

УДК 541.64

**К 70-летию
ВЕЛИКОЙ ОКТЯБРЬСКОЙ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
УСПЕХИ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ**

7 ноября 1987 г. исполняется 70 лет Великой Октябрьской социалистической революции. Это большой праздник советского народа, который гордится своими успехами и делает все, чтобы поднять советскую экономику на высший в мире уровень эффективности и научно-технического прогресса.

В обращении Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза к советскому народу подчеркивается, что «Великий Октябрь продолжается в наших делах сегодня. В стране развертывается перестройка, революционная по сути созидательная работа. Цель ее — ускорить прогресс социалистического общества. На это направлена выражаяющая волю народа политическая линия партии — линия апрельского Пленума ЦК, XXVII съезда КПСС».

Крупные, принципиально важные решения приняты на состоявшемся в январе Пленуме Центрального Комитета. Они вооружают партию и народ теорией перестройки, мобилизуют на более глубокие реформы, на смелые меры, призванные придать социализму самые современные формы общественной организации» [1].

Важной особенностью современного этапа, связанного с необходимостью революционных преобразований, является необходимость всестороннего анализа различных сторон развития советского общества, его экономики и науки, среди которой наука о полимерах играет заметную, очень важную роль. От успехов науки о полимерах зависит развитие производства полимеров и материалов на их основе — пластмасс, каучуков, волокон, пленкообразователей, kleev и т. д., что в свою очередь определяет прогресс многих отраслей народного хозяйства. На базе полимеров получают новые материалы с высокими термическими характеристиками и огнестойкостью, прочностью, интересными специфическими свойствами, в частности медико-биологическими, а также множество дешевых и высококачественных материалов для предметов бытового потребления.

В царской России не было ни одного научного учреждения, созданного специально для изучения высокомолекулярных соединений, не существовало ни одной монографии или учебника по этому вопросу.

За годы Советской власти появились первые научно-исследовательские организации, принимавшие участие в создании и внедрении в производство синтетического каучука, пластмасс, искусственного и синтетического волокна, лаков и красок. В 1934 г. в Москве в системе Академии наук была организована Лаборатория высокомолекулярных соединений, вошедшая в 1935 г. в состав Института органической химии АН СССР, где были сосредоточены основные работы по синтезу мономеров и полимеров, в том числе и элементоорганических, а в 40—50-х годах развернулись исследования по поликонденсации, заложившие основы теории этого процесса.

В 1935 г. начала самостоятельно функционировать Лаборатория химической физики, преобразованная вскоре в институт того же названия, который стал центром создания теории цепных реакций — фундамента в области теории радикальной полимеризации. В институте изучалась по-

лимеризация различных мономеров, в том числе циклических и карбонилсодержащих соединений, разрабатывались вопросы деструкции и стабилизации полимеров.

Первые фундаментальные исследования в области физики полимеров были начаты в 30-х годах в Ленинградском Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе АН СССР и в физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова.

Начиная с этого времени, химическое и физическое направления советской полимерной науки развиваются в самом тесном контакте, обогащаая и дополняя друг друга. Особенно заметное сближение химии и физики полимеров произошло в последние годы, когда для решения крупнейших фундаментальных и прикладных задач объединялись усилия большого числа ученых, работающих в различных областях науки.

Отличительная особенность развития науки о полимерах в СССР заключается в том, что на всех этапах ее развития наряду с получением и исследованием новых высокомолекулярных соединений изучался механизм процессов их синтеза и превращений. Проникновение в суть изучаемых процессов с целью овладения и сознательного управления ими — характерная черта научных работ, проводимых советскими учеными.

В период 1925—1935 гг. были установлены основные понятия о макромолекуле, полимеризации и поликонденсации, полимергомологии и полимераналогии, молекулярной массе, коэффициенте полимеризации и т. п. В результате было определено отличие объектов исследования химии высокомолекулярных соединений от объектов классической органической и коллоидной химии, что дает теперь основание называть ее наукой о полимерах.

