

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

1982

№ 10

ХРОНИКА

УДК 006.3:541.64

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

Двенадцатые Каргинские чтения были организованы 22 января 1982 г. на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

В своем вступительном слове председатель оргкомитета Каргинских чтений П. В. Козлов отметил юбилейный характер этих чтений, поскольку 23 января 1982 г. исполняется 75 лет со дня рождения В. А. Каргина. Была еще раз отмечена выдающаяся роль В. А. Каргина как одного из основоположников становления и развития науки о полимерах.

Как и на всех предыдущих чтениях, первый доклад, прочитанный Г. П. Андриановой, носил мемориальный характер и был посвящен работам В. А. Каргина в области структурной (физической) модификации полимеров и их дальнейшему развитию. Г. П. Андрианова отметила, что выбор темы доклада в день 75-летия со дня рождения акад. В. А. Каргина является знаменательным, ибо вопросы структурной организации полимеров и проблемы, связанные с влиянием структуры аморфных и кристаллических полимеров на весь комплекс химических, физико-химических и физико-механических свойств полимерных материалов, были наиболее близкой и дорогой для него темой в последние 10–15 лет его жизни.

Первые работы В. А. Каргина в области структуры полимеров были выполнены уже в период 1937–1941 гг. Эти работы были посвящены исследованию целлюлозы и ее эфиров, что было вызвано необходимостью создания научных основ формования волокон и пленок прежде всего на основе эфиров целлюлозы. Часть этих работ, выполненная совместно с Н. В. Михайловым, привела к созданию новых методов упрочнения вискозных волокон, а другая, выполненная совместно с П. В. Козловым, — к разработке методов формования высокопрочных и малоусадочных эфирцеллюлозных пленок для их использования в химико-фотографической промышленности.

Г. П. Андрианова подробно остановилась на историческом генезисе развивающихся акад. В. А. Каргина представлений о надмолекулярной структуре полимеров, которым были посвящены многие работы последнего периода его творческой деятельности. Как известно, анализируя развивавшиеся в мировой науке в довоенный период и в первое послевоенное десятилетие представления о строении полимеров, основанные на модели так называемых «бахромчатых мицелл», и сопоставляя их с уже имеющимися в то время довольно большим числом экспериментальных фактов, В. А. Каргин первым обратил внимание на их несоответствие. Еще в 1955 г. им совместно с Г. Л. Слонимским была предпринята попытка критического рассмотрения вопроса о фазовом состоянии кристаллических полимеров и особенностях их структурообразования. Наиболее полно концепция В. А. Каргина о строении полимеров была выражена в известной статье, написанной в 1957 г. совместно с Г. Л. Слонимским и А. И. Китайгородским, где впервые была сформулирована идея о возможности высокой степени упорядоченности в полимерных телах уже в пределах аморфного их состояния. В докладе было подробно проанализировано историческое значение, которое имела эта работа для развития исследований в области структуры и физической модификации полимеров. На основе идей В. А. Каргина и под его непосредственным руководством были проведены работы по исследованию структурообразования в кристаллических полимерах из разбавленных растворов, а также при их кристаллизации в блоках, пленках, волокнах и по изучению влияния структурообразования на физико-механические свойства полимерных материалов. Эти работы имели в целом огромное значение для создания современных представлений о надмолекулярной структуре полимеров и их значении для технологии изготовления полимерных материалов. Выполненные циклы работ позволили выявить широкое многообразие структурных форм надмолекулярной организации кристаллизующихся полимеров, возможность структурообразования в пределах аморфного состояния, взаимосвязь между физической структурой полимерных материалов и комплексом их свойств, возможность направляемого регулирования физико-механических характеристик полимерных материалов. Это привело к разработке научных основ создания материалов с заданными свойствами путем физической (структурной) модификации полимеров.

