

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1977

ХРОНИКА

УДК 541.64 : 006.3

ВСЕСОЮЗНЫЙ СИМПОЗИУМ «РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ»

С 19 по 21 октября 1976 г. в Ленинграде состоялся Всесоюзный симпозиум «Реакции образования и превращения макромолекул», организованный Научным советом по высокомолекулярным соединениям при Отделении общей и технической химии АН СССР и Институтом высокомолекулярных соединений АН СССР. В организации и проведении симпозиума принимали участие Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер», Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева и Государственный институт прикладной химии.

На симпозиуме были рассмотрены основополагающие вопросы теории полимеризации, поликонденсации и модификации полимеров, в том числе вопросы кинетики и механизма реакций синтеза и превращения макромолекул. С докладами обзорного характера на симпозиуме выступили крупные ученые в области химии высокомолекулярных соединений. Ленинградский симпозиум собрал около 300 активных участников, непосредственно работающих в области реакций образования и превращения макромолекул. В работе симпозиума принял участие ряд ведущих ученых из социалистических стран.

Симпозиум открыл академик К. А. Андрианов, который подчеркнул, что за время, прошедшее после Ереванского симпозиума «Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул», созданного в 1966 г. по инициативе академика В. А. Каргина, в Советском Союзе проведены фундаментальные исследования во всех областях химии и физикохимии высокомолекулярных соединений. С приветствием к участникам симпозиума обратились член-корр. АН СССР М. М. Котон и член-корр. АН ПНР З. Едлинский.

Значительная часть докладов Ленинградского симпозиума была посвящена успешным в области полимеризации органических и элементоорганических соединений.

В докладе «Анионная полимеризация кремнийорганических циклических соединений», который был с большим интересом встречен участниками симпозиума, академик К. А. Андрианов дал углубленный анализ механизма анионной полимеризации органоциклосилоксанов, в основе которого лежит представление об образовании макромолекулярных комплексов между катализатором и кремнийорганическим соединением как первичном акте этой реакции. Методами калориметрии и ЯМР-спектроскопии убедительно показано, что процесс анионной полимеризации органоциклосилоксанов действительно идет через стадию образования промежуточных комплексов. Интересные результаты получены при исследовании анионной полимеризации бициклических (спирановых) органосилоксанов, когда, как было установлено автором с сотр., растущие полимерные цепи вступают в две конкурирующие реакции — реакции межцепного взаимодействия и внутрицепной циклизации. Существенным является то обстоятельство, что преимущественное образование полимера той или иной структуры зависит от строения исходных соединений и условий проведения реакции, которая носит равновесный характер.

В интересном докладе академика Б. А. Долгоплоска «Стереоспецифическая полимеризация диенов и циклоолефинов и микроструктура полимерной цепи» рассмотрены и обобщены данные о полимеризации диенов под влиянием металлоорганических соединений переходных металлов. Проанализирована зависимость конфигурации образующихся макромолекул от строения диена и от природы и состава основных каталитических систем, применяемых для стереоспецифической полимеризации. Изучение каталитической активности и стереоспецифиности действия индивидуальных металлоорганических соединений, в частности алкильных комплексов переходных металлов, позволило установить природу активных центров, ответственных за тот или иной тип стереорегулирования, и выявить некоторые вторичные реакции, приводящие к нарушению структуры цепи. Предложен механизм формирования стереорегуляризующих макромолекул, который соответствует наблюдаемым закономерностям стереоспецифической полимеризации. Представляют большой интерес данные о сте-

реоспецифической полимеризации циклоолефинов, открывающей перспективу создания новых полимерных материалов.

Член-корр. АН ВНР Ф. Тюдеш в докладе «Горячие радикалы и их роль в радикальной полимеризации» привел новые данные в пользу гипотезы о появлении в процессе радикальной полимеризации промежуточных свободных радикалов (горячих радикалов), которые, обладая избыточной энергией, вступают в дальнейшие реакции, в том числе в реакции инициирования, ингибиравания, роста и передачи цепи. Появление в системе горячих радикалов приводит к аномальному с точки зрения классической кинетики радикальной полимеризации протеканию процесса. На основе гипотезы горячих радикалов аномалии радикальной полимеризации хорошо объяснимы.

В докладе член-корр. АН СССР В. А. Кабанова «Новые направления в радикальной полимеризации» рассмотрены некоторые новые направления и тенденции в области радикальной полимеризации, в частности показано влияние комплексообразования на реакции роста цепи в гомо- и сополимеризации, которое можно использовать для управления кинетикой процесса, составом и строением макромолекул. Приведены данные об особенности полимеризации и сополимеризации ионизирующих мономеров в водных средах и дан анализ структурнофизических аспектов роста и обрыва в связи с взаимодействием макромолекул со средой. В качестве одного из новых направлений в радикальной полимеризации рассмотрены процессы четырехцентрового роста макромолекул в кристалле мономера, а также возможные превращения активных центров ионной природы в радикальные и связанные с этим перспективы управляемого синтеза новых блок-сополимеров.