Первым выдающимся достижением в этой области явился синтез каучука на основе бутадиена, осуществленный в промышленном масштабе в начале 30-х годов по методу С. В. Лебедева. Позднее в СССР было создано первое в мире крупное промышленное производство *цис*-полизопренового каучука — синтетического аналога натурального каучука.

Широкое и многоплановое использование в народном хозяйстве синтетических каучуков, искусственного волокна (вискозы), нитроцеллюлозной кино- и фотопленки, производство которой началось в 1931 г., органического стекла, искусственной кожи, электроизоляционных полимерных материалов (эбонита, полистирола, резины) обусловило необходимость проведения систематических углубленных физических исследований полимеров, их механических и электрофизических свойств, а также свойств их растворов. Результаты этих работ позволили отказаться от коллоидно-химических и перейти к макромолекулярным представлениям о природе полимеров. С середины 50-х годов начинается новый этап развития физики полимеров в нашей стране, который связан с разработкой представления о надмолекулярной структуре полимеров, с закономерностями ее образования и изменения, а также с влиянием на свойства материалов и изделий. Крупный вклад в разработку этой проблемы внесли работы В. А. Каргина, которые позволили успешно решить многие важнейшие задачи модификации свойств полимеров и новых способов их переработки.

Вероломное нападение фашистской Германии на СССР нарушило мирный труд советских людей. В период Великой Отечественной войны все советские ученые, работающие в области полимеров, связали свои работы с решением конкретных оборонных задач, с полным обеспечением нужд фронта и тыла. Несмотря на перебазирование крупнейших химических предприятий и институтов в восточные районы страны, выработка пластмасс и синтетического каучука за годы войны заметно возросла. Так, производство синтетического каучука с 1942 по 1945 гг. выросло с 21 000 до 44 000 тонн.

В это сложное время партия и правительство неизменно поддерживали научные исследования ученых, в том числе ученых-полимерщиков. Полученные ими результаты были обобщены и проанализированы на 1-й (1943 г.) и 2-й (1944 г.) конференциях по высокомолекулярным соединениям [2].

В послевоенный период советские ученые, как и весь народ, самоотверженным трудом ликвидировали тяжелые последствия войны и создали основу для эффективного развития социалистической экономики и науки.

В 1948 г. в Ленинграде был организован Институт высокомолекулярных соединений АН СССР, где проводились широкие исследования по синтезу новых типов каучуков, позволившие создать и внедрить в производство высококачественные синтетические стереорегулярные каучуки, создавались новые катализаторы и инициаторы полимеризации, изучались кинетика и механизм образования макромолекул, исследовались свойства растворов и структура полимеров.

В 1958 г. в Москве на базе Института нефти АН СССР, основанного в 1934 г., был создан Институт нефтехимического синтеза АН СССР, где разрабатывалась теория ионной и стереоспецифической полимеризации, велись работы по расширению ассортимента мономеров путем использования в их производстве непосредственно нефтехимического сырья, изучались реологические и электрофизические свойства полимеров.

В 1954 г. из Института органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР выделился Институт элементоорганических соединений АН СССР (в настоящее время — им. А. Н. Несмейнова), где были продолжены работы по синтезу элементоорганических и органических мономеров и полимеров, исследованию их структуры и свойств.

Кроме перечисленных выше, в нашей стране за годы Советской власти возникло большое число крупных научных центров, в которых исследуются фундаментальные и прикладные проблемы химии и физики полимеров. Такими институтами в системе АН СССР и республиканских АН являются Институт физической химии АН СССР, Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР, Институт механики полимеров АН ЛатвССР, Институт механики металлополимерных систем АН БССР, Институт химических наук АН КазССР, Институт органической химии СО АН СССР, Институт химии БФ АН СССР и др. Среди отраслевых институтов крупный вклад в науку о полимерах вносят Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева, Научно-исследовательский институт шинной промышленности, Научно-исследовательский институт резиновой промышленности, Владимирский Научно-исследовательский институт синтетических смол, Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна, Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического волокна, Институт химии и технологии полимеров им. В. А. Каргина, Научно-производственные объединения «Пластполимер», «Пластмассы», «Пластик» и др. Основополагающие исследования в области полимеров проводятся в университетах (Московском, Ленинградском, Уральском, Саратовском, Воронежском, Тбилисском, Казанском и др.) и в высших учебных заведениях (Московском химико-технологическом институте им. Д. И. Менделеева, Московском институте тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова и др.).

