

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1977

ХРОНИКА

УДК 541.64 : 006.3

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ 1977 г.

24–26 января 1977 г. были проведены очередные Каргинские чтения, организованные как и в прошлые годы Научным советом по высокомолекулярным соединениям при Отделении общей и технической химии АН СССР, химическим факультетом Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Научно-исследовательским физико-химическим институтом им. Л. Я. Карпова, Институтом нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР и Научно-исследовательским институтом химии и технологии полимеров им. В. А. Каргина.

Эти чтения, приуроченные к 70-летию со дня рождения В. А. Каргина и явившиеся тем самым юбилейными, превратились в крупный форум отечественной науки о полимерах. На них было прочитано 22 доклада, в которых нашли свое отражение наиболее важные направления отечественной химии, физикохимии и физики высокомолекулярных соединений.

Открывая Каргинские чтения, председатель Научного совета по высокомолекулярным соединениям АН СССР К. А. Андрианов отметил их юбилейный характер и охарактеризовал роль В. А. Каргина в развитии науки о полимерах и полимерной промышленности в нашей стране. «Чем дальше, — сказал в заключение К. А. Андрианов, — неукротимый бег времени отделяет нас от периода живого общения с Валентином Алексеевичем Каргиным, тем глубже и шире представляется нам оригинальный могучий талант и человеческий облик этого замечательного ученого».

С докладом о творческом пути В. А. Каргина на утреннем заседании 24 января выступил П. В. Козлов. Он дал общую характеристику научного вклада В. А. Каргина в науку о полимерах, привел факты его большой научно-организационной работы, осветил педагогическую и общественную деятельность этого крупного советского ученого.

На этом же утреннем заседании выступили с докладами Н. М. Эмануэль, а также В. А. Кабанов и С. Р. Рафиков.

Н. М. Эмануэль выступил с докладом «Структурно-кинетические аспекты деструкции и стабилизации полимеров». Как отметил докладчик, основными задачами, поставленными научно-техническим прогрессом перед теорией и практикой стабилизации полимеров, являются прогнозирование срока службы полимерных изделий в заданных режимах и условиях эксплуатации, стабилизация на определенный, заданный срок и, наконец, стабилизация с целью максимального повышения долговечности. Решение этих задач возможно лишь на основе количественной кинетической теории.

Особенностью химических реакций в твердых полимерах является связь между кинетикой реакций и кинетикой молекулярных движений, которая, в свою очередь, определяется физической структурой полимера и его релаксационными свойствами. Проблема реакционной способности в твердых полимерах таким образом сводится практически к установлению физических механизмов этой связи и построению кинетической теории, количественно описывающей это явление.

Связь реакционной способности с физической структурой и релаксационными свойствами полимеров является причиной многих кинетических аномалий твердофазных реакций: влияние надмолекулярной структуры и механических напряжений на термоокислительную стабильность полимеров, влияние внешнего давления и пластификации полимеров на кинетику радикальных реакций продолжения и обрыва кинетических цепей окисления, широкое распределение констант скорости и энергий активации и ступенчатая кинетика, компенсационный эффект, высокие энергии активации твердофазных реакций по сравнению с реакциями в газовой и жидкой фазах. В докладе рассмотрены конкретные примеры, иллюстрирующие эти особенности протекания реакций в полимерах.

Структурная микронеоднородность полимеров приводит к неоднородному распределению реагентов, к большому различию средних и локальных концентраций

макрорадикалов, низкомолекулярных продуктов и стабилизаторов, к развитию реакций в локальных областях – макрореакторах. Было рассмотрено влияние этих факторов на процессы деструкции и стабилизацию полимеров.

Связь реакционной способности со структурно-физическими свойствами полимеров открывает новые пути направленного регулирования стабильности полимеров и эффективности стабилизаторов путем формирования заданной надмолекулярной структуры, ориентации полимера, механическими напряжениями и другими воздействиями. В этих областях химическая физика старения и стабилизации тесно смыкается с химической технологией переработки полимеров.