В докладе были подробно охарактеризованы также принципиальные результаты,

полученные В. А. Каргиным и руководимой им школой советских исследователей в области физической модификации полимеров, к которым относятся доказательства влияния искусственных зародышей кристаллизации на структуру и поведение полимерных материалов (совместно с Т. И. Соголовой); открытие возможности развития больших обратимых деформаций кристаллических полимеров в области низких (вплоть до температур жидкого азота) температур, развивающихся по энергетическому механизму путем скольжения элементов структуры с образованием новых поверхностей раздела на микроуровне (совместно с Г. П. Андриановой); выяснение роли поверхностно-активных веществ в процессе кристаллизации полимеров (совместно с Н. Ф. Бакеевым и П. В. Козловым); доказательства принципиальной неоднородности деформаций кристаллических полимеров в широкой области температур (совместно с Г. П. Андриановой, Н. Ф. Бакеевым, Г. Г. Каудашем); обнаружение специфических эффектов воздействия ударных волн на структуру и свойства кристаллических полимеров (совместно с В. И. Гольданским, И. Ю. Царевской); доказательства длительной структурной «памяти» кристаллических полимеров после плавления (совместно с Н. Ф. Бакеевым); изучение ближнего порядка в различных аморфных полимерах (совместно с Г. С. Марковой, Ю. К. Овчинниковым) и многие другие.

Особое место в этом ряду результатов в докладе было отведено созданному В. А. Каргиным направлению, связанному с развитием методов структурной модификации аморфных полимеров путем введения микроликических определенных низкомолекулярных или олигомерных веществ, приводящих к аномально высоким эффектам их влияния на механические свойства и температуру стеклования аморфных полимеров (совместно с П. В. Козловым) и вызывающих чрезвычайно резкое (до 30 раз) снижение вязкости расплавов полимеров (совместно с Г. П. Андриановой). В докладе было показано также, что эти результаты научных исследований В. А. Каргина нашли широкое применение в технологической практике при создании полимерных материалов с заданными свойствами и оптимизации технологических процессов переработки полимеров. Принципиальные концепции, развиваемые В. А. Каргиным, дополненные и уточненные последующим обширным экспериментальным материалом, полученным с использованием новейших современных методик, позволяют решать такие важнейшие задачи, стоящие в настоящее время перед наукой о полимерах, как создание высокомодульных высокопрочных полимерных материалов на основе традиционных гибкоцепных полимеров, широкое использование в современной технологической практике структурообразования в жесткоцепных полимерах, доходящее до перехода в жидкокристаллическое состояние; создание нового высокодисперсного ориентированного состояния полимеров.

Г. П. Андрианова неоднократно подчеркивала особую роль В. А. Каргина в развитии отечественной полимерной науки, которая состояла не только в выдвижении новых концепций, обосновании теоретических представлений, получении новых интересных экспериментальных фактов, но и в создании отечественной школы ученых и специалистов промышленности, которые используют и развивают плодотворные идеи акад. В. А. Каргина в науке и промышленности.

В докладе В. А. Каабанова «Синтетические полимеры в иммунологии» рассмотрены искусственные антигенные комплексы в свете гипотезы об их кооперативном взаимодействии с клеточными мембранами. Была показана способность полимеров усиливать иммунологические реакции организмов (адьюванное действие) и сообщалось о том, что на основе гипотезы о механизме адьюванного действия линейных полизэлектролитов синтезированы иммуногены нового типа, представляющие собой растворимые поликомплексы (конъюгаты) бычьего сывороточного альбумина, бычьего гамма-глобулина и некоторых других белков с полизэлектролитами – кватернизованными поливинилпиридинами. Показано, что при иммунизации мышей поликомплексами образуется в 50–100 раз больше антителообразующих клеток по сравнению с растворами соответствующих чистых белков. Антителообразующие клетки специфичны по отношению к соединенным с полизэлектролитами белковым антигенам (или гаптенам). В отличие от исходных белков их комплексы с линейными полизэлектролитами вызывают тимус-независимый иммунный ответ. Физико-химическая основа проявления обнаруженных иммунологических свойств комплексов белков (а также гаптенов) с полизэлектролитами по всей вероятности заключается в способности свободных участков полизэлектролитов к кооперативной сорбции на поверхности иммуноактивных клеток. В рамках этих представлений предложен общий механизм действия изученных иммуногенов. Иммуногены, содержащие в своем составе линейные полимерные носители, уже сейчас могут представить интерес для получения антисывороток и антител путем иммунизации животных, а в перспективе – в качестве искусственных вакцинирующих препаратов.