Впечатляющие успехи советской науки о полимерах по праву заслуживают серьезного всестороннего анализа. Однако, очевидно, что в одной статье невозможно на должном уровне рассмотреть все достижения советских ученых в этой области за 70 лет Советской власти. Задача в какой-то мере облегчается тем, что в 1977 г. к 60-летию Великой Октябрьской Социалистической революции уже были опубликованы обзоры, посвященные успехам химии и физики полимеров [3, 4].

Это позволяет нам в настоящей статье остановиться на наиболее значительных работах советских ученых в области полимеров, выполненных главным образом за последнее десятилетие.

I. Химия полимеров

Значительный вклад в создание науки о полимерах внесли русские химики. Химия высокомолекулярных соединений в СССР возникла на

основе исследований таких известных отечественных ученых, как А. М. Бутлеров, В. В. Марковников, С. В. Лебедев, А. Е. Фаворский, В. Н. Ипатьев, П. П. Шорыгин, Н. Д. Зелинский, Г. С. Петров.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Способность молекул непредельных соединений вступать в реакцию полимеризации открыл в 1875 г. А. М. Бутлеров. В 1900 г. его ученик И. Л. Кондаков полимеризацией диметилбутадиена впервые получил синтетический каучук. Большую роль в области полимеризации непредельных углеводородов сыграли работы другого ученика Бутлерова — А. Е. Фаворского.

Из работ 20- и 30-х годов, посвященных изучению механизма полимеризации, следует отметить работы по теории цепных реакций Н. Н. Семенова [5], которые позволили объяснить механизм протекания реакций полимеризации, деполимеризации, сплавления полимеров, фотолиза, разрушения полимеров под действием излучения высокой энергии и механических нагрузок, старения полимеров.

Радикальная полимеризация. Систематические исследования радикальной полимеризации, проводимые С. С. Медведевым и его сотр. с середины 30-х годов, позволили установить радикальную природу многих полимеризационных процессов, сформулировать понятие инициирования полимеризации как зарождение цепей в результате распада перекисных соединений с образованием свободных радикалов, дать первую количественную кинетическую формулировку реакций передачи цепи, которая определила их значение для регулирования молекулярной массы полимеров, внести существенный вклад в понимание механизма радикальной полимеризации при глубоких конверсиях, сополимеризации и эмульсионной полимеризации.

В развитии представлений о характере роста полимерной цепи в процессе радикальной полимеризации большую роль сыграли работы С. В. Лебедева [6], который исследовал кинетику реакции синтеза каучука.

ПIONерские работы Х. С. Багдасарьяна [7] в области фотополимеризации способствовали установлению основных закономерностей этого процесса и явились важным этапом в развитии теории полимеризации.

В 30-х годах внимание химиков было обращено на эмульсионную полимеризацию [8]. Значительную роль в установлении закономерностей полимеризации в эмульсионных системах сыграли работы С. С. Медведева, Б. А. Долгоплоска, А. Н. Праведникова, Б. А. Догадкина, С. С. Иванчева и др. Впервые метод эмульсионной полимеризации в промышленном масштабе был осуществлен в 30-х годах на Ярославском заводе синтетического каучука для получения синтетического латекса в присутствии окислительно-восстановительной инициирующей системы. Явление окислительно-восстановительного инициирования цепных радикальных процессов было открыто Б. А. Долгоплоском [316] и успешно использовано при создании крупнотоннажного промышленного производства эмульсионных каучуков, что позволило существенно улучшить их качество. В дальнейшем окислительно-восстановительные системы были подробно изучены в работах Б. А. Долгоплоска, Е. И. Тиняковой, Б. Л. Ерусалимского и др. [316, 317].