Доклад В. А. Кабанова «Катализ активными центрами, иммобилизованными в полимерных гелях» содержал описание нового типа металлокомплексных катализических систем, активные центры которых иммобилизованы в объеме специальным образом сконструированных частиц набухающего мозаичного полимерного геля. Такие катализаторы сочетают в себе преимущества гомогенных контактных катализаторов. Катализируемая реакция протекает не только на поверхности, но и во всем объеме набухшей полимерной частицы. Поэтому удельная эффективность использования активных центров, иммобилизованных в геле, может быть столь же высока, как в гомогенном катализе. Вместе с тем продукты реакции могут быть легко удалены из фазы катализатора, оформленного, например, в виде достаточно прочных эластичных гранул и выведены из зоны реакции в виде раствора, не загрязненного компонентами катализитической системы.

Гелеобразные катализитические системы использованы для полимеризации этилена и других непредельных углеводородов. Их отличительной чертой являются исключительно высокая стабильность и селективность.

В докладе изложены физико-химические предпосылки появления этих важнейших свойств. Показано, в частности, что при полимеризации этилена новые системы длительно действуют в течение сотен часов при 140–200°, тогда как активные центры того же типа, но не иммобилизованные в геле, при указанных температурах гибнут в течение нескольких минут. Использование принципа иммобилизации в геле позволяет превратить комплексные металлоорганические катализаторы из систем одноразового действия, работающих «на выгорание», в стабильные контактные катализаторы.

Доклад С. Р. Рафиков был посвящен термическим превращениям термостойких полимеров. Такие превращения протекают в указанных полимерах, как правило, в диффузионной области по весьма сложному механизму и сопровождаются одновременным выделением низкомолекулярных веществ и структурированием полимерного остатка. Процессы деструкции и структурирования являются следствием последовательных и параллельных реакций, протекающих по гомолитическому и гетеролитическому механизмам.

Докладчиком предложен новый принцип стабилизации термостойких полимеров путем введения в макромолекулу (или полимерную систему) фрагментов или стабильных соединений, способных активироваться или распадаться при высоких температурах и вступать во взаимодействие с активными центрами (макрорадикалами или реакционноспособными группами) макромолекулы.

В докладе приведены многочисленные примеры эффективной стабилизации полиариленов, полигетероариленов и полисилоксанов путем введения галоидсодержащих, карборансодержащих, серосодержащих, металлоксодержащих соединений или фрагментов цепи макромолекулы.

Вечернее заседание 24 января, проведенное под председательством В. А. Кабанова, открылось докладом Н. А. Плате об особенностях кинетического поведения высших алкилметакрилатов в процессах радикальной полимеризации.

В докладе были рассмотрены кинетические особенности радикальной полимеризации в блоке алкилметакрилатов в ряду: метилметакрилат, бутилметакрилат, октилметакрилат, додецилметакрилат, гексадецилметакрилат. Показано, что с ростом длины алифатической эфирной группы происходит закономерное уменьшение константы скорости обрыва цепи, которое больше, чем на два порядка падает для гексадецилметакрилата по сравнению с метилметакрилатом, тогда как константа скорости роста цепи и микроструктура образующихся макромолекул остаются практически постоянными и не зависят от размера эфирной группы в этом ряду. Время жизни макрорадикала для полигексадецилметакрилата составляет ~90 сек., что приближает эти системы к «живущим» радикальным цепям. Полученные результаты объясняются с точки зрения затрудненности сегментальной подвижности макрорадикалов при обрыве цепи за счет структурированности полимеризующейся системы мономер – полимер благодаря взаимодействию алкильных групп между собой, как это хорошо известно для гребнеобразных полимеров, содержащих длинные алифатические разветвления в каждом мономерном звене.

На этом же вечернем заседании А. Н. Праведников от своего имени и от имени И. А. Грицковой прочитал доклад о роли диффузии при эмульсионной полимеризации. В докладе отмечалось, что расхождение между теорией Смита – Эварта и экспериментальными данными, полученными при полимеризации ряда мономеров в присутствии инициаторов и эмульгаторов различной природы, в значительной степени связано с неправильным выбором параметров, определяющих процесс формирования полимерно-мономерных частиц.

В докладе приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что при эмульсионной полимеризации концентрации эмульгатора и инициатора в процессе формирования частиц не являются независимыми переменными.

Число полимерно-монармичных частиц, образующихся к моменту исчезновения мицеллярного мыла, будет определяться скоростями двух процессов — скоростью инициирования и скоростью передачи мицеллами мономера и молекул эмульгатора образовавшимся латексным частицам. Только при условии сохранения постоянного соотношения эмульгатор — инициатор в системе наблюдается линейная зависимость скорости полимеризации от концентрации эмульгатора.

