

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 10

ХРОНИКА

УДК 541.64:004

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

Однинадцатые Каргинские чтения состоялись 23 января 1981 г. на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

На открытии член оргкомитета Н. А. Платэ отметил, что чтения – дань памяти выдающемуся ученому нашей страны, внесшему существенный вклад в развитие науки о полимерах, в развитие отечественной полимерной индустрии.

Доклад В. А. Кабанова по работам В. А. Каргина в области полимеризации и их дальнейшему развитию носил мемориальный характер.

Как отметил докладчик, глубокий интерес В. А. Каргина к области синтеза полимеров был стимулирован работами Уотсона и Крика по структурному принципу матричного синтеза дезоксирибонуклеиновой кислоты и работами Натта по стереоспецифической полимеризации α -олефинов, предопределившими стремительное вторжение структурно-физических подходов в классическую синтетическую химию полимеров.

Цель научных поисков В. А. Каргина – установление структурно-физических факторов, способных управлять реакциями роста полимерных цепей, и нахождение способов активации и превращения в полимеры соединений, не полимеризующихся в обычных условиях.

Основываясь на существовавших в то время объяснениях механизма стереоспецифической полимеризации, В. А. Каргин嘗試ал различными путями создавать в системах, содержащих мономер, активные твердые поверхности неорганических веществ, что должно было бы привести к осуществлению стереоспецифической полимеризации; однако, как отмечает докладчик, поставленные эксперименты не привели к положительному эффекту. В то же время применение методики конденсации молекулярных пучков мономеров и неорганических активаторов, что явилось бы одним из путей осуществления стереоспецифической полимеризации, оказалось, по выражению докладчика, счастливой находкой. Она привела В. А. Каргина, В. А. Кабанова и В. П. Зубова к открытию сверхбыстрой низкотемпературной полимеризации в твердой фазе и положила начало серии фундаментальных исследований: была установлена ускоряющая роль фазовых превращений мономеров в процессах твердофазной полимеризации, впервые осуществлена полимеризация ацетона, сформулированы представления о лабильных заготовках из молекул мономера, обусловливающих протекание полимеризационных процессов в упорядоченных системах с аномально высокими скоростями.

В начале 60-х годов В. А. Каргиным, В. А. Кабановым и Н. А. Платэ с сотр. было обнаружено и изучено явление механохимической полимеризации ряда кристаллических мономеров при их вибрационном диспергировании, которое, как и быстрые низкотемпературные реакции при фазовых превращениях, нашло объяснение в рамках представлений о лабильных заготовках. Докладчик привел конкретные примеры механохимической полимеризации кристаллических мономеров и установил связь обнаруженного явления с последующими исследованиями других авторов в области сверхбыстрой полимеризации.

Далее В. А. Кабанов подробно остановился на исследованиях школы В. А. Каргина в области химической активации мономеров в результате комплексообразования с другими молекулами, присутствующими в реакционной среде. Используя этот подход, В. А. Каргину совместно с В. А. Кабановым и В. П. Зубовым удалось впервые осуществить полимеризацию нитрилов, а совместно с В. А. Кабановым и Д. А. Топчиевым с сотр. осуществить полимеризацию и сополимеризацию ароматических гетероциклов. Докладчик осветил также работы В. А. Каргина с сотр. по спонтанной цвиттер-ионной полимеризации винилиширидиневых солей, а также открытие явления матричной полимеризации 4-винилиширидина на полистиролсульфон-

кислоте. Сама идея о влиянии комплексообразования на реакционную способность мономеров оказалась весьма плодотворной и в области радикальной полимеризации. Так, работы В. А. Каргина, выполненные в конце шестидесятых годов совместно со своими учениками и сотрудниками в МГУ, в которых было изучено влияние неорганических комплексообразователей на радикальную полимеризацию и сополимеризацию, внесли существенный вклад в формирование крупного направления, имеющего в настоящее время комплексно-радикальной полимеризацией. А исследования кинетических и стереохимических эффектов низкомолекулярных ионов при радикальной полимеризации метакриловой кислоты и ее солей, опубликованные уже после кончины В. А. Каргина, послужили, по выражению докладчика, своего рода прологом к окончательному утверждению еще одного самостоятельного раздела химии полимеризационных процессов – полимеризации ионизующихся мономеров.

Докладчик отметил, что многие из работ В. А. Каргина в области полимеризации проочно вошли в фундамент современной науки о синтезе полимеров, некоторые остались еще недописанными этюдами. Ни в одном из этих исследований В. А. Каргин не выбирал проторенных путей. Однако ни один из предложенных им новых, порой казавшихся рискованными, подходов не привел в тупик. Блестящая научная интуиция здесь, как и в других областях многогранной творческой деятельности В. А. Каргина, служила ему безотказным компасом в смелом научном поиске.