В развитии этих исследований в последние годы А. Н. Праведников, В. А. Кабанов, И. А. Грицкова и др. [9] сформулировали принципиально новые представления о формировании полимер-мономерных частиц при эмульсионной полимеризации малорастворимых в воде мономеров. Эти представления позволили предложить высокоэффективные эмульгирующие системы, снизить их концентрацию и интенсифицировать процессы синтеза многотоннажных латексов.

В 60-х годах работами В. А. Каргина, В. А. Кабанова и др. [10] было положено начало новому направлению в химии полимеризационных процессов, заключающемуся в предварительной химической активации моно-

меров путем их связывания в комплексы с последующей полимеризацией последних.

В 80-х годах в МГУ В. А. Кабанов, В. П. Зубов и др. [11, 12] завершили цикл многолетних исследований комплексно-радикальной полимеризации. Совместно с НИИ полимеров им. В. А. Каргина и ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР установлена фундаментальная количественная взаимосвязь кинетики и механизма радикальной полимеризации с физическими процессами структурообразования полимера, образующегося в реакционной системе. Однозначно показано, что начало автоускорения обусловлено возникновением трехмерной сетки зацеплений, включающей растущие макрорадикалы [11, 13]. При этом обычный бимолекулярный механизм обрыва кинетических цепей сменяется мономолекулярным. Развитые представления использованы при разработке новой технологии получения блочного органического стекла.

Показано, что на радикальных центрах заданной химической природы, иммобилизованных на поверхности твердых носителей, можно осуществить безобрывную радикальную полимеризацию, т. е. реализовать механизм «живых» радикальных цепей. Разработан уникальный метод получения макромолекул заданной длины с узким ММР и блок-сополимеров с заданной длиной блоков из полярных мономеров (акрилаты, метакрилаты, аллиламин) [11, 14], что невозможно осуществить традиционным путем анионной полимеризации.

Исследование кинетики полимеризации поверхностно-активных (в том числе липидоподобных) мономеров показало, что оптимальные условия для образования макромолекул существуют в ламеллярных мицеллах и в сферических бислойных везикулах, моделирующих клетки [15]. Полимеризация мономера, образующего стенки везикулы, позволяет существенно повысить стабильность везикул и открывает новые перспективы их применения в биологии и медицине.

В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев и др. [16–19] систематически изучили реакции радикальной полимеризации широкого круга мономеров электролитной природы и установили специфические особенности этих реакций, которые весьма существенно отличают радикальную полимеризацию ионогенных мономеров (непредельных кислот, оснований, амфолитов, солей) от реакций радикальной полимеризации традиционных неионогенных виниловых мономеров и в некоторых аспектах сближают ее с разными вариантами ионной полимеризации. Полученные результаты, их теоретическая разработка положили начало новому важному направлению в химии полимеризационных процессов.

Большой вклад в развитие радикальной полимеризации различных типов винильных соединений внесли работы М. А. Аскарова и др. [20].

Проведенное в 60-х годах В. А. Каргиным, В. А. Кабановым и др. [21] исследование быстрой низкотемпературной полимеризации твердых мономеров при фазовых превращениях стекло — кристалл сыграло существенную роль в создании современных представлений о кинетике и топохимии твердофазной полимеризации.

Большой интерес представляют данные о механизме цепной полимеризации при сверхнизких температурах, полученные в 70-х годах А. Д. Абкиным, В. И. Гольданским и др. [22, 23]. Изучение радиационной полимеризации тетрафторэтилена, акролеина, формальдегида и других мономеров при температуре от –130 до –270 К привело к открытию явления низкотемпературного предела скорости химических реакций.

В 80-е годы А. Д. Абкин, М. А. Брук и др. [24] создали основы теории радиационно-химической полимеризации мономеров, адсорбированных на поверхности твердых тел. Полученные результаты положены в основу разработки метода радиационного парофазного капсулирования дисперсных твердых тел.

