

## ХРОНИКА

**ВСЕСОЮЗНОЕ СОВЕЩАНИЕ  
«КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ»**

10–12 января 1984 г. в Черноголовке состоялось Всесоюзное совещание «Кинетика и механизм макромолекулярных реакций», организованное Научным советом по высокомолекулярным соединениям АН СССР и Отделением Института химической физики АН СССР. На совещании рассмотрены теоретические и экспериментальные методы исследования кинетики и механизма макромолекулярных реакций, возможности синтеза новых полимеров с помощью макромолекулярных реакций, формирование трехмерных сеток, межмолекулярные реакции. Среди 200 участников совещания были ведущие специалисты институтов АН СССР, отраслевых научно-исследовательских институтов и высших учебных заведений.

К участникам совещания с приветствием обратился Ф. И. Дубовицкий, который рассказал о развитии работ по исследованию макромолекулярных реакций в ОИХФ. Во вступительном слове председатель Оргкомитета совещания Н. А. Платэ отметил, что именно химическая модификация в настоящее время представляется основным методом синтеза новых полимерных веществ на основе крупнотонажных полимерных материалов. В связи с этим актуальное значение приобретают исследования кинетических закономерностей макромолекулярных реакций. Н. А. Платэ подчеркнул, что настала необходимость в выявлении наиболее актуальных в теоретическом и практическом аспектах проблем в данной области и координации деятельности различных научно-исследовательских учреждений, направленной на решение этих проблем.

На совещании заслушано 22 доклада и 86 стендовых сообщений. В конце каждого из шести заседаний проходила оживленная дискуссия.

Ряд докладов и стендовых сообщений был посвящен рассмотрению общих закономерностей макромолекулярных реакций.

В докладе А. Д. Литмановича (ИНХС АН СССР) рассмотрена обобщенная модель макромолекулярной реакции, учитывающая влияние на реакционную способность полимера как внутри-, так и межмолекулярных взаимодействий, и предложен метод описания кинетики макромолекулярной реакции в рамках этой модели. Рассмотрены также некоторые аспекты развития методологии исследований в этой области.

В докладе О. В. Ноа и Н. А. Платэ (МГУ) обсуждалась роль конформационных эффектов в полимераналогичных и внутримолекулярных реакциях, рассмотрены результаты расчета кинетики таких реакций, полученные методом прямого машинного моделирования процесса для цепей на решетках и приближенным аналитическим методом.

В докладе Л. Б. Строганова, А. Н. Олоновского, О. В. Ноа и Н. А. Платэ (МГУ) показана важность корректного решения обратных задач теории «эффекта соседа» в полимераналогичных реакциях, представлены пути и методология расчета кинетических констант из экспериментальных данных.

Влиянию длины цепи на реакционную способность концевой функциональной группы макромолекул посвящен доклад С. Г. Энтелиса и С. М. Батурина (ИХФ АН СССР). На ряде примеров авторы обсудили причины наблюдаемых зависимостей константы скорости реакции концевой функциональной группы от длины цепи.

Анализ данных, полученных при исследовании динамических свойств макромолекул полимеров и сополимеров различного строения и их реакционной способности в различных реакциях, проведен в докладе М. Г. Краковяка и Е. В. Ануфриевой (ИВС АН СССР). Показано, что изменение подвижности фрагментов полимерной цепи, содержащих функциональные группы, сопровождается изменением их реакционной способности.

В докладе Э. Ф. Олейника (ИХФ АН СССР) затронут один из материаловедческих аспектов реакций с участием макромолекул, когда система меняет свое релаксационное состояние (отверждение термореактивных систем, образование полимидов и т. д.). Происходящий при этом переход жидкость – стекло существенно влияет на структуру и свойства образующегося полимера, в частности на температуру стеклования.

На совещании проанализированы возможности химической модификации ряда крупнотоннажных полимеров.