В докладе д-ра хим. наук С. С. Иванчева «Новые представления о реакции инициирования полимеризации в гомогенных и гетерогенных системах» дан углубленный анализ работ, посвященных изучению стадии инициирования радикальной полимеризации, и показано большое влияние строения инициатора и природы среды на процесс инициирования. Вскрыты широкие возможности инициирования полифункциональными инициаторами различных процессов получения олигомеров и полимеров радикальной полимеризацией. В частности, использование полифункциональных инициаторов позволяет получать олигомеры и полимеры с концевыми функциональными группами, а также синтезировать сополимеры с перекисными группами в боковых цепях. Рассмотрены теоретические аспекты полимеризации под действием полифункциональных инициаторов с независимыми группами, позволяющие научно обоснованно подходить к вопросу получения гомо- и блок-сополимеров с нужными статистическими характеристиками и заданным комплексом свойств. Интересные результаты получены при экспериментальном исследовании инициирования полимеризации различными типами полифункциональных перекисей, в том числе в условиях, близких к промышленным процессам получения некоторых крупнотоннажных полимеров. Хорошие перспективы открываются полифункциональные перекисные инициаторы в области синтеза блок-сополимеров нужного состава и строения.

В докладе академика Н. С. Ениколопяна «Некоторые проблемы катионной полимеризации гетероциклов», который был сделан учеником автора канд. хим. наук В. В. Ивановым, обобщены данные по особенностям механизма катионной полимеризации кислород-, азот- и серосодержащих гетероциклов, причем основное внимание уделено акту роста цепи. Установлено, что общим для всех процессов катионной полимеризации гетероциклов является участие в механизме роста цепи концевых частиц. Существенное отличие катионной полимеризации гетероциклов от анионной полимеризации винильных мономеров заключается в том, что в первом случае имеется лишь небольшое различие в реакционной способности ионов и ионных пар. Специфические черты присущи катионной полимеризации циклических ацеталей, когда активные центры образуются по равновесному механизму, а их концентрация ниже исходной концентрации катализатора.

В докладе д-ра хим. наук Г. Н. Петрова «Синтез олигомеров с реакционноспособными концевыми группами и эластомерные материалы на их основе» приведены данные о различных способах синтеза олигомеров (жидких каучуков) с концевыми функциональными группами, в том числе о синтезе олигомеров ионной и радикальной полимеризацией, деструкцией макромолекул по двойным связям с образованием функциональных групп в точках разрыва и полимераналогичными превращениями (модификациями) как в основной цепи, так и в концевых группах олигомеров. Сообщается о молекулярной массе и функциональности олигомеров с концевыми функциональными группами, их морозостойкости и реологических свойствах. Интересные данные приведены при анализе реакционной способности функциональных групп жидких каучуков, в частности, найдено, что активность концевых карбоксильных групп зависит от типа использованного инициатора полимеризации. В результате взаимодействия олигомеров с концевыми гидроксильными группами с диизоцианатами и многоатомными аминами получают ненаполненные эластомеры (диенуретановые эластомеры) с высокими физико-механическими показателями. Сформулированы принципы, выполнение которых необходимо для формирования сеток совершенной структуры, что обуславливает появление у спицовых олигомеров комплекса ценных свойств.

Значительный прогресс, достигнутый за последнее время в области поликонденсации, нашел достойное отражение и в докладах, сделанных на симпозиуме.

В докладе д-ра хим. наук С. В. Виноградовой «Основные закономерности неравновесной поликонденсации» дан серьезный анализ основных закономерностей необратимой поликонденсации, определяющих такие характеристики образующихся полимеров, как молекулярная масса, полидисперсность, регулярность строения, характер надмолекулярной структуры и др. Приведены данные о результатах исследования механизма элементарного акта реакций, лежащих в основе различных процессов неравновесной поликонденсации, в первую очередь полиэтерификации и полиамидинирования. Результаты кинетических исследований проанализированы с позиций микроструктуры макромолекул, образующихся на стадии роста цепи.

Сформулированы законы формирования макромолекул смешанных полимеров, а также макромолекул на основе бифункциональных соединений с несимметричным расположением функциональных групп («голова – хвост»), получаемых неравновесной поликонденсацией в гомогенной системе.

Приведены данные о новом типе неравновесной поликонденсации, конформационно-специфической поликонденсации, позволяющей получать стереорегулярные полимеры на основе мономеров, не являющихся оптическими или геометрическими изомерами.

Академик АН КазССР Б. А. Жубанов в докладе «Успехи в области равновесной поликонденсации» сформулировал основные закономерности равновесной поликонденсации и на примере различных типов обратимых поликонденсационных процессов, в первую очередь полиэтерификации и полиамидинирования, дал современное представление о кинетике и механизме этих реакций. Значительный интерес представляют данные о новых полимерах, синтезированных равновесной поликонденсацией, а также о новых способах проведения этого процесса. Показана возможность активации исходных соединений введением в молекулу мономера гетероатомов или гетерогрупп. Дан всесторонний анализ одной из разновидностей неравновесного поликонденсационного процесса – поликонденсации диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами, представляющей большой научный и практический интерес.