В 70–80-х годах С. С. Иванчевым и др. [25–28] выполнен перспективный цикл исследований по синтезу и выявлению возможностей применения полифункциональных компонентов полимеризационных систем для получения реакционноспособных олигомеров; полимеров и сополимеров,

в том числе блок- и привитых сополимеров, микрогетерогенных полимерных систем и полимерных композиций, в том числе полимеризационно наполненных систем. В частности, показано, что с помощью полифункциональных инициаторов можно получать перспективные в практическом отношении полимеры с концевыми функциональными группами и с перекисными группами в боковых цепях. В результате теоретического анализа полимеризации под действием полифункциональных инициаторов найдены пути синтеза высокомолекулярных соединений с нужными характеристиками и свойствами.

В последние годы С. Р. Рафиков и сотр. [29] нашли новые классы регуляторов скорости и молекулярной массы полимеров при радикальной полимеризации и сополимеризации, что позволило получить различные типы полимеров и сополимеров, нашедших применение в медицине, химической и нефтяной промышленности.

В области теоретических исследований фундаментальных закономерностей синтеза полимеров, в том числе радикальной полимеризацией, следует отметить работы С. И. Кучанова [30]. Разработанная им в 70-х годах теория многокомпонентной сополимеризации позволяет расчетным путем, минуя трудоемкие экспериментальные исследования, предсказывать важные эксплуатационные свойства сополимеров на стадии их синтеза, что нашло свое применение при промышленной разработке процессов получения терполимеров. В рамках этой теории впервые определена принципиальная возможность существования осциллирующих режимов сополимеризации, при которых состав сополимера самопроизвольно меняется во времени по периодическому закону.

Ионная и ионно-координационная полимеризация. Большой вклад в развитие ионной и ионно-координационной полимеризации в нашей стране внесли работы С. С. Медведева и его школы. Еще в 40-х годах С. С. Медведев с сотр. [31] установили, что в ионной полимеризации ненасыщенных соединений промежуточным продуктом является карбонийный ион, и показали принципиальную возможность проведения анионной «живой» полимеризации.

При исследовании относительной активности катализаторов катионной полимеризации С. В. Лебедев, а затем С. С. Наметкин и др. установили зависимость скорости и глубины полимеризации от состояния сернокислотного катализатора [32, 33]. В процессе изучения полимеризации олефинов в присутствии фтористого бора и его соединений А. В. Топчиеву с сотр. [34] удалось разработать метод воздействия на активность катализатора и таким путем синтезировать олигомеры и полимеры нужной молекулярной массы.

Первые работы в области анионной полимеризации были выполнены в СССР С. В. Лебедевым при исследовании процесса получения синтетического каучука в присутствии металлического натрия [35]. На этом же примере С. С. Медведев, А. А. Коротков и др. изучали кинетику анионной полимеризации, инициированную органическими производными щелочных металлов. Было найдено, что природа щелочного металла в алкилметалле и реакционная среда заметно влияют на кинетику полимеризации, состав и строение образующегося полимера.

После открытия в 50-х годах Циглером и Наттом комплексных катализаторов был найден ряд новых цепных стереоспецифических полимеризационных процессов. Большой вклад в их изучение внесли С. С. Медведев, Б. А. Долгоплоск, А. А. Коротков, Г. А. Разуваев, А. В. Топчиев и др. Проведенные этими учеными важные исследования экспериментального и теоретического характера позволили установить механизм катализа ионно-координационной полимеризации и показать, что природа активного центра, а именно иона переходного металла и его лигандного окружения, определяет скорость элементарных актов и микроструктуру образующейся макромолекулы.

В 70-х годах Б. А. Долгоплоском и Е. И. Тиняковой с сотр. [36] было установлено, что активными центрами при стереоспецифической полимеризации диенов являются металлогорганические соединения переходных

металлов с π -аллильной и σ -связью углерод — металл. Развитие этих работ позволило авторам сформулировать обобщающие представления о механизме стереорегулирования в координационных системах [37]. Катализаторы на основе лантанидов успешно использованы для стереоспецифической полимеризации диенов, в том числе для получения нового вида каучука — *цикло-сополимера бутадиена с изопреном*.