В докладе А. Б. Зезина «Растворимые нестехиометрические полизэлектролитные комплексы – новый класс водорастворимых полимеров» рассмотрены новые данные, касающиеся синтеза, структуры и свойств нестехиометрических полимер-полимерных солей, образующихся в результате реакций между противоположно заряженными линейными синтетическими полизэлектролитами. Приведены результаты изучения продуктов незавершенных и завершенных реакций. Показано, что свойства таких соединений определяются как состоянием ионизации звеньев полизэлектролита, включенных в поликомплекс в избытке, так и глубиной превращения в реакции между полизэлектролитами. Экспериментальные результаты интерпретированы в терминах модели, представляющей собой частицу нестехиометрического поликомплекса в виде блок-сополимера с чередующимися однотяжными последовательностями звеньев полизэлектролита, включенного в избытке, и двухтяжными последовательно-

стями пар звеньев обоих полиэлектролитов, образовавших друг с другом солевые связи. Особое внимание уделено свойствам нестехиометрических поликомплексов в водных растворах простых солей. Обнаружено, что частицы таких поликомплексов претерпевают глубокие структурные превращения, сопровождающиеся перераспределением системы межмолекулярных солевых связей внутри частиц поликомплекса. Введение возрастающих количеств солей в растворы приводит к компактизации частиц поликомплекса и к выпадению поликомплекса из раствора. Фазовому разделению предшествует обмен между частицами поликомплекса и составляющими их полиэлектролитами, что приводит к диспропорционированию в растворах. В результате диспропорционирования в изученных системах появляются два типа частиц поликомплекса, имеющих сильно различающиеся составы. Рассмотрены возможные области применения нестехиометрических полиэлектролитных комплексов в качестве флокулянтов и стабилизаторов различных коллоидных систем.

Наконец, последним на утреннем заседании Каргинских чтений был доклад А. С. Кузьминского «Актуальные проблемы современной механохимии эластомеров».

Механохимия как самостоятельная ветвь современной химии полимеров сформировалась в течение последних 30 лет главным образом под влиянием основополагающих работ В. А. Каргина и его научной школы.

В процессе синтеза, переработки, получения композиционных материалов, при регенерации и эксплуатации резин механохимические процессы играют важную роль. Резины всегда находятся под действием внутренних или внешних напряжений. Следовательно, протекание химических процессов следует рассматривать на фоне, который создается действием механических напряжений. Механохимические процессы, приводящие к формированию эластичных композиционных материалов, вызывают и их разрушение. В то же время механические напряжения способствуют развитию упругих и высокозластических деформаций. Если первые приводят к активации и деструкции молекулярных цепей, то вторые – к ориентации и анизотропии свойств эластомеров. Внутренние и внешние напряжения распределяются неравномерно на всех уровнях от химических связей, сегментов, межфазных слоев, частиц диспергированного наполнителя до материала как сплошной среды. Возникающие градиенты напряжений вызывают аномальный перенос ингибиторов и пластификаторов, в результате чего состав резины в процессе эксплуатации существенно изменяется и определяется не только исходным составом системы, но и режимом нагружения. Концентрация же растворенных ингредиентов, как и скорости реакции в различных участках структуры, является функцией распределения напряжений. Обнаруженные закономерности оказывают значительное влияние на старение и температуру стеклования резин. Происходит сближение температурных пределов работоспособности (нижнего и верхнего).

Деформация, как и активные наполнители, вызывает заторможенность полимерной матрицы, влияет на локальные свойства среды вокруг активных центров и реакционную способность последних. Показано, что эффективность действия ингибиторов существенно зависит от заторможенности матрицы. Даже завершающий акт разрушения резин имеет механохимическую природу, что установлено прямыми наблюдениями (сильное влияние ингибиторов на скорость разрыва, тепловые эффекты этого процесса).

Механохимические процессы могут инициироваться не только механическим напряжением, но и химическими реакциями. К ним относятся также распространенные процессы, как озонное растрескивание и химическая релаксация, химическое стеклование, химическая диффузия.

С учетом новых данных и представлений следует дать более широкое определение механохимических процессов в полимерах. К механохимическим можно отнести процессы, в которых механические напряжения прямо или косвенно изменяют скорость химических реакций, состав, структуру и свойства полимеров. Инициированные механохимические процессы могут не только напряжения, но и химические реакции.

Вечернее заседание Каргинских чтений, на котором председательствовал С. А. Аржаков, было посвящено трем докладам.