Доклад Н. С. Ениколопяна о получении наполненных композиционных материалов непосредственно в процессе полимеризации прочитал Ф. С. Дьячковский.

Проблему создания эффективных способов получения и переработки армированных и наполненных пластмасс В. А. Каргин считал одной из наиболее важных, требующей скорейшего разрешения. Как и предвидел В. А. Каргин, эта проблема в последние годы стала чрезвычайно актуальной.

Принципиально новый путь получения наполненных термопластов открывает метод полимеризационного наполнения. Принцип этого метода заключается в том, что образование композиции полимер — наполнитель происходит в процессе полимеризации, инициированной на поверхности наполнителя. Наполнителем может служить любое твердое неорганическое вещество, на поверхности которого инициируется любой тип полимеризационного процесса (ионно-координационный, радикальный или ионный). В качестве мономеров могут использоваться олефины, диены, виниловые мономеры, акрилаты, реакционноспособные олигомеры. Естественно, что соотношение между наполнителем и полимером можно регулировать в широких пределах.

Метод полимеризационного наполнения позволяет решать следующие задачи: 1) получать композиции с высокой степенью наполнения (до 90—95%-ного содержания неорганического материала) с равномерным распределением полимера по объему материала; 2) достигать упрочнения материала и повышать его однородность путем заполнения полимером открытых пор и трещин; 3) проводить гидрофобизацию материала и увеличивать его коррозионную стойкость; 4) решать проблемы капсулирования неорганических веществ.

Полимеризация, инициированная и протекающая на поверхности наполнителя, имеет целый ряд особенностей с точки зрения кинетических закономерностей, структуры и морфологии образующегося полимера. Безусловно, метод полимеризационного наполнения позволит в скором будущем решить важные практические задачи создания новых высоконаполненных композиционных материалов.

На утреннем заседании 25 января, проходившем под председательством Ю. М. Малинского, было прочитано шесть докладов по разным направлениям науки о полимерах.

Первый доклад был прочитан П. М. Валецким от его имени и от имени В. В. Коршака, С. В. Виноградовой и Н. И. Бекасовой на тему «Успехи химии карбонансодержащих полимеров».

В докладе было отмечено, что открытие карборана позволило создать новое направление в области борсодержащих элементоорганических полимеров, имеющих в своем составе карбоновые фрагменты. Были разработаны методы синтеза карбоновых мономеров, на основе которых получены полимеры типа линейных полигидроариленов и реакционноспособных, термореактивных олигомеров.

Изучено влияние изомерии карбоновых группировок и строения групп, стоящих непосредственно у карбонового ядра, на свойства карбонансодержащих полимеров.

Исследованием свойств таких полимеров установлено, что специфическое поведение карбонансодержащих полимеров при нагревании проявляется прежде всего в образовании сетчатых (спицовых) структур, где неорганические сетки сочетаются с органическими сетчатыми макромолекулами. Это позволило рекомендовать карбонансодержащие полимеры для получения высокотермостойких композиционных материалов.

Доклад З. А. Роговина и Л. С. Слеткиной был посвящен фторсодержащим производным целлюлозы. В докладе отмечалось, что фторсодержащие производные целлюлозы относятся к новому типу соединений, методы получения которых систематически исследованы в последние годы авторами данного доклада. Были приведены результаты экспериментов по получению различных классов фторсодержащих производных целлюлозы современными методами органической химии — ацилированием фторкетенами и переэтерификацией целлюлозой эфиров перфторкарбоновых кислот, взаимодействием с хлорангидридами и N-метилоламидами фторзамещенных циануровых кислот, о-алкилированием фторсодержащими α , β -ненасыщенными соединениями и синтезом привитых соополимеров целлюлозы с фторалкиловыми эфирами непредельных кислот. Показано, что при синтезе разнообразных производных целлюлозы уже при очень низкой степени замещения, равной 0,02—0,03, при количестве привитого полимера 1,2—1,6% целлюлозные материалы становятся несмачивающимися водой и, что особенно важно, органическими жидкостями с низким поверхностным натяжением типа масел.

Несомненно, что приемы и закономерности, установленные при синтезе фторсодержащих производных целлюлозы, могут быть использованы и при получении других элементоорганических производных этого полисахарида.