В докладе Б. А. Долгоплоска (ИНХС АН СССР) рассмотрены некоторые реакции в цепях ненасыщенных полимеров: дегидрирование полидиенов, приводящее к образованию полисопряженных систем; изомеризация полидиенов; циклодеструкция полиалкенамеров под влиянием катализаторов метатезиса. Оживленную дискуссию вызвали развитые автором идеи о принципиально новом подходе к созданию каучукоподобных материалов путем реакций между «звездообразными» олигомерными заготовками.

Е. Н. Кроцачева (ВНИИСК) рассмотрела многочисленные исследования по синтезу высокого- и низкомолекулярных полимеров диенов с принципиально новым комплексом свойств за счет введения различных функциональных групп; наибольший интерес при этом представляют реакции, при которых введение функциональных групп не сопровождается побочными процессами деструкции и структурообразования.

В докладе Л. С. Гальбрайха (Московский текстильный институт) обсуждены основные факторы, определяющие реакционную способность полисахаридов (особенности химического строения, конформация элементарного звена, тип структурной модификации, интенсивность межмолекулярного взаимодействия), сформулированы представления о взаимосвязи между особенностями строения полисахаридов и скоростью отдельных элементарных актов прививочной полимеризации.

Использованию теоретических и кинетических исследований для решения задач оптимизации промышленных процессов химической модификации полимеров на примере жидкокфазного хлорирования ПЭ в барботажных реакторах полупериодического и непрерывного действия посвящен доклад Е. Б. Бруна и В. А. Филимонова (ГОСНИИХлорпроект). В основу модели положена кинетическая схема «эффекта соседа», учитывающая отрицательное индукционное влияние атомов хлора в  $\text{CHCl}_3$ -группах на активность соседних по цепи СН-связей.

Вопросы хлорирования полиолефинов как основного метода целенаправленной модификации их свойств рассмотрены в докладе Г. М. Ронкина (ГОСНИИХлорпроект). Показано, что методом хлорирования на основе промышленных полиолефинов можно получить гамму новых эластичных или полузластичных, огнестойких, высокоадгезионных и прозрачных полимеров с широким комплексом новых ценных свойств.

Новому направлению — макромолекулярным реакциям в механических полях — посвящен доклад Н. С. Ениколопова (ИХФ АН СССР). Открытые в работах автора эффекты чрезвычайно интенсивного перемешивания компонентов и дробления различных веществ в условиях высоких давлений и деформаций сдвига позволяют осуществлять уникальные химические реакции, в том числе синтез и превращение разнообразных полимерных соединений.

В многих докладах и стеновых сообщениях были рассмотрены вопросы формирования трехмерных сеток и химические реакции в них. В докладе Б. А. Розенберга (ОИХФ АН СССР) проведен анализ кинетики образования сетчатых полимеров и обсуждены причины, приводящие к кинетическим особенностям. Рассмотрена специфика кинетики образования и структуры сетчатых полимеров, формирующихся в наполненных системах, и показано, что в этом случае образование сетки сопровождается ее деструкцией из-за развития внутренних напряжений.

В докладе Б. И. Иржака и М. Л. Тая (ОИХФ АН СССР) представлен способ кинетического описания процессов формирования и превращения цепных и сетчатых структур, основывающийся на концепции блоков связей, дано определение понятия блоков связей, показана связь между концентрацией блоков связей и концентрациями компонентов системы.

Теории образования сеток при трехмерной поликонденсации посвящен доклад С. И. Кучanova (МГУ). Автор обнаружил интересные аналогии теории образования сеток с некоторыми задачами теории фазовых переходов и квантовой теории поля, что позволяет применять полученные в этих областях теоретической физики результаты к описанию трехмерной поликонденсации.

А. М. Ельяшевич и Л. Л. Саакян (ИВС АН СССР) представили разработанный ими алгоритм, позволяющий моделировать процесс образования сетки с учетом диффузии сшиваемых элементов и уже сшитых цепей, а также учитывать влияние диффузии полимерных цепей на межмолекулярное сшивание. Проведено сопоставление результатов моделирования с предсказаниями теорий, рассматривающих образование сетки как равновесный процесс.