Доклад Э. Ф. Олейника и Н. С. Ениколова «Новые физические явления в полимерных стеклах» содержал новые интересные данные (которые не находят объяснения из обычно принятых представлений) по поведению сетчатых и линейных полимеров, синтезированных из простых диглицидиловых эфиров и ароматических аминов.

Так, при образовании полимера из жидких текучих мономеров или олигомеров по ходу реакции реагирующая система превращается в жесткое и прочное стекло. Оказалось, что температура стеклования (размягчения) такого стекла полностью определяется его температурой отверждения, так что $T_c \approx T_{\text{отв}}$ вплоть до достижения достаточно высокой критической температуры $T_c^{\text{макс}}$, которая остается далее постоянной вне зависимости от $T_{\text{отв}}$. Изменяя условия отверждения, можно добиться очень больших вариаций T_c , например от 70 до 145°. Обнаружено, что этот результат не может быть объяснен низкими величинами конверсии в реакции отверждения и связан с изменением структуры свободного объема в полимерном стекле.

Далее апоксидные полимеры, полученные при низких $T_{\text{отв}}$, характеризуются повышенной концентрацией химических «дефектов» непрореагировавших функциональных групп. Однако несмотря на это и несмотря на низкие значения T_c полимеров, полученных при низких $T_{\text{отв}}$, механические свойства таких полимеров в стекло-

образном состоянии (модуль Юнга при растяжении, прочность) оказались чрезвычайно высокими. Плотность таких стекол при этом практически не меняется с изменением $T_{\text{отв}}$. Этот факт вместе с низкими значениями T_c противоречит современным свободнообъемным представлениям о простой связи свободного объема (а значит и молекулярной подвижности) в стеклах с их свойствами. Высказана гипотеза о решающей роли распределения свободного объема в полимерном стекле по френкелевским дыркам различных размеров. Дырки большого размера определяют процесс стеклования (размягчение), а малого – механическое поведение образца. Различные дырки в стекле подвержены постоянным динамическим изменениям под действием внешних сил и температуры. Малые дырки сливаются в мультиплеты, а большие расщепляются на меньшие. Именно этим процессом определяется релаксация структуры и свойств стеклообразных веществ. Наконец, при изучении эпоксидных полимеров оказалось, что все известные полимерные стекла в предельном случае можно разделить на два класса: стекла, которые требуют большой энергии для перехода стекло – расплав, и стекла с малой энергией этого перехода. Для стекол первого класса (к ним относятся полизопоксиды) фактором, лимитирующим процесс стеклования, является межмолекулярное взаимодействие, а для полимеров второго класса – внутрицепная жесткость. Ко второму классу относятся такие полимеры, как полистирол, полиметилметакрилат, поликарбонат. Такой подход позволяет понять особенности поведения сополимерных стекол.

Доклад Г. А. Патрикеева был посвящен макроструктурным неоднородностям поверхности слоя однооснорастянутых сплошных эластомеров. Как известно, для изучения структуры полимеров В. А. Каргин применил «полимерографию», используя для травления поверхности полимеров растворители, а Огрель с сотр., применяя полимерографию, установил макроскопическую неоднородность поверхности ряда ненаполненных недеформированных резин. В работах Г. А. Патрикеева совместно с Б. Чыонгом и А. П. Кондратовым было установлено явление образования в поверхностных слоях однооснорастянутых резин при смачивании растворителем специфического рельефа – «продольных бороздок» макроскопических размеров. В попечном направлении рельеф бороздок характеризуется чередованием выпуклостей и углублений; вследствие быстрого впитывания растворителя глубинными слоями резины уже через несколько секунд бороздки не наблюдаются. Для измерения ширины бороздок при малых степенях увеличения был специально разработан метод нанесения «адгезионных меток», основанный на двух приемах: на смачивание поверхности растянутого на 100–300% образца резины растворителем и на нанесении через 1–5 с дешифрирующего порошка (сажи и оксида цинка), который вследствие флокулляции в растворителе не проникает в углубления бороздок. В момент нанесения адгезионные метки отражают сформировавшийся к моменту нанесения рельеф поверхности, поэтому могут рассматриваться как структурные. Однако при сокращении образца адгезионные метки выполняют функцию геометрических меток, по изменению конфигурации которых можно судить о сложных и неоднородных локальных перемещениях поверхностных слоев. Адгезионные метки, нанесенные на сократившийся образец, предварительно смоченный растворителем в растянутом состоянии, существенно отличаются от геометрических меток сократившегося образца, отражая действительно сформировавшийся рельеф поверхности сократившегося образца. Рельеф продольных бороздок не зависит от направления вырубки образцов из резиновой пластины, что отражает изотропность макроструктур.

