

ХРОНИКА

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

Четырнадцатые Каргинские чтения, состоявшиеся на химическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова 23 января 1984 г., отличались по своей тематической направленности от всех чтений прошлых лет. Если ранее в докладах на Каргинских чтениях освещались успехи тех или иных разделов самой науки о полимерах, то данные чтения, учитывая большой вклад В. А. Каргина в развитие полимерной индустрии нашей страны, были посвящены рассмотрению научно-технических проблем в различных отраслях промышленности полимерных материалов.

В докладе С. П. Папкова о современных проблемах в области искусственных волокон отмечена большая роль ранних работ В. А. Каргина в теоретическом обосновании процессов получения искусственных волокон как одного из важных направлений в технологии переработки полимеров. Последующее быстрое развитие этой отрасли промышленности выдвинуло большое число новых проблем, среди которых наряду с задачами совершенствования технологических процессов и интенсификации производства крупнопонижных волокон бытового назначения особое значение в последние годы приобретает создание волокнистых материалов для технических целей. В связи с этим рассмотрен ряд специфических особенностей волокон, к которым следует отнести следующие: анизотропия механических свойств, позволяющая придать полимерным волокнам высокие прочности, обеспечивающие получение уникальных армированных пластических масс; упругие свойства волокон, на основе чего создаются демпфирующие конструкции технического назначения и формостойчивые ткани; высокоразвитая удельная поверхность, используемая для изготовления эффективных ионообменных материалов, полых волокон для разделительных целей на принципе обратного осмоса и аппаратуры для очистки газов и жидкостей от тонких дисперсий; межволоконные капиллярные свойства, играющие важную роль при взаимодействии волокнистых материалов с жидкостями, а также другие свойства, определяющие новый этап в разработке и практическом применении волокон для современной техники.

В докладе С. А. Рожакова, посвященном проблемам научно-технического прогресса в области органических покрытий, рассмотрена специфика применения полимерных материалов, являющихся композиционной многокомпонентной системой, используемой в виде тонких слоев, наносимых на различные подложки; поэтому физико-химические и физико-механические свойства покрытий обусловливаются также поверхностными явлениями между полимерными связующими и наполнителем, а также между связующим и поверхностью, на которую наносится покрытие. На примере защиты металлов от коррозии, показано, что научно-технический прогресс и эффективность народного хозяйства страны в целом выдвигают производство материалов для покрытий на одну из самых важных и передовых позиций.

В докладе приведена классификация применяемых в настоящее время лакокрасочных материалов, из которой следует, что большой ассортимент этого класса продуктов обусловлен огромным количеством функций, которые они выполняют. Из рассмотрения этой классификации сформулированы научные задачи, определяющие потенциальное влияние материалов для покрытий на технический прогресс в народном хозяйстве. Исходя из этих задач, рассмотрены научные вопросы, связанные с созданием материалов для покрытий на основе новых типов олигомеров, содержащих только сопряженные двойные связи, а также неводных дисперсий, получаемых в процессе полимеризации мономеров. Отмечены особенности использования полимеров для покрытий в воде порошковых красок, где основной задачей является создание систем, способных за счет высокого смачивания поверхности изделия давать тонкослойные покрытия с высокими защитными свойствами.

В докладе подробно рассмотрены электрохимические методы нанесения покрытий, показаны их преимущества перед другими способами окраски и сформулированы задачи, которые надо решать для широкого применения электрофореза или его модификаций.

Приведены данные по отверждению покрытий УФ-излучением, отверждению ускоренными электронами и сформулировано направление исследований полимеризации под действием указанных источников.

Рассмотрены также некоторые вопросы физикохимии защитных свойств полимерных покрытий, назначение большинства из которых – защита металлов от коррозии. Отмечена необходимость изучения основных закономерностей коррозионного процесса, происходящего под покрытием, для прогнозирования поведения систем в условиях эксплуатации. Указано на необходимость более детального изучения свойств полимерного покрытия в качестве диффузионного барьера для воды, кислорода и других агрессивных агентов коррозии. Это диктует актуальность исследования физико-химических свойств покрытий, особенностей и степени завершенности релаксации возникающих внутренних напряжений, молекулярной и надмолекулярной структур, образующихся при формировании тонких слоев на поверхности защищаемого материала.

Из рассмотрения состояния проблемы полимерных покрытий и задач, перечисленных в докладе, очевидна сложность вопросов, обусловленная не только спецификой применения полимеров в виде тонких пленок на подложке, но и тем, что в этой области знаний концентрируются кроме науки о высокомолекулярных соедини-

нениях практически все химические науки и некоторые из разделов физики. Поэтому для решения перечисленных в докладе вопросов необходимо привлечение более широкого круга исследователей.