Доклад В. В. Коршака «О причинах возникновения разнозвенности полимеров и ее влияние на их свойства» касался важной проблемы влияния спонтанно возникающих разнородных звеньев в структуре цепи на комплекс химических и физических свойств полимеров. Если в низкомолекулярных веществах образующиеся побочные продукты в процессе химических превращений могут быть легко удалены при их очистке, то в полимерах все побочные продукты остаются как составная часть макромолекул, образуя аномальные звенья, т. е. приводя к возникновению так называемой химической дефектности полимера. Внимательное рассмотрение комплекса реакций, протекающих во время синтеза полимеров методами полимеризации, поликонденсации и модификации, приводят к заключению о наличии в каждом из этих процессов ряда побочных реакций, в результате которых возникает разнозвенность цепи.

В. В. Коршак перечислил основные виды разнозвенности макромолекул и обосновал понятие «коэффициент разнозвенности» (или «степень разнозвенности») для количественной характеристики указанного основного вида полимерных микроструктур. Проблема управления разнозвенностью полимеров требует знания реакций, вызывающих образование аномальных звеньев и возникновение разнозвенности. Докладчик привел наглядные схемы нормальных и побочных реакций для разных случаев синтеза полимерных соединений, иллюстрируя эти схемы наиболее характерными примерами.

Заключительная часть доклада В. В. Коршака была посвящена влиянию разнозвенности полимеров на комплекс их свойств. Разнозвенность полимеров затрудняет их кристаллизацию, понижает плотность и снижает температуры переходов из одного физического состояния в другое; одновременно повышается растворимость и эластичность полимера и понижается его механическая прочность. Химические свойства разнозвенных полимеров также отличаются от свойств аналогичных полимеров с однотипными звеньями. Эти отличия выражаются в том, что разнозвенные полимеры характеризуются более высокой реакционной способностью. В некоторых случаях разнозвенность приводит к понижению термостойкости, например полигетероариленов и других полимеров. Докладчик привел также ряд других примеров влияния разнозвенности полимеров на их термическую устойчивость и в заключение сделал общие выводы о применимости этого способа регулирования широкого комплекса физических и химических свойств полимеров в зависимости от условий эксплуатации изделий, изготовленных на их основе.

Доклад Ю. Д. Семчикова «Современные представления о влиянии реакционной среды на радикальную сополимеризацию» был посвящен работам, начатым в СССР по инициативе В. А. Каргина на рубеже 50–60 гг. В 60–70 гг. эти исследования приобрели широкий размах как у нас в стране, так и за рубежом, вновь пробудив интерес к радикальной полимеризации. Были изучены эффекты среды, обусловленные относительно сильным специфическим взаимодействием растворителей и специально вводимых комплексообразователей с реагирующими частицами (водородная связь, донорно-акцепторная связь с участием кислот Льюиса). В результате удалось существенно повысить скорость и степень радикальной полимеризации, изменить относительные активности мономеров при сополимеризации, осуществить качественно новые процессы: полимеризацию аллиловых мономеров и чередующуюся сополимеризацию.

С конца 60-х годов начался второй этап исследований – изучение эффектов среды, обусловленных слабыми взаимодействиями. К ним относятся диполь-дипольные и донорно-акцепторные взаимодействия. Эффекты первого типа проявляются в основном в сополимеризации, когда наблюдаемые изменения относительных активностей мономеров часто незначительны и могут быть обнаружены лишь современными методами расчета r_1 и r_2 . Весьма неожиданным явилось открытие исключи-

тельно сильного влияния λ -комплексов растворителя с радикалами роста на константу скорости роста неактивных мономеров винилацетата и винилбензоата. При полимеризации этих мономеров в электроноакцепторных ароматических растворителях k_p уменьшается на два порядка по сравнению с процессом в массе, тогда как при полимеризации активных мономеров (метакрилатов, стирола) k_p изменяется на 30–40%.