На основе синтезированного привитого сополимера целлюлозы с фторалкилакрилатами в производственных условиях изготовлена партия ткани, которая будет использована для пошива спецодежды с масловодоотталкивающими свойствами для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Т. М. Бирштейн прочитала доклад по исследованию методом имитации на электронно-вычислительных машинах межмолекулярного взаимодействия и конформаций цепей в растворах макромолекул.

Методы имитации на ЭВМ позволяют исследовать широкий круг вопросов влияния межсегментного взаимодействия на структуру полимерных цепей и межмолекулярные структуры. Изучение структуры двух и трехблочных сополимеров в разбавленных растворах в случае селективных растворителей показало, что отдельные макромолекулы двухблочных сополимеров образуют структуру с поджатым одним блоком и набухшим другим; такие макромолекулы объединяются в мицеллы с ядром из высаживаемой компоненты. В трехблочных сополимерах высаживание крайних блоков приводит к развернутой структуре цепи с поджатыми блоками на концах. Межмолекулярной структурой является в этом случае сетка, узел которой состоит из высаживаемых компонент.

Моделирование концентрированных растворов показало, что с ростом концентрации структура отдельных цепей приближается к невозмущенному гауссовому клубку, характерному для разбавленных растворов в θ -условиях.

Доклад Х. У. Усманова был посвящен работам в области структурно-химической модификации целлюлозы. Докладчик, по существу, сделал краткий обзор экспериментальных исследований, проведенных под его руководством по структурным особенностям целлюлозы и хлопкового волокна и по глубокой корреляции между структурой и эксплуатационными свойствами целлюлозных материалов. Особый интерес представляют исследования по связи структуры целлюлозных материалов с их химическими свойствами. Эти исследования, начатые еще по инициативе В. А. Каргина, привели к разработке новых оригинальных методов регулирования структурных образований целлюлозы и хлопкового волокна в целях их подготовки к химической переработке, к повышению реакционной способности по отношению к определенным типам химических реакций. Подобное изучение топохимических реакций, характерных для целлюлозы, позволяет осуществлять некоторые из них (например, химическую прививку, спшивку и др.) на почти любом надмолекулярном уровне. Докладчик считает, что эти работы при их дальнейшем развитии закладывают основу построения структурно-химической теории целлюлозы, которая определит научные принципы химической переработки целлюлозы, включая и ее химическую модификацию.

С. П. Папков и М. М. Иовлева выступили с докладом на тему «Фазовые превращения в растворах жесткоцепных полимеров». Возросшая в последние годы потребность в термостойких материалах, которые изготавливаются преимущественно на основе жесткоцепных полимеров, вызвала интерес к растворам этих полимеров и особенно к фазовым превращениям в них. В докладе кратко перечислены основные теоретические проблемы в области концентрированных растворов жесткоцепных полимеров. Сюда относятся, в частности, такие вопросы, как растворимость жесткоцепных полимеров и стабильность растворов, условия и специфика возникновения жидкокристаллического состояния в системах с участием жесткоцепных полимеров, явления заторможенного перехода из аморфного в жидкокристаллическое и далее в истинно-кристаллическое состояние, особенности морфологии фазовых образований при осаждении полимеров из растворов, случаи спонтанного удлинения ориентированных материалов, полученных из полимеров с повышенной жесткостью цепи, и некоторые другие вопросы. Отмечено, что способность жесткоцепных полимеров к самоупорядочению обуславливает возможность достижения высокой и устойчивой ориентации макромолекул вдоль оси волокна, чем и объясняются уникальные прочностные свойства волокон на базе жесткоцепных полимеров.

В докладе А. А. Тагера, посвященном термодинамике смешения полимеров, были рассмотрены предложенные автором методы определения свободной энергии, энタルпии и энтропии смешения полимеров друг с другом во всей области составов. Было показано, что вопреки существовавшим представлениям энтропия смешения полимеров не равна нулю, а может достигать больших величин, быть положительной и отрицательной. Докладчик сформулировал термодинамические критерии взаимной растворимости полимеров, которые в равной степени относятся к системам полимер — олигомер и олигомер — олигомер.

1. Энтропия смешения должна быть отрицательной, т. е. полимеры должны быть способны к образованию совместных структур.

2. Энталпия смешения должна быть также отрицательной (экзотермическое смешение), что возможно, если энергия взаимодействия разнородных молекул больше, чем однородных.