В докладе В. В. Гузева о научно-технологических проблемах органического стекла и поливинилхлорида на примере ряда проблемных задач убедительно показано, что успех создания органического стекла, наполненных и ударопрочных материалов на основе поливинилхлорида, закладывается уже на начальной стадии при синтезе полимера. В докладе показано, что объединяющей концепцией многих проблем этих материалов является развитое в свое время В. А. Каргина учение о структурной гетерогенности полимеров, которая формируется как надмолекулярная структура уже в процессе синтеза полимера. Рассмотрены результаты электронно-микроскопических исследований и изложен выдвинутый на их основе механизм возникновения в ходе полимеризации надмолекулярной структуры полиметилметакрилата, подтвержденный кинетическими данными. Предложен путь практического использования развитого механизма в технологии производства органического стекла.

Отмечено, что развитие концепции В. А. Каргина о структурной гетерогенности в последние несколько лет шло в направлении использования надмолекулярной структуры поливинилхлорида для создания практически важных промышленных, наполненных, микроармированных и ударопрочных материалов. В частности, удалось установить связь между ударопрочностными свойствами материала и параметрами морфологической структуры поливинилхлорида, что позволяет сформулировать требования к условиям синтеза последнего, используемого для ударопрочных материалов. Такой же подход развит и для направленного формирования других свойств материалов.

Рассмотрены структурно-кинетические аспекты полимеризационной модификации наполнителей, которая позволяет прививать полимер на поверхность частиц наполнителя. Показано, что основным фактором, определяющим морфологию полимерного покрытия, является топохимия процесса. Установлена связь между механическими свойствами наполненных материалов и адгезионной прочностью полимерного покрытия к поверхности частицы наполнителя, которую можно регулировать количеством химических связей покрытия с поверхностью. В докладе изложены также и некоторые другие проблемы, которые остаются пока еще нерешившимися.

В докладе Н. В. Кия-Оглу и Е. А. Петрова по состоянию промышленности и науки в области полиуретанов особо отмечено, что получение полиуретанов является классическим и уникальным примером использования олигомерной химии для создания широчайшей гаммы материалов, которая недоступна ни одному другому полимеру: термопластов, эластомеров, высокоэластичных волокон, kleев и компаундов, лаков и покрытий, пенопластов и конструкционных материалов. Это достигается варьированием строения, состава, молекулярной массы и функциональности исходных компонентов.

Получение полиуретанов осуществляется на сравнительно простом автоматизированном оборудовании по периодическому или непрерывному способам, часто на месте применения. Это создает предпосылки для широкого и высокоеффективного их использования. Мировое производство полиуретановых материалов составляет 4 000 000 т в год.

В СССР выполнен большой объем фундаментальных и теоретических исследований, технологических и опытно-конструкторских работ в области полиуретанов: изучены механизмы протекания процессов в живущей анионной полимеризации окисей алкиленов, процессы поликонденсации дикарбоновых кислот и полиолов и в результате создано около 30 марок олигоэфиров весьма высокой квалификации качества, организовано промышленное производство; исследованы процессы синтеза полизоцианатов, макроизоцианатов, организовано их промышленное производство; разработан ассортимент кремнийорганических поверхностно-активных веществ для производства различных марок пенополиуретанов и изучены коллоидно-химические процессы, протекающие при получении пенополиуретанов; выполнен комплекс научно-исследовательских и теоретических работ по изучению катализа и механизма реакций уретанообразования и циклотrimеризации изоцианатов; создано и освоено промышленностью 36 марок пенополиуретанов, которые находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства; проведены комплексные исследования по старению и деструкции пенополиуретанов, которые позволяют с достаточной достоверностью прогнозировать поведение пенополиуретанов в условиях длительной эксплуатации.

В промышленность внедрен практически весь современный ассортимент полиуретановых материалов. Для обеспечения необходимого объема производства составлен комплексный план, предусматривающий создание дополнительных мощностей по основному сырью и малотоннажным продуктам для полиуретанов. Основными задачами в области научных исследований является поиск новых каталитических систем с целью управления процессами получения полиуретановых материалов, поиск новых источников сырья, сочетание полиуретанов с другими полимерами, разработка методов и процессов регенерации отходов полиуретанов, исследование процессов горения и дымовыделения при горении таких материалов с целью снижения горючести и токсичности продуктов горения.

На вечернем заседании Каргинских чтений было заслушано два доклада.