В самое последнее время определился новый, третий этап в изучении эффектов среды, связанный с влиянием полимерного окружения на реакцию роста. Существующие данные позволяют вполне определенно говорить, что подобное влияние проявляется, например, в зависимости r_1 и r_2 от конверсии, во влиянии на эти параметры добавок полимерной фазы. Весьма неожиданными оказались данные по зависимости состава сополимера от молекулярной массы, обнаруженные для ряда систем в условиях гомофазной сополимеризации. Считается, что эти явления могут быть связаны с избирательной сорбцией мономеров полимерными клубками, весьма чувствительной к термодинамическому сродству растворителя и полимера, и по этой причине зависящей от молекулярной массы последнего. Можно ожидать, что последнее направление будет интенсивно развиваться в ближайшее десятилетие и приведет к значительным коррективам существующей теории радикальной полимеризации и сополимеризации и к возникновению новых представлений о связи кинетических характеристик с физическими параметрами макромолекулярного клубка.

Эти исследования являются теоретической основой для разработки способа получения композиционно-однородных и чередующихся сополимеров.

В докладе К. С. Казанского «Роль макромолекул при анионной полимеризации гетероциклов» были рассмотрены особенности процессов анионной полимеризации гетероциклов, обусловленные взаимодействием активных центров роста с макромолекулами.

Два обстоятельства делают такого рода взаимодействия одним из важнейших элементов механизма анионной полимеризации ряда гетероциклов: во-первых, основным типом активных центров в этих процессах являются ионные пары, сольватация катиона которых играет определяющую роль в их реакционной способности; во-вторых, гетероцyclicные макромолекулы, образующиеся в ходе полимеризации, содержат донорные фрагменты, что в сочетании с гибкостью цепей допускает их многоцентровые взаимодействия с катионами. Особенно ярко эти тенденции проявляются при полимеризации окиси этилена и циклосилоксанов, в меньшей степени лактамов, N -карбоксиангидридов α -аминокислот и лактонов.

В случае окиси этилена четко видны эффекты, обусловленные так называемой «автосольватацией», т. е. преимущественной сольватацией растущей ионной пары собственной макромолекулы. Эффекты длины цепи в кинетике роста, проводимости «живых» полимеров, молекулярно-массовом распределении, некоторые стереохимические особенности (у замещенных оксиранов), а также характер влияния растворителей и добавок на эти процессы свидетельствуют о протекании акта роста в клубке как в микрореакторе. Квантовохимические расчеты ионных пар и их комплексов сmono- и диэфираами, а также прямые исследования взаимодействия полиэтиленоксида с катионами, недавно выполненные автором доклада, делают такую точку зрения вполне обоснованной.

При полимеризации циклосилоксанов те же эффекты наблюдали в менее полярных средах. Имеются данные по резкому увеличению активности ионных пар с длиной полисилоксановой последовательности, однозначно приводящие к тем же выводам. Рассмотрена роль взаимодействия этого типа в других подобных системах, а также при анионной полимеризации некоторых винильных мономеров с электронодонорными заместителями.

Совокупность представленных в докладе данных свидетельствует о необходимости всестороннего учета в теории этих процессов макромолекулярной природы активных центров, для чего прежде не было особых оснований.

В докладе С. П. Папкова «Лиотропные жидкокристаллические полимерные системы» были рассмотрены два вопроса из этой новой области физики и химии полимеров: история развития представлений о жидкокристаллическом состоянии полимерных систем и положение этих систем в общей классификации полимеров по их фазовому состоянию. Было отмечено, что своему быстрому развитию область жидкокристаллических полимерных систем обязана преимущественно практическому использованию эффекта взаимоупорядочения макромолекул в растворах жесткоцепных полимеров для получения высокоориентированных и соответственно высокопрочных полимерных материалов (волокон). Обращено внимание на появление в литературе работ по изучению условий перехода в жидкокристаллическое состояние широкого класса полужесткоцепных полимеров, в частности целлюлозы и ее эфиров, что может оказаться перспективным в практическом отношении и представляет интерес в теоретическом аспекте.

Во второй части доклада рассмотрена классификация полимерных систем по фазовому состоянию с учетом того, что полимеры как конденсированные системы могут находиться в зависимости от гибкости (жесткости) цепи, температуры и концентрации кроме аморфного и истинно кристаллического также и в третьем фазовом состоянии – жидкокристаллическом. Для многих реальных полимерных систем,

находящихся первоначально в силу условий их получения в термодинамически неравновесном аморфном состоянии, возможна такая последовательность в смене фаз при постепенном повышении температуры: метастабильная аморфная, метастабильная жидкокристаллическая, истинно кристаллическая, стабильная жидкокристаллическая, стабильная аморфная. Торможение или стимулирование кинетики фазовых превращений из метастабильного аморфного в метастабильное жидкокристаллическое и далее в кристаллическое фазовое состояние путем изменения условий термообработки позволяет регулировать свойства получаемых полимерных материалов.

Козлов П. В.