

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

XVI Каргинские чтения состоялись 23 января 1986 г. в большой химической аудитории имени Н. Д. Зелинского химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

В программу этих чтений вошло четыре самостоятельных доклада, посвященных различным аспектам науки о полимерах. В этих докладах была не только продемонстрирована научная новизна и фундаментальность исследований, но и практическая ценность полученных результатов в ряде областей народного хозяйства нашей страны.

Открывая эти чтения председатель оргкомитета чтений П. В. Козлов особо отметил, что их организация носит уже систематический характер и несомненно отражает успехи отечественной науки о полимерах, большой вклад в организацию и развитие которой был внесен Валентином Алексеевичем Каргиным. П. В. Козлов напомнил, что на всех предыдущих пятнадцати чтениях с 1971 по 1985 год было прочитано 145 лекций (из которых 28 носили мемориальный характер), отражавших творческую деятельность В. А. Каргина в разнообразных областях учения о полимерах и дальнейшее развитие этих областей. Это, конечно, достойная память выдающемуся ученому.

Из пятнадцати чтений, состоявшихся до настоящего времени, П. В. Козлов особо отметил семьемые, проведенные в ознаменование 70-летия со дня рождения В. А. Каргина в 1977 г. На этих чтениях были прочитаны 21 лекция, доклад о творческом пути В. А. Каргина и два выступления, посвященные его памяти.

Затем П. В. Козлов предоставил слово В. А. Ка ба н о в у для доклада «Полимерные эффекты и биологическая активность функциональных синтетических макромолекул», в котором были рассмотрены особенности протекания химических реакций с участием синтетических полиэлектролитов в водных растворах и их связь с физиологической активностью полиэлектролитов, в частности с иммуностимулирующим действием.

Наличие заряженных функциональных групп в макромолекулах полиэлектролитов обуславливает возможность их связывания с различными противоположно заряженными функциональными группами, входящими в состав природных полимеров или клеточных мембран. Полимерная природа полиэлектролита определяет кооперативный характер связывания с биополимерами и мембранными клетками, что обеспечивает, с одной стороны, прочность образующегося соединения, а с другой – создает возможность для протекания открытых на кафедре высокомолекулярных соединений МГУ межмакромолекулярных реакций обмена и замещения. Именно возможность протекания реакций замещения определяет тот факт, что макромолекулы синтетического полиэлектролита, введенные в живой организм, путем «проб и ошибок» отыскивают себе макромолекулярных партнеров, с которыми образуют наиболее прочное соединение.

Этот принцип явился основой для создания нового типа искусственных вакцин на основе полиэлектролитов. Такая вакцина представляет собой макромолекулу полиэлектролита, к которой ковалентно присоединена антигенная детерминанта, выделяемая из бактерии или вируса возбудителя определенного заболевания. Мыши, которым вводили подобные вакцины и которых затем заражали возбудителями гриппа или тифа, продемонстрировали 100%-ную выживаемость, в то время как в контрольных опытах без введения вакцины наблюдалась почти 100%-ная смертность. Новый тип искусственных вакцин на основе синтетических полиэлектролитов, под созданием которых работает коллектив иммунологов и химиков, возглавляемый акад. Р. В. Петровым, открывает обнадеживающие перспективы в профилактике и лечении многих инфекционных заболеваний.

Доклад А. И. Дьячкова был посвящен новым данным по кинетике и механизму радикальной полимеризации (мет)акрилатов.

Исследования автора доклада кинетики полимеризации и постполимеризации MMA в интервале температур 20–70°, бутилметакрилата, метакрилата и систем MMA – дибутилфталат (до 40% ДБФ) показывают, что механизм ограничения роста цепей в области конверсии, соответствующих стационарной скорости полимеризации, всегда бимолекулярный. В области начала автоускорения удается обнаружить два механизма ограничения роста цепей – бимолекулярный и мономолекулярный. В области конверсий интенсивного автоускорения во всех исследованных системах наблюдается мономолекулярный механизм ограничения роста цепей, связанный, по-видимому, с диффузионными ограничениями по поступлению мономера к растущим центрам.

