

ХРОНИКА

УДК 541.64:006

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

23 января 1985 г. в большой химической аудитории им. Н. Д. Зелинского химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова состоялись очередные XV Каргинские чтения.

В программу чтений, прошедших под руководством Я. М. Колотыркина, вошли пять самостоятельных докладов по различным областям науки о полимерах, прочитанных ведущими исследователями.

Во вступительном слове Я. М. Колотыркин, обращаясь к слушателям чтений, сказал: «Я хочу воспользоваться представившейся мне возможностью выступить перед этой обширной аудиторией как человеку, на протяжении более тридцати лет повседневно общавшемуся с Валентином Алексеевичем, с тем, чтобы дать краткую характеристику этому выдающемуся советскому ученому, внесшему неоцененный вклад в становление и развитие в СССР науки о полимерах и отечественной полимерной промышленности». Как отметил Я. М. Колотыркин, сочетание высоких творческих способностей с удивительными человеческими качествами позволили В. А. Каргину сформироваться в тот редкий тип ученого, у которого качество талантливого исследователя, глубоко вникающего в природу изучаемых им процессов и явлений, органически сочеталось с качествами незаурядного инженера, хорошо понимавшего технологию получения и переработки полимеров, и с большим чувством гражданской ответственности, связанной с состоянием и развитием отечественной промышленности полимерных материалов.

Далее Я. М. Колотыркин остановился на характеристике В. А. Каргина как воспитателя молодой научной смены, оставившего после себя сильную научную школу. «Мы хорошо знаем, что это удается далеко не каждому даже очень крупному ученому», — сказал Я. М. Колотыркин. — Для этого нужны особые качества, которые были присущи В. А. Каргину. Созданная им научная школа выдержала самое жесткое испытание — испытание временем. На протяжении 15 лет, прошедших после кончины В. А. Каргина, эта школа успешно развивается и по ряду важнейших направлений полимерной науки добилась крупных успехов, получивших широкое признание». Это, по мнению Я. М. Колотыркина, есть лучший памятник В. А. Каргину, о котором мечтает каждый ученый.

В заключение своего вступительного слова Я. М. Колотыркин выразил уверенность в том, что, как и все предыдущие, настоящие чтения будут стимулировать развитие науки о полимерах в нашей стране.

В соответствии с программой первый доклад «Синтез композиционных материалов методом радикальной прививочной полимеризации» был прочитан В. П. Зубовым.

Свой доклад он начал с постановки самой проблемы получения композиционных материалов путем радикально-прививочной полимеризации на неорганических наполнителях. Рассмотрение этой проблемы осуществлялось под углом зрения поставленных в свое время В. А. Каргиным вопросов: каково влияние гетерогенной поверхности на кинетику и механизм радикальной прививочной полимеризации и каковы свойства и структура привитых композитов.

Для исследования механизма радикальной прививочной полимеризации на наполнителях был использован ряд специальных инициирующих систем, позволяющих проводить фотополимеризацию под действием видимого или длинноволнового ультрафиолетового света, не поглощаемого и мало рассеиваемого наполнителями. Была детально кинетически исследована фотоинициированная полимеризация метилметакрилата на кремнеземах с химически прикрепленными кремнийорганическими инициаторами, обеспечивающими образование радикалов: а) как прикрепленных к поверхности наполнителя, так и генерируемых в объеме; б) только химически связанных с наполнителем. Прикрепление конца радикала к поверхности снижает константу бимолекулярного обрыва на три порядка по сравнению с реакцией в объеме. Еще более существенно наличие незатухающего постэффекта, обусловленного тем, что значительная часть растущих радикалов, прикрепленных к поверхности, оказывается неспособной участвовать в реакции бимолекулярного обрыва и продолжает свой рост по механизму «живых цепей». Детальное выяснение факторов, ответственных за явление безобрывной радикальной прививочной постполимеризации, инициированной γ -излучением, показало, что наряду с прикрепле-

нием концов растущих радикалов важное значение здесь имеет накопление полимера в приповерхностном слое и термодинамическое средство образующегося полимера к растворителю.