Предметом ряда устных докладов и стеновых сообщений был синтез термостойких полимеров путем внутримолекулярной циклизации.

В докладе В. В. Коршака и Г. Л. Берестневой (ИНЭОС АН СССР) о термической внутримолекулярной поликонденсации гетерогенных макромолекул отмечалось, что одной из главных проблем, возникающих при использовании этих реакций для получения полигетероариленов, является достижение в целевом полимере степени циклизации, близкой к 100%. Обсуждены причины, приводящие к дезактивации части функциональных групп в полимерном реагенте. Установлена взаимосвязь между структурными особенностями исходного полимерного реагента, характером структурных превращений на молекулярном и надмолекулярном уровнях в выбранных температурных условиях реакции и особенностями термической внутримолекулярной поликликлизации.

Интересные закономерности, связывающие структуру продуктов высокотемп-

ратурной обработки полиимидов с содержанием атомов азота и их положением в цепи полимера, отмечались в докладе Ю. Н. Сазанова (ИВС АН СССР). Эти наблюдения дают основание считать азот активным ингредиентом, участвующим в образовании высококарбонизованных структур.

Проблемам кинетики и механизма внутримолекулярной циклизации  $\alpha$ -замещенных полиамидов посвящен доклад И. Е. Кардаша и А. Н. Праведникова (НИФХИ). Авторы рассмотрели влияние внутренних напряжений на характер реакции.

Большой интерес вызвали работы по полиреакциям на макромолекулах. В докладе О. В. Каргиной (ИНХС АН СССР) рассмотрена качественно новая система матричной полимеризации, в которой реализуется «узнавание» полифосфатной матрицей одного из двух присутствующих в системе мономеров при радикальной матричной полимеризации.

В докладе И. М. Паписова (МАДИ) обсуждены факторы, характерные для межмолекулярных реакций в матричной полимеризации и ее продуктах – поликомплексах: «узнавание» макромолекулярной матрицы растущими цепями как первая и необходимая стадия матричной полимеризации; «узнавание» и «самоорганизация» в интерполимерных реакциях и связанные с ними возможности матричной полимеризации на многообукивенных матрицах. Рассмотрены также композиты на основе интерполимерных комплексов и различия в поведении поликомплексов, полученных матричной полимеризацией и смешением готовых полимерных компонентов.

Доклад А. Б. Зезина (МГУ) посвящен химическим и сопряженным с ними конформационным превращениям в частицах полизелектролитных комплексов (ПЭК), которые происходят под влиянием простых электролитов. Рассмотрены также реакции, сопряженные с фазовыми разделениями в растворах ПЭК; в таких процессах различные частицы ПЭК обмениваются составляющими их макромолекулами. Обсуждены причины этих явлений, а также возможные механизмы реакций.

В стеновых сообщениях были представлены данные исследования разнообразных макромолекулярных реакций, при этом выявились тенденция использования результатов теоретических работ для количественного описания закономерностей изучаемых процессов. Следует отметить, что если проблемам формирования сеток и полиреакциям на макромолекулах посвящено значительное число сообщений, то явно недостаточно внимания было уделено методическим исследованиям и работам по модификации целлюлозы.

В результате обсуждения выявились возможности применения полученных результатов в некоторых промышленных процессах. При подведении итогов отмечена большая активность и ведущая роль советских ученых в разработке таких проблем, как общая теория реакционной способности макромолекул, формирование сетчатых полимеров, синтез термостойких полимеров внутримолекулярной циклизацией, формирование поликомплексов, макромолекулярные реакции в механических полях. Вместе с тем отмечена необходимость установления более тесных связей между теоретическими исследованиями и работами по оптимизации конкретных промышленных процессов химической модификации полимеров.

Кренцель Л. Б.