что стеклообразные полимеры, деформированные в адсорбционно-активных средах, способны принимать практически первоначальные размеры в процессе удаления среды. Такого рода обратимая деформация не является энтропийной, поскольку в этих условиях полимер находится в температурной области, существенно удаленной от температуры стеклования. В то же время удаление адсорбционно-активной среды из образца полимера, имеющего фиксированные размеры, приводит к ориентированному состоянию полимера, не имеющего тенденции к сокращению линейных размеров при температуре опыта. Тем не менее такие образцы показывают весьма необычное термомеханическое поведение. В случае некристаллизующихся полимеров усадка таких образцов в процессе отжига происходит практически полностью ниже их температуры стеклования. В случае кристаллизующихся полимеров отжиг ориентированных образцов приводит к их самопроизвольному удлинению. Отмечается также целый ряд особенностей в механическом поведении стеклообразных полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах.

На основании структурных исследований и механических испытаний сделан вывод о том, что вытяжка стеклообразных полимеров в адсорбционно-активных средах приводит к возникновению некоторого нового структурного состояния полимера, характерной особенностью которого является наличие у полимера высокоразвитой поверхности раздела, что и обусловливает его необычные физико-механические свойства, связанные в первую очередь с действием сил поверхностного натяжения.

П. В. Козлов