Было показано, что методом управляемой радикальной прививочной полимеризации можно получать блок-сополимеры заданного строения; прослежена связь между некоторыми физико-механическими свойствами модельных систем на основе наполненного аэросилом полибутилметакрилата и строением привитых к наполнителю полимерных оболочек. Показано, что путем прививки полимеров на пористые неорганические матрицы можно получить новый класс композиционных сорбентов, перспективных для физико-химической биологии и медицины.

В докладе В. В. Коршака и П. М. Валецкого, прочитанном П. М. Валецким, «Кластерные группировки в полимерах» было обращено внимание на то, что проблема кластеров и кластерных группировок в полимерах приобретает возрастающее значение в связи с успешным развитием металлоорганических, а более широко элементоорганических полимеров. Было дано определение стереохимическим молекулярным кластерам и кластерным группировкам в металлоорганических полимерах, изложены методы их синтеза и свойства. Основное внимание в докладе было уделено термохимическим превращениям этого типа высокомолекулярных соединений.

Доклад А. Я. Малкина «Химическое формование полимерных изделий» был посвящен обсуждению теоретических основ нового технологического процесса – изготовлению полимерных изделий полимеризацией мономеров непосредственно в формах, минуя стадию изготовления полуфабриката с их последующей переработкой традиционными методами.

Этот новый процесс обладает не только очевидными экономическими достоинствами, но и позволяет формовать изделия очень большой массы и огромных габаритов. В настоящее время процесс «химического формования» прошел стадию опытной проверки и активно внедряется в мировую промышленность. Это требует создания инженерных основ процесса. Его специфическая особенность связана с тем, что на различных стадиях происходит наложение разнородных химических, физико-химических, теплофизических и гидродинамических явлений, характеризуемых своими кинетическими закономерностями. В докладе были обсуждены математические модели этих налагающихся явлений, составляющих существо процесса «химического формования». Это относится как к процессам течения мономеров по подводящим каналам, так и к процессам, протекающим после заполнения формы, определяющей размеры и профиль изготавливаемого полимерного изделия.

Доклад С. М. Межицкого «Временная пластификация полимеров» был посвящен анализу современного состояния работ в области модификации линейных полимеров реакционноспособными олигомерами на стадии формования. Временная пластификация или полимер-олигомерный принцип переработки термопластов позволяет объединить в одном технологическом процессе полезный результат двух способов модификации – физической и химической.

Докладчик подчеркнул основополагающую роль работ А. А. Берлина в становлении и развитии временной пластификации как метода интенсификации технологических процессов переработки линейных полимеров в композиционные материалы с регулируемыми свойствами.

Основное содержание доклада было посвящено физико-химическим аспектам временной пластификации. Автор сопоставил фазовые диаграммы для широкого круга полимер-олигоэфирокрилатных систем с их макроскопическими свойствами и показал существование корреляционных связей между фазовым равновесием временно пластифицированных систем и рядом свойств. Объединение термодинамического, структурно-кинетического и колloidно-химического подходов к анализу полимер-олигомерных систем позволяет по фазовым диаграммам исходных смесей качественно прогнозировать свойства промежуточных и конечных продуктов, формирующихся в процессе переработки временно-пластифицированных систем.

В заключение С. М. Межицковский рассмотрел проблему, имеющую общую значимость для молекулярной пластификации полимеров – выбор критериев установления термодинамического равновесия в смесях и растворах полимеров. На основании данных по изучению кинетики полимеризации реакционноспособных олигомеров в полимерных матрицах показано, что в пластифицированных системах термодинамическое равновесие устанавливается в два этапа: по компонентному и фазовому составу и по ассоциативно-флуктуационной организации в растворах отдельных фаз.

В докладе А. Е. Чалых «Переходные области в полимерных системах» обобщен экспериментальный материал, полученный в последние годы, по структуре переходных областей в различных полимерных системах. В этом докладе основное внимание было уделено результатам, полученным с помощью прямых локальных методов исследования. На примере ряда систем убедительно показано, что для частично совместимых систем размеры, состав и строение переходной области определяются удаленностью системы от равновесного состояния, когда процессы взаимодиффузии завершены. При контактировании таких систем на первом этапе самопроизвольно возникает переходная область, в пределах которой на фоне диффузионного распределения компонентов возникают промежуточные фазы и межфазные границы, соответствующие положению фигуративной точки на поле диаграммы фазового состояния. В пределах каждой фазы имеет место градиент концентрации, непрерывно изменяющейся во времени, на межфазной границе устанавливаются концентрации, соответствующие составам существующих фаз. После завершения процессов взаимодиффузии и установления равновесного распределения концентраций между

компонентами сандвичевой системы переходная зона, как правило, представляет собой суперпозицию из межфазной границы, разделяющей составы растворов сосуществующих фаз, и области вблизи границы, связанной со структурным возмущением растворов.