3. Абсолютное значение ΔH должно быть больше, чем $T\Delta S$; при этом $\Delta\varphi < 0$, т. е. происходит самопроизвольное смешение.

При выполнении всех трех условий полимеры взаимно растворимы и образуют устойчивые однофазные системы. Если все три условия не выполняются, то полимеры взаимно нерастворимы и образуется двухфазная термодинамически неустойчивая коллоидная система.

Подавляющее большинство систем полимер — полимер занимает промежуточное положение. Это двухфазные системы, находящиеся в состоянии метастабильного равновесия. С этой точки зрения устойчивость систем полимер — полимер является правилом, а неустойчивость — исключением.

В докладе было показано, что при большой молекулярной массе смешиваемых компонентов верхняя критическая температура для систем полимер — полимер не достигается. Такие системы характеризуются потерей устойчивости при нагревании, т. е. имеют низкие критические температуры смешения.

На вечернем заседании 25 января, проходившем под председательством А. А. Тагер, было заслушано три доклада.

Н. Ф. Бакеев от своего имени и от имени А. Л. Волынского и Е. А. Синевича выступил с докладом на тему: «Структурно-механические свойства стеклообразных полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах».

В первой части доклада были рассмотрены экспериментальные данные по влиянию адсорбционно-активных сред на механическое поведение стеклообразных полимеров на примере полистирола. В результате анализа зависимости предела вынужденной эластичности полистирола от концентрации поверхностно-активных веществ, в водных растворах которых проводили его деформирование, обнаружено, что эта зависимость подчиняется адсорбционному правилу Дюкло — Траубе. Это является доказательством того, что в основе наблюдаемых явлений лежит эффект адсорбционного понижения прочности, т. е. эффекта Ребиндера.

В второй части доклада приведены экспериментальные данные по изучению структуры и свойств некоторых стеклообразных полимеров предварительно подвергнутых деформированию в адсорбционно-активных средах. Показано, что в этом случае полимеры приобретают целый ряд необычных свойств. Они обнаруживают большие обратимые деформации ниже температуры стеклования, способность к самопроизвольному удлинению в процессе отжига и др. Для объяснения обнаруженных эффектов изучена структура таких полимеров. Сделан вывод, что наблюдаемое необычное физико-механическое поведение полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах, обусловлено поверхностными явлениями и связано со свойствами высокодисперсного материала, образованного в результате появления микротрешин, возникающих и растущих при деформировании полимеров в жидких средах.

В заключительной части доклада рассмотрены результаты работы, выполненной совместно с Г. М. Луковкиным, по изучению явления фибрillизации полимеров в процессе их холодной вытяжки с помощью моделирования на ЭВМ. На основании полученных данных сделан вывод о том, что явление фибрillизации стеклообразных и кристаллических полимеров обусловлено неоднородностью их структуры, что вызывает в них концентрацию напряжения и локальную деформацию. Фибрillы полимера следует рассматривать как статистические агрегаты макромолекул, параметры которых зависят от интенсивности теплового движения, модуля эластичности исходного материала и межмолекулярного взаимодействия.

Доклад Ю. В. Овчинникова был посвящен структурному «старению» пластифицированного поливинилхлорида.

В докладе были приведены экспериментальные данные по изменению некоторых физических, механических и электрических свойств пластифицированного поливинилхлорида в процессе его старения со временем, обусловленные лишь структурными превращениями в системе полимер — пластификатор. Характер и величины таких изменений свойств в результате структурного старения соизмеримы или даже превалируют над изменением свойств материала в результате протекания химических превращений.

Рассмотрено влияние на структурное старение пластифицированного поливинилхлорида типа пластификатора, характеризуемого термодинамической его совместимостью с полимером, природы полимера, его предварительной термообработки и других факторов, способствующих структурным превращениям в системе поливинилхлорид — пластификатор.

Докладчик интерпретирует полученные экспериментальные данные, исходя из представлений о конформационных изменениях цепных макромолекул со временем, физических состояний полимера и пластификатора, взаимодействии последнего с активными группами полимера и гетерофазной природе самой системы.