Полученные кинетические данные позволили автору высказать предположение о том, что полимеризующиеся с автоускорением системы в области конверсий автоускорения становятся неравновесными и концентрационно неоднородными. Это предположение подтверждается экспериментальными данными. Методами светорассеяния удается зарегистрировать формирование концентрационно неоднородных областей в области начала автоускорения с характерными размерами в 10–50 мкм, интенсивность которых увеличивается с ростом конверсии. При остановке полимеризации в этой области конверсий система релаксирует к состоянию равновесия. Наличие пространственно неоднородного распределения мономера и полимера означает, что любые компоненты полимеризующейся системы распределены неоднородно. В случае

инициаторов этот фактор может быть регулятором скорости полимеризации при глубоких конверсиях.

Действительно, изучение кинетики полимеризации с такими инициаторами, как циклогексилпероксидкарбонат, ДАК, перекись лаурила и перекись бензоила показало, что при равных начальных скоростях полимеризации скорость при глубоких степенях превращения сильно различается. Для инициаторов, лучше растворимых в полимере, эффект снижения скорости при глубоких конверсиях выше. Отмечено, что при понижении скорости полимеризации ММ полимера не только не падает, а несколько возрастает. Обнаружено, что при температурах полимеризации в области глубоких конверсий имеет место автодеструкция высокомолекулярной части полимера. Этот эффект выражен сильнее для инициаторов, лучше растворимых в полимере.

Доклад С. С. Иванчева относился к исследованию полимеризационных систем с полифункциональными компонентами.

В докладе дан анализ влияния полифункциональности компонентов полимеризационных систем на кинетику и механизм радикальной полимеризации виниловых мономеров, строение, молекулярные характеристики и физико-механические свойства образующихся при этом полимерных продуктов. Использование полифункциональных компонентов в определенной мере, по мнению автора доклада, определяет развитие теории полимеризации и является доминирующим направлением в области создания новых полимерных материалов.

Полифункциональные компоненты автор предлагает классифицировать в зависимости от их главного назначения с учетом природы и количества функциональных групп, входящих в состав одной молекулы. В связи с этим рассмотрены свойства полифункциональных мономеров, инициаторов, эмульгаторов и наполнителей.

Последовательно проанализирована полимеризация диеновых соединений с сопряженными и несопряженными двойными связями, алken-алкильных мономеров и мономеров с другими функциональными группами, в частности пероксидными. Определены условия сополимеризации виниловых мономеров с пероксидсодержащими мономерами, позволяющие на первой стадии максимально исключить превращения пероксидных групп, а на второй стадии получать блок-сополимеры, гребнеобразные полимеры, ударопрочные атмосферостойкие АБС-сополимеры, гетерофункциональные реакционноспособные олигомеры и полимеры, латексы для отделки кожи или текстиля, адгезивы и сложные структурирующие агенты.

Показано, что при использовании полифункциональных инициаторов процесс образования макромолекул носит полимеризационно-полирекомбинационный характер. Образующиеся в начале процесса макромолекулы содержат инициирующие группы, что позволяет регулировать ММ, ММР, разветвленность, композиционную неоднородность и соответственно свойства образующихся полимеров и сополимеров. Показана также возможность локализации реакций образования макромолекул в определенных зонах и существенность такого приема при получении в процессе синтеза микрогетерогенных полимерных систем. Предложена количественная теория полимеризации для случаев использования полифункциональных инициаторов различного строения.