При переходе к полностью растворимым системам переходная область на начальном этапе представляет собой чисто диффузионную зону, размеры и состав которой изменяются в соответствии с концентрационной и температурной зависимостями коэффициентов взаимодиффузии.

Наконец, для несовместимых систем переходная область в общем случае тождественна межфазной границе, разделяющей два гомополимера и зоны структурного возмущения. Предполагается, что в этом случае кинетика изменения свойств, чувствительных к межфазным зонам, определяется кинетикой формирования надмолекулярной и фазовой структуры зоны возмущения.

Результаты изложенных исследований были перенесены на реакционноспособные системы, изменяющие свое фазовое состояние в процессе химических превращений. Показано, что предлагаемый подход может быть успешно использован при прогнозировании структуры переходных областей различных полимерных систем.

Доклад сопровождался демонстрациями фотографических снимков, подтверждавших высказанные автором доклада соображения.

Козлов П. В.

УДК 541.64:006

VII ВСЕСОЮЗНЫЙ СИМПОЗИУМ «СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ»

С 20 по 22 июня 1985 г. в г. Минске проходила работа очередного VII Всесоюзного симпозиума «Синтетические полимеры медицинского назначения», организованного Научным советом ГКНТ СССР «Синтетические полимеры медицинского назначения», Научным советом АН СССР по высокомолекулярным соединениям, Министерством высшего и среднего специального образования БССР, Министерством здравоохранения БССР и Белорусским республиканским правлением ВХО им. Д. И. Менделеева. В работе симпозиума приняли участие более 200 ученых и специалистов из 18 городов Советского Союза, представляющих 60 научных учреждений, организаций здравоохранения и промышленных предприятий. На симпозиуме были заслушаны и обсуждены 11 пленарных и 88 стендовых докладов, тематика которых была связана в основном с полимерными синтетическими мембранными и сорбентами медицинского назначения. Те же проблемы, но в плане применения этих веществ и материалов в практической медицине, были обсуждены на специально организованном в рамках симпозиума для работников здравоохранения Белоруссии медицинском семинаре.

На открытии симпозиума с программными докладами, в значительной степени определившими конкретное и деловое обсуждение поставленных вопросов, выступили Ю. М. Лопухин и Н. А. Платэ.

Ю. М. Лопухин в докладе «Современные проблемы в области сорбционной детоксикации» отметил, что гемосорбция, как лимфо- и плазмосорбция, позволяет сократить продолжительность лечения и снизить смертность при различных эндотоксикозах, аутоиммунных и аллергических заболеваниях. Эти же методы можно рассматривать в качестве альтернативного пути профилактики и лечения атеросклероза. Основной проблемой, которую необходимо решить для более широкого распространения сорбционных методов детоксикации, является создание селективных сорбентов, направленных на извлечение определенного рода токсинов. Создание таких сорбентов может не только существенно ускорить решение проблемы идентификации неизвестных токсинов, циркулирующих в крови при различных заболеваниях, т. е. разработать новые методы лечения этих заболеваний, но и стать реальной основой для разработки универсальной автоматизированной детоксицирующей системы.

Детальному и всестороннему анализу состояния фундаментальных и прикладных работ в области синтеза биоспецифических селективных сорбентов на основе синтетических полимеров и их применения в различных областях медицины был посвящен доклад Н. А. Платэ. В докладе была сформулирована общая концепция создания биоспецифических сорбентов, рассмотрены основные закономерности их синтеза, проведен сопоставительный анализ свойств этих сорбентов и сорбентов на основе неорганических материалов, продемонстрированы возможности применения биоспецифических сорбентов для удаления токсинов из крови, повышения гемосовместимости полимерных материалов, получения высокоочищенных лекарственных препаратов. Большое внимание на симпозиуме привлекли данные о полифункциональных сорбентах на основе нескольких биологически активных соединений, присутствующих одновременно. В докладе намечены основные пути развития химии полимеров применительно к решению ряда медицинских задач.