А. И. Слупкер прочитал доклад «Кинетическая микромеханика разрушения полимеров». В докладе рассматривается разрушение полимеров, связанное с разрывами цепных молекул, имея в виду ориентированные аморфно-кристаллические полимеры. В развитии такого разрушения можно выделить три стадии: 1) разрывы отдельных макромолекул (инициирующие), 2) образование зародышевых трещин, 3) рост трещин. Условия разрушения на всех стадиях решаются образом определяются надмолекулярной структурой полимеров. Развитие разрушения детально прослежено целым рядом прямых физических и физико-химических методов. Установлена кинетическая природа разрушения на всех стадиях. Тепловое движение (термофлуктуа-

ции) определяет форму и характер разрыва напряженной полимерной молекулы.

На основе полученных экспериментальных данных детально анализируется элементарный акт термофлуктуационного разрыва такой молекулы и его энергетические и структурные последствия. Излагаются основы кинетической микромеханики разрушения полимеров.

На утреннем заседании 26 января, проходившем под председательством С. А. Аржакова, было прочитано шесть докладов,

Доклад М. М. Котона и И. В. Андреевой «Реакция образования и превращения полимеров непредельных альдегидов» был прочитан И. В. Андреевой.

Как следует из доклада, был осуществлен и изучен синтез полимеров из непредельных альдегидов, достигнута воспроизводимость результатов и детально исследована структура полимеров.

При радикальной полимеризации получены высокомолекулярные полимеры, имеющие в основной цепи звенья винилового типа, при анионной — винилового и ацетального. При синтезе полимеров, как в условиях радикальной полимеризации с использованием редокс-систем, так и анионной в полимерных цепях на альдегидных группах самоизвестно проходят вторичные реакции, а именно: полимеризация с образованием циклических структур, передача цепи и реакция Тищенко с образованием лактонных структур. Изучение причин и механизма циклизации альдегидных групп в полимерных цепях дало возможность управлять этим процессом.

Установлено статистическое распределение различных звеньев в полимерных цепях. Проведено сравнение ММР модифицированных полимеров акролеина, полученных на различных редокс-системах. Для получения полимеров метакролеина и акролеина с большим содержанием альдегидных групп и выходом предложены способы статической гетерофазной полимеризации со специфическими редокс-системами.

Проведены реакции в цепях полимеров как с целью получения гидроксилсодержащих полимеров, так и для изучения диспропорционирования альдегидных групп, проходящего при синтезе полимера. Механизм диспропорционирования альдегидных групп на полимере предложено рассматривать как полимеризационный процесс по карбонильной группе с передачей цепи.

В. П. Зубов прочитал доклад на тему: «Чередующаяся сополимеризация по радикальному механизму». В докладе рассмотрены проблемы механизмов элементарных актов чередующейся сополимеризации и кинетического описания этих реакций, имеющих большое теоретическое и практическое значение. Природу активных центров и механизм роста цепи удалось установить для ряда систем методом ЭПР. Было, в частности, показано, что рост цепи при чередующейся сополимеризации может осуществляться как путем последовательного присоединения отдельных мономерных молекул, так и бинарных комплексов к растущим макрорадикалам. В последнем случае возможно одновременное существование двух видов непереходящих друг в друга растущих макрорадикалов: с акцепторными и донорными концевыми звеньями в полимеризующейся системе. На примере сополимеризации виниловых эфиров с производными малеиновой кислоты было прослежено влияние структуры сомономеров на переход от одного предельного механизма роста цепи к другому, а также связь механизма роста цепи со способностью мономеров образовывать донорно-акцепторные комплексы в растворе. Была рассмотрена кинетическая схема, позволяющая количественно описывать чередующуюся сополимеризацию, основанную на определении состава мономерной смеси при максимальной скорости сополимеризации при различных концентрациях мономеров. Схема позволяет, в частности, определить вклад присоединения свободных мономеров и их комплексов в реакцию роста в конкретных условиях эксперимента. В докладе В. Е. Гуля были рассмотрены принципы адгезионного взаимодействия полимеров с металлами с общих представлений адгезионного взаимодействия полимеров. Отметив, что адгезионное взаимодействие обусловлено уменьшением свободной энергии поверхности системы адгезив — субстрат, докладчик обратил внимание на то, что обычно об адгезии судят по неадекватной ей характеристике — удельной энергии адгезионного разрушения. Он отметил, что если адгезия $A = S_{\text{ист}} \sum n_i U_i$ ($S_{\text{ист}}$ истинная поверхность контакта; n_i — число адгезионных связей, а U_i — энергия связей i -го характера соответственно), то адгезионная прочность $A = K (S_{\text{ист}} \sum n_i U_i)$, где K — функция, отражающая условия разрушения (скорость расслаивания, температуру, коэффициент перенапряжения). На примере сопоставления временной и температурной зависимости адгезионной прочности и истинной поверхности контакта был продемонстрирован механизм развития $S_{\text{ист}}$ во времени, который оказался микрореологическим для случая адгезии расплава полиолефинов и алюминиевой фольги.