Отмечено, что среди полифункциональных эмульгаторов можно выделить два типа соединений – эмульгаторы-мономеры и эмульгаторы-инициаторы. В случае эмульгаторов первого типа специфические особенности кинетики эмульсионной полимеризации определяются локальной концентрацией мономеров в ассоциатах и уменьшением константы скорости обрыва растущих цепей с увеличением плотности упаковки в мицеллах, уменьшением подвижности винильных групп при переходе от сферических мицелл к анизотропным, изменением взаимной ориентации молекул и двойных связей в них при образовании многослойных ламелиарных структур. Эмульгаторы-мономеры предложено использовать для получения латексов, не содержащих свободного эмульгатора в водной фазе, а также при получении особо устойчивых, термосенсибильных, практически монодисперсных латексов. Применение второго типа полифункциональных эмульгаторов дает возможность локализовать реакции инициирования в адсорбционных слоях, что приводит к увеличению скорости разложения пероксидных групп и к появлению особенностей протекания элементарных реакций обрыва цепи.

Как способ создания новых полимерных материалов рассмотрена радикальная полимеризация виниловых мономеров на твердых дисперсных частицах, содержащих на поверхности пероксидные инициирующие группы либо полимеризационно-способные двойные связи. Проанализированы особенности инициирования полимеризации с поверхности твердой фазы, особенности сополимеризации виниловых мономеров в присутствии активной поверхности, пути формирования наполненных полимерных систем и свойства последних. Благодаря наличию химических связей между дисперсной фазой и полимерной матрицей, а также благодаря равномерному и чрезвычайно узкому по размерам частиц распределению наполнителя в полимерной матрице получены композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками, в том числе с повышенными значениями прочности, эластичности, электропроводности, термостойкости.

Последним на чтениях был доклад Ю. А. Зубова, С. Н. Чвалуна и Н. Ф. Бакеева «Особенности структуры высокоориентированного полиэтилена».

Исследования в этом направлении представляют большой научный интерес и значительную практическую ценность. Недаром в «Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986–1990 г. и на период до 2000 года»

в разделе «Производство конструкционных материалов и химических продуктов» прямо записано: «Создать и освоить производство новых видов высокопрочных и высокомодульных химических волокон и нитей». Известно, что прочностные характеристики химических волокон до последнего времени составляют лишь несколько процентов от теоретически возможных. Поэтому исследование детальной структуры химических волокон, подвергнутых ориентации, позволяет изыскать пути повышения прочностных свойств таких полимерных изделий. В докладе был дан краткий обзор научных исследований в этой области, проводимых в СССР и за рубежом, что позволило изложить состояние дел в данное время.

Известно, что высокоориентированные образцы обладают структурной аномалией — продольный размер кристаллита у таких образцов превышает величину большого периода. Это послужило основанием для вывода о том, что упрочнение высокомодульных и высокопрочных образцов связано с образованием в них кристаллитов с выпрямленными цепями. Были предложены различные модели строения таких полимеров либо в виде каркаса из кристаллов с выпрямленными цепями, либо в качестве наполнителя в матрице из кристаллов со сложенными цепями. Проведенный анализ основных особенностей структуры и физико-механических свойств таких полимеров позволяет сделать другое предположение относительно механизма упрочнения высокоориентированных гибкоцепных полимеров. Можно предположить, как считает Н. Ф. Бакеев, что по мере увеличения степени вытяжки возрастает доля проходных макромолекул в аморфных областях микрофибрил и происходит их расправление. В результате будут образовываться пучки из выпрямленных проходных цепей, обеспечивающие резкое повышение прочности и модуля упругости гибкоцепных полимеров. Исследование одномерной дифракции, проведенное авторами данного доклада, подтвердило существование таких линейных систем в высокоориентированных образцах.

Обнаруженные линейные системы из выпрямленных проходных цепей позволяют объяснить основные особенности структуры и поведения высокоориентированных и высокомодульных гибкоцепных кристаллизующихся полимеров.

Принципы упрочнения гибкоцепных полимеров, основанные на структурной моделиации аморфных областей, использованы авторами данного доклада в содружестве с учеными МГУ, ВНИИСВ (г. Калинин) и ИВС АН СССР (Ленинград) для разработки метода упрочнения полипропилена и поликаапролактама, внедренного в настоящее время на ряде предприятий Министерства химической промышленности.

Козлов П. В.