В докладе Н. С. Ениколова рассмотрены новые принципы создания высокоеффективных технологических процессов синтеза полимеров и композиционных

материалов. Наибольшие сложности при технологическом оформлении процесса полимеризации связаны с трудностями отвода тепла и хорошего перемешивания из-за огромных вязкостей полимерных растворов и расплавов. Поэтому наиболее выгодным представляется вариант адиабатического процесса, когда тепло реакции идет на нагревание реакционной массы. Макрокинетический анализ различных вариантов проведения адиабатических процессов полимеризации в реакторах идеального смешения или вытеснения показал, что оба варианта не оптимальны. В реакторе идеального смешения достижение больших выходов полимера ведет автоматически к снижению стационарной концентрации мономера и, следовательно, к уменьшению скорости реакции, т. е. производительности реактора. В варианте идеального вытеснения в большей части объема реактора происходит медленный подогрев реакционной массы, где скорости полимеризации весьма малы. Более удачным является каскад: сначала реактор смешения, а затем реактор вытеснения. В первом аппарате происходит саморазогрев системы, высокие скорости достигаются благодаря значительной остаточной концентрации мономера, а уже во втором – процесс идет до конца. Был проведен теоретический анализ работы такого и других каскадов реакторов с различными вариантами подачи инициатора, найдены оптимальные конструкции и режимы работы с учетом как производительности процесса, так и качества продукта (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и пр.).

Результаты этой части работы нашли практическое воплощение при интенсификации, в частности, процессов синтеза блочного и ударопрочного полистирола, полиэтилена и некоторых других полимеров. Еще более удачно с точки зрения производительности проведение процесса синтеза полимера в режиме теплового распространяющегося фронта реакции. Была разработана теория такого процесса, учитывающая полимерную специфику объекта (выгорание инициатора на фоне термического инициирования, необходимость получения полимера с необходимой молекулярной массой и ММР, возможность деструкционных процессов при высоких температурах). Проведены экспериментальные исследования, показавшие перспективность такого способа проведения процесса полимеризации, в частности, для синтеза полиметилметакрилата, полистирола. Аналогичный способ проведения реакций отверждения крупногабаритных толстостенных изделий из композиционных материалов оказался полезным и с точки зрения сравнительно быстрого получения монолитных, высокопрочных изделий и был успешно реализован на практике.

Интересным и практически важным оказался способ проведения сверхбыстрой полимеризации в режиме диффузионного пламени. Макрокинетический анализ действующих реакторов катионной полимеризации изобутилена показал, что реакция идет в очень малой по размеру зоне при смешении катализатора и мономера. В связи с этим существующие в работающих во всем мире промышленных реакторах полимеризации изобутилена перемешивающие и охлаждающие устройства оказываются неэффективными. Был предложен и внедрен в промышленность принципиально новый способ проведения полимеризации, позволивший на два-три порядка увеличить удельную производительность аппарата для полимеризации, значительно утратив его конструкцию, сэкономить большое количество металла, энергии и трудовых затрат.

Развиваемые в работе подходы оригинальны, во многих случаях уже внедрены или внедряются в промышленность и представляют собой будущее полимерной технологии.

В докладе В. В. Абрамова были вкратце освещены основные проблемы в области переработки пластических масс. Ускоренное развитие промышленности полимерных материалов и их переработки – характерная особенность современного развития промышленности и сельского хозяйства как в СССР, так и за рубежом. Это связано с постоянным увеличением потребности в пластмассах и высокой эффективностью их применения. В то же время развитие промышленной переработки пластмасс определяется дальнейшим повышением производительности труда, снижением материала (полимера)емкости изделий из пластмасс, ростом значения охраны окружающей среды, экономного расходования сырья, энергии, создания безотходного производства.

В докладе определены основные направления решения поставленных задач. Важное место занимает механизация и автоматизация процессов переработки пластмасс, рационализация подготовки производства на базе унификации и стандартизации изделий из пластмасс. Из технологических задач было выделено направление по модификации пластмасс в процессе переработки за счет введения малых добавок, целенаправленно управляющих свойствами готовых изделий. Необходимо дальнейшее развитие этого научного направления. Значительные возможности по получению изделий с заданными свойствами заключаются в возможности использования дисперсных наполнителей, в том числе на органической основе. Показаны успехи, достигнутые в управлении структурно-механическими свойствами изделий за счет использования новых технологических приемов, особенно для гибкоцепных полимеров. Такое направление позволяет повысить прочностные показатели для ряда литьевых изделий в несколько раз.

Использование новых видов энергий в переработке пластмасс, в том числе вибрационных воздействий (ультразвуковых колебаний), позволяет значительно интенсифицировать технологию переработки, а впервые открытый эффект кавитации в расплавах полимеров может быть использован для модификации композиционных материалов.

Козлов П. В..