При многократном чередовании смачивания поверхности растянутых резин и впитывания растворителя продольные бороздки образуются в одних и тех же местах, что отражает особенности структуры растянутой резины.

Было установлено, что бороздки не образуются при испытании очень тонких образцов резин, а также при двусосных растяжениях.

Крайне распределения продольных бороздок по ширине весьма широки и существенно различаются для ненаполненных резин (тип А) и для резин, содержащих сажу (тип Б). Для резин типа А средний линейный размер ширине бороздок в растянутом состоянии δ_A равен ~80 мкм, а для резин типа Б ~40–50 мкм. В приближении несжимаемости геометрический объем растянутых v_A и сократившихся v_B «макроблоков» можно оценить по формуле $v_A = \lambda^{1.5} \cdot \delta_A^3 = \delta_0^3 = v_0$, где λ – степень растяжения, а δ_0 – средняя ширина продольной бороздки. Соотношение рассчитываемых объемов макроблоков для резин типа А и Б $v_A : v_B$ меняется в пределах 4 : 1 – 8 : 1.

Для выяснения причин формирования обнаруженного рельефа, отражающего, как представляется докладчику, макроструктурные неоднородности однооснорастянутой резины, необходима постановка дополнительных опытов и последующее специальное обсуждение.

Доклад Р. Г. Жбакова был посвящен исследованию конформаций некоторых полисахаридов в конденсированном состоянии.

В докладе приведены некоторые основные результаты систематических исследований конформационных и других структурных характеристик важнейшего природного полимера – целлюлозы, ее производных, других полисахаридов. Для анализа конформаций этих полимеров в конденсированном состоянии (волокна, пленки, порошки) были использованы эффективные для этих целей неразрушающие методы колебательной спектроскопии, наиболее чувствительные к геометрии молекул. Особое внимание в докладе удалено новым аналитическим возможностям таких исследований, обусловленных развитием вычислительной и инструментальной техники, квантовой электроники, теоретического конформационного анализа. Выдвинута идея

и разработаны общие принципы системы программного использования методов молекулярной спектроскопии. На примере определенного класса соединений – целлюлозы, ее производных и других полисахаридов, развитого аппаратурного и математического обеспечения разработана конкретная система программного использования метода ИК-спектроскопии. В докладе детально проанализированы все основные виды конформационных состояний макромолекул целлюлозы и некоторых других практических важных полисахаридов: конформаций самих пиранозных циклов, поворотной изомерии циклов относительно друг друга, ротамеров оксиметильных и гидроксильных групп (их заместителей).

Пиранозные циклы макромолекул целлюлозы, ее производных, ряда других полисахаридов имеют одну наиболее предпочтительную конформацию кресла, а сами циклы относительно слабо подвижны относительно друг друга. Многообразие конформационных состояний макромолекул целлюлозы и ее производных и обусловленная этим многообразием состояний физическая структура определяются ротамерами оксиметильных и гидроксильных групп (их заместителей). На примере кристаллизующихся эфиров целлюлозы установлена специфическая чувствительность определенных типов ротамеров боковых групп к процессам получения пленок и волокон, ориентации и кристаллизации.

Весьма существенно, что наиболее устойчивому взаимному расположению элементарных звеньев соответствует и наибольшее число возможных ротамеров боковых групп. Это обстоятельство объясняет принципиальную возможность существования различных структурных модификаций целлюлозы (с определенными степенями упорядоченности) и соответствующих им различных систем внутри- и межмолекулярных водородных связей. Проведено детальное исследование этих связей.

С помощью метода численного дифференцирования спектров и автоматизированной системы для ИК-спектроскопии впервые установлено общее число энергетически неравноценных водородных связей как в высокоупорядоченных, так и в наименее упорядоченных областях целлюлозы. Обнаружена зависимость параметров Н-связей в этих областях, что экспериментально обосновывает идею В. А. Каргина о взаимосвязи структурных свойств аморфных и кристаллических областей полимеров. Проведенный цикл исследований позволил впервые сформулировать общие представления о физике макромолекул целлюлозы и ее производных.

Козлов П. В.