Серьезным вкладом являются исследования, проведенные под руководством Б. А. Долгоплоска, по изучению реакций метатезиса олефинов и полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла. Последняя реакция открывает новый путь получения полимеров, недоступных при использовании ранее известных методов. В последние годы была доказана цепная природа реакций метатезиса олефинов и полимеризации циклоолефинов, протекающих с участием нового типа активных центров — карбеновых комплексов переходных металлов, возникающих при α -распаде промежуточных металлогорганических соединений (Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Ю. В. Коршак, К. Л. Маковецкий [38, 318]).

В 70-х годах С. Р. Рафиковым с сотр. [39] было установлено влияние переходного металла и его лигандного окружения на микроструктуру полидиенов и скорость координационно-ионной полимеризации олефинов и диенов. Исследование характера влияния алюминийорганических соединений на активность и стереоспецифичность циглеровских каталитических систем при полимеризации и сополимеризации диенов позволило авторам разработать новые эффективные катализаторы [40].

Б. А. Кренцелем с сотр. [41] на основе систематических исследований ионно-координационной полимеризации высших олефинов созданы научные принципы получения теплостойких поливинилциклогексена, поли-3-метилбутина-1, поли-4-метилпентена-1 и полибутина. В результате работ по изучению полимеризации алленовых углеводородов на металлокомплексных системах π -аллильного типа и карбонилах переходных металлов был получен полиаллен регулярного строения с ценным комплексом физико-химических свойств.

Ионная полимеризация гетероциклов. Большие успехи достигнуты советскими учеными при исследовании процессов ионной полимеризации гетероциклических мономеров.

Начиная с 60-х годов, Т. М. Фрунзе, В. В. Курашевым и др. проводятся широкие исследования активированной анионной полимеризации лактамов, которая представляет принципиальный интерес как метод химического формирования полиамидов по схеме мономер — изделие [42, 43].

В результате разработаны основы направленного регулирования структуры и свойств полиамидов, образующихся в присутствии активаторов различной функциональности. Кинетические исследования закономерностей анионной активированной полимеризации капролактама показали, что рост макромолекул происходит как на свободных ионах, так и на ионных парах. Сольватация активных центров образующейся полимерной цепью обусловливает автокатализический характер процесса [44].

При детальном изучении синтеза полиформальдегида и сopolимеров формальдегида с кислородсодержащими мономерами Н. С. Ениколоповым с сотр. [45] были получены важные результаты, которые легли в основу промышленного производства.

Исследованию ионной полимеризации кислородсодержащих гетероциклов посвящены работы С. Г. Энтелиса, С. К. Казанского и др. [46]. Результаты этих работ послужили основой для создания научно обоснованных подходов к регулируемому синтезу полимерных связующих с заданным комплексом физико-химических характеристик. В частности, в последние годы разработаны основы управляемого синтеза простых полизифиров заданной функциональности и топологии путем катионной гомо- и сополимеризации эпоксидов и тетрагидроурана [47].

В результате исследования процессов ионной полимеризации гетероциклов В. А. Пономаренко и др. [48] установлено влияние на кинетику и механизм реакции звеньев полимерной цепи, непосредственно примыкающих к активным центрам. Развитые представления о строении ука-

занных активных центров позволяют по-новому подойти к объяснению закономерностей анионной и координационно-анионной полимеризации оксиранов, серу- и азотсодержащих гетероциклов и других структур. Так, анионной полимеризацией трициклических ангидросахаров на «живых» активных центрах получены строго стереорегулярные полисахарида с новыми типами 2,3- и 3,4-простых эфирных связей в углеродной цепи [49].

Систематические исследования в области полимеризации циклических кремнийорганических соединений выполнены К. А. Андриановым, А. А. Ждановым, В. В. Киреевым и др. [50, 175]. Результаты этих работ позволили решить важные задачи научного и прикладного характера. В частности, найдены условия синтеза полифункциональных инициаторов, с помощью которых получены полимеры высокой молекулярной массы и разветвленного (звездного) строения. В основе представлений о механизме анионной полимеризации органосилоксановых циклов, выдвинутых К. А. Андриановым с сотр., лежит образование комплексов между органосилоксанами и нуклеофильными реагентами. В результате исследования реакции передачи цепи с разрывом А. А. Ждановым и др. [51] в 80-х годах получены олигоорганоалкоксисилоксаны различной функциональности.