Доклад Ю. С. Липатова был посвящен структуре и свойствам взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). В докладе рассмотрен новый тип полимерных композиций, получаемых формированием сплита трехмерного полимера в матрице другого сплита полимера. Получение таких взаимопроникающих сеток осуществляется путем набухания сетки-матрицы в реакционной системе, способной образовывать вторую сетку. На примере ВПС на основе полиуретана и сополимера стирола с дивинилбензолом, а также полиуретана и полиуретанакрилата были рассмотрены термодинамические параметры, характеризующие ВПС, и оценена доля переходного слоя,

возникающего вследствие несовместимости компонентов при формировании ВПС, и энталпии и свободные энергии смешения двух сеток. Было показано, что существенный вклад в структуру и термодинамические свойства ВПС вносит переходный слой, являющийся зоной, где реализуется термодинамическая несовместимость компонентов. При этом процессы формирования ВПС существенно определяются структурой сетки-матрицы, адсорбционное взаимодействие с которой компонентов, образующих вторую сетку, оказывает влияние на условия образования проникающей сетки и ее структуру.

Были приведены результаты изучения впервые синтезированного нового класса взаимопроникающих сеток на основе олигоэфирацрилатов и сополимера стирола с дивинилбензолом, получаемых по механизму «живой» анионной полимеризации. Методами рентгеновского рассеяния под малыми углами определены количественно параметры, характеризующие степень гетерогенности сетчатой структуры и размеры гетерогеностей. Показано, что структурная гетерогенность ВПС является фактором, определяющим их основные свойства.

В. А. Пономаренко прочитал доклад на тему: «Ионная полимеризация гетероциклов». В докладе всесторонне рассмотрены проблемы строения и реакционной способности активных центров катионной, анионной и координационно-анионной полимеризации гетероциклов. Кинетический изотропный эффект по ^{13}C и ^{14}C позволяет получить надежную информацию о строении указанных активных центров. С помощью этого метода, в частности, были впервые получены экспериментальные доказательства того, что активным центром катионной полимеризации диоксолана является циклический оксониевый ион. Полимерная цепь оказывает существенное влияние на строение, стабильность и активность центров ионной полимеризации. При анионной и координационно-анионной полимеризации α -окисей, α -тиоокисей N-карбоксиангидридов α -аминокислот последние звенья полимерной цепи образуют вокруг металла и катиона асимметричную координационную сферу, подобную правой и левой спиральям полипептидов, что обусловливает появление энантиоморфных активных центров, стабильность и активность которых зависит от природы металла или катиона и строения связанных с ними последних 6–10 звеньев полимерной цепи, в частности, их микроструктуры, донорной способности гетероатомов и природы боковых групп. Образование таких активных центров позволяет объяснить протекание не только стереоспецифической, но и стереоселективной полимеризации указанных гетероциклов при их координационно-анионной и анионной полимеризации.

На этом же заседании В. Г. Баранов от своего имени и от имени С. Я. Френкеля прочитал доклад на тему «Топоморфизм и фазовый дуализм полимеров».

В заключение С. А. Аржаков как член оргкомитета Каргинских чтений 1977 г. подвел общие итоги этих юбилейных чтений, отметив широкий фронт тематики докладов, их глубину и большой научный интерес. «Эти чтения, — сказал С. А. Аржаков, — отражают значительное развитие в нашей стране фундаментальных работ в области полимерной науки, они превратились в подлинный форум теоретических достижений макромолекулярной химии и физики, явились достойным выражением памяти о В. А. Каргине».

С. А. Аржаков внес предложение о проведении следующих Каргинских чтений 1978 г. в стенах Научно-исследовательского института химии и технологии полимеров им. В. А. Каргина, основателем и первым научным руководителем которого был по существу В. А. Каргин.

Козлов П. В.