Ряд докладов на симпозиуме был посвящен достижениям в области реакций модификации макромолекул.

В докладе член-корр. АН СССР Н. А. Платэ «Современные проблемы реакций с участием макромолекул» приведены результаты дальнейшего развития теории реакционной способности макромолекул и экспериментальных работ по химической модификации полимеров. Получены данные, свидетельствующие о том, что без учета конформационных эффектов простая модель эффекта соседних групп не позволяет во всех случаях адекватно описывать кинетику реакции боковых групп макромолекул с различными реагентами. Количественная теория эффекта соседних групп позволяет связать характеристики микроструктуры цепи и композиционной неоднородности образующихся модифицированных макромолекул с величинами констант скоростей реакций функциональных групп звеньев, имеющих различное окружение. Показано, что описание неоднородности полимеров методом Монте-Карло достаточно хорошо совпадает с результатами расчета на основе кинетических уравнений и с экспериментальными данными. В результате исследования взаимодействия макромолекул с макромолекулами обнаружено интересное явление избирательного связывания макромолекул и нестатическое распределение компонентов в системе.

В докладе член-корр. АН СССР М. М. Котона «Реакции внутримолекулярной циклизации в макромолекулах полимеров» приведены данные о полициклизации в твердой фазе карбоцепных и гетероцепных полимеров. В случае карбоцепных полимеров основное внимание уделено закономерностям полициклизации поликарилонитрила. Закономерности полициклизации гетероцепных полимеров рассмотрены главным образом на примере полициклизации полигидразидов в полиоксасиазолы и полиамиодициклот и их производных в полииамиды. Показано, что в процессе полициклизации большую роль играет твердая фаза, которая существенно влияет на кинетику и энергетику реакции, степень циклизации и в конечном счете на свойства образующихся полигетероариленов.

На симпозиуме должное внимание было удалено проблеме строения макромолекул, формирующихся как при модификации полимеров, так и в процессах полимеризации и поликонденсации.

Академик В. В. Коршак в интересном докладе «Разновидность полимеров в связи с механизмом их образования», который вызвал оживленную дискуссию, рассмотрел многие известные реакции синтеза полимеров и показал, что каждая из них сопровождается различными побочными превращениями. В результате этих реакций в макромолекулах образуются аномальные звенья, приводящие к возникновению разновидных полимеров. Различные реакции замещения в полимерной цепи также приводят к появлению аномальных звеньев и образованию разновидных полимеров. Одна из важнейших задач синтетической полимерной химии заключается в выявлении возможностей влияния на количество возникающих аномальных звеньев и на их распределение по цепи.

Сделан вывод о том, что практически все реальные полимеры являются разновидными, а полимеры, не содержащие аномальных звеньев, – редкое исключение. Это

обстоятельство необходимо учитывать при решении проблемы связи строения полимеров с их свойствами, поэтому представление о разнозвездных полимерах как основном виде полимерных структур приобретает принципиальное значение для химии высокомолекулярных соединений.

Интересный доклад на симпозиуме был посвящен вопросу связи между строением макромолекул и их свойствами.

Член-корр. АН СССР В. Н. Цветков в докладе «Структура мономерного звена и гибкость молекул жесткоцепных полимеров» на примере полиамидов показал, что строение звена макромолекулы заметно влияет на гибкость полимерной цепи. Конформационный анализ различных ароматических полиамидов позволяет установить, что устойчивой конформацией амидной группы является трансопдная структура, а конформация макромолекулы обусловлена особенностями ее химического строения.

С заключительным словом на симпозиуме выступил академик К. А. Андрианов, который отметил высокий уровень сделанных докладов и плодотворность дискуссии. Всего на симпозиуме было заслушано 13 докладов о новейших достижениях в области синтеза полимеров методами полимеризации и поликонденсации, а также реакций модификации макромолекул. В дискуссии по докладам выступили 32 участника симпозиума, являющихся специалистами в различных областях химии высокомолекулярных соединений.

В решении симпозиума, принятом единогласно 21 октября 1976 г., указаны основные направления фундаментальных исследований в области полимеризации, поликонденсации и химических превращений макромолекул. Отмечено, что в области химии высокомолекулярных соединений необходимо развивать исследования, определяющие связи между химическим составом, строением и структурой макромолекул и их важнейшими свойствами и исследовать пути синтеза линейных, разветвленных и трехмерных полимеров, обладающих комплексом технически ценных свойств.

Участники симпозиума обратились с призывом ко всем работникам полимерной науки активнее развивать фундаментальные направления химии высокомолекулярных соединений, укреплять связь науки и производства, всемерно способствовать развитию производства и повышению качества полимерных материалов в свете решений исторического XXV съезда КПСС и заданий 10-го пятилетнего плана развития народного хозяйства СССР.

Доклады, сделанные на симпозиуме, будут опубликованы в журнале «Высокомолекулярные соединения».

B. A. Васнецов