В 80-х годах С. В. Виноградовой и др. [52] в результате исследования процессов образования полифосфазенов разработано принципиально новое представление о механизме полимеризации гексахлорциклотрифосфазена и на его основе найден реальный способ управления этим процессом, что позволило впервые осуществить синтез линейного практически неразнозвездного полидихлорфосфазена. В. В. Киреевым с сотр. [53] при исследовании полимеризации хлорциклофосфазенов установлено неизвестное ранее явление увеличения размеров циклов за счет аномального их взаимодействия с растущим катионом азофосфония.

В 70-х годах фундаментальные результаты получены Н. С. Ениколовым с сотр. при изучении процессов образования и превращений полимеров в экстремальных условиях пластического течения под действием механического напряжения. В этих условиях полимеризация мономеров в твердом состоянии протекает аномально быстро и практически без энергии активации. В частности, константы скорости роста полимерных цепей на восемь-десять порядков выше аналогичных констант скоростей в жидкофазных реакциях при тех же давлениях. В зависимости от величины внешнего давления акриламид полимеризуется по радикальному или ионному механизму [54].

Важные работы выполнены Н. С. Ениколовым с сотр. [55] при решении проблемы повышения эффективности промышленных процессов синтеза полимеризационных полимеров, а также изучена теория полимеризационных реакторов.

Полициклотримеризация. В 70-х годах интенсивно развивается новый способ получения полимеров различной структуры, содержащих карбо- и гетероциклы в цепи, путем циклотримеризации С—С- и С—N-кратных связей [56]. С. В. Виноградовой, В. А. Панкратовым и др. [57] на примере мономеров с С—N-кратными связями (цианатов, цианамидов, изоцианатов и т. п.) изучены основные закономерности синтеза полимеров, что позволило получить регулярно спищие полимеры со строго заданными расстояниями между узлами сшивки.

В последние годы В. А. Панкратовым с сотр. [57, 58] сформулированы основные закономерности этой реакции и осуществлен направленный синтез разнозвездных полимеров, представляющих большой практический интерес путем сочетания реакции полициклотримеризации мономеров с С—N-кратными связями и реакцией их взаимодействия с другими полифункциональными соединениями.

В конце 70-х годов М. Ф. Сорокиным с сотр. [59, 60] были изучены основные закономерности циклотримеризации дизоцианатов как метода синтеза ненасыщенных олигоуретанизоцианатов для полимерных материалов радиационного отверждения.

Большой интерес представляет разработанный В. А. Сергеевым с сотр. [61] новый способ получения полимеров с ароматическими циклами в цепи полициклотримеризацией ацетиленовых соединений в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Одним из наиболее эффективных катализаторов для полициклотримеризации указанных мономеров является каталитическая система типа катализатора Циглера, при использовании которой повышается степень ароматичности получаемых полифениленов. В последние годы установлено, что применение кобальтсодержащих катализаторов существенно расширяет возможности этого процесса, и в качестве исходных мономеров могут быть использованы ацетиленовые соединения, содержащие гетероатом [62].

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

История отечественных работ в области поликонденсации охватывает очень большой период. Так, первое кинетическое исследование в области поликонденсации было выполнено в 1881 г., когда Н. И. Меншуткин определил скорость реакции этиленгликоля с янтарной кислотой. В начале XX века на основе такого катализатора как «контакт Петрова» был разработан перспективный поликонденсационный процесс получения фенолформальдегидных полимеров — первых синтетических полимеров, промышленное производство которых началось в 1909—1914 гг. В России в 1914 г. былпущен завод по получению карболита (так был назван фенолформальдегидный полимер). Однако только за годы Советской власти работы в области поликонденсации получили достойное развитие.

До 40-х годов практические работы в области поликонденсации и промышленного производства термопротивных полимеров (главным образом фенолформальдегидных) значительно обогнали теоретические исследования, что мешало дальнейшему развитию химии высокомолекулярных соединений.

Начало теоретическим исследованиям в области поликонденсации было положено в 40-х годах работами В. В. Коршака, результатом и развитием которых стало открытие ряда новых, ранее неизвестных реакций синтеза полимеров, а именно полирекомбинации, полипереарилования, дегидратационной поликонденсации, полициклоконденсации, конформационно-специфической поликонденсации, а также усовершенствование ряда методов синтеза высокомолекулярных соединений, позволивших получить большое количество новых полимеров с широким комплексом различных ценных свойств [63, 64]. В 60-х годах в научных трудах В. В. Коршака сформулировано представление о двух различных типах поликонденсационных процессов — равновесной и неравновесной поликонденсации, различающихся по характеру своих реакций, вскрыты их основные закономерности и присущее им своеобразие. Позднее им были предложены новые формулировки для понятия функциональности мономеров, учитывающие их строение и реакционную способность функциональных групп [65]. В результате всех этих работ поликонденсация как общий метод синтеза полимеров получила свое полноправное гражданство в полимерной химии и заняла достойное место в ее арсенале.

Равновесная поликонденсация. В 60-х годах исследования в этой области получили дальнейшее развитие благодаря синтезу новых термостойких полигетероариленов циклоцепного строения. Большой вклад в эти работы внесли В. В. Коршак, А. Н. Праведников, М. М. Котон, С. В. Виноградова, Б. А. Жубанов и др.

А. Н. Праведниковым с сотр. [66] была исследована реакция ангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами, лежащая в основе синтеза полиамидокислот, и установлено влияние на константу равновесия строения исходных мономеров и природы растворителя. В последние годы эти авторы выполнили цикл систематических исследований двухстадийного синтеза полиимидов, направленного на получение полимеров с упорядоченной химической и надмолекулярной структурой [67].

Изучению взаимодействия диангидридов тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами и синтезу полиимидов посвящены работы М. М. Котона, Б. А. Жубанова, Я. С. Выгодского и др. [68–72]. В результате был установлен механизм реакции получения полиимидов и разработаны эффективные способы их синтеза.

В 70-х годах А. Л. Русановым и др. [73] были разработаны основы и определены границы применимости нового метода синтеза полигетероариленов — восстановительной полигетероциклизации. Процесс отличают доступность и стабильность исходных соединений, мягкие условия циклизации и лучшая перерабатываемость полигетероариленов в изделия.

В последние годы С. А. Силинг с сотр. [74] выполнено систематическое исследование реакций фталодинитрилов и бисфталодинитрилов с диаминами, что позволило сформулировать общие представления о механизме протекающих реакций и создало основу для целенаправленного синтеза серии новых классов полимеров.

Неравновесная поликонденсация. В 60-х годах наблюдается интенсивное изучение неравновесной поликонденсации, в частности кинетики, механизма и закономерностей формирования макромолекул однородных и смешанных полимеров в неравновесных условиях. Большой вклад в решение этих вопросов внесли В. В. Коршак, А. Н. Праведников, Г. С. Колесников, Л. Б. Соколов, С. В. Виноградова и др., которые установили основные закономерности и специфические особенности неравновесных поликонденсационных процессов.

С. И. Кучановым [75] в 70-х годах развиты общие подходы, позволяющие количественно характеризовать разнозвенность поликонденсационных полимеров как линейного, так и разветвленного строения, с учетом различных типов изомерии их молекул и условий синтеза.

Важные исследования в области неравновесной сополиконденсации и поликонденсации выполнены В. А. Васиевым и др. [75–77]. В результате этих работ в 70-х годах сформулированы основные закономерности формирования разнозвенности макромолекул смешанных полимеров и полимеров, содержащих структуры «голова — хвост» в условиях неравновесной поликонденсации.

Интересные исследования в области неравновесной поликонденсации проведены Л. Б. Соколовым с сотр. [78, 79], которые обнаружили специфические особенности необратимых процессов поликонденсации и разработали новые способы их проведения в системах газ — жидкость и жидкость — жидкость.

С. Р. Рафиковым, С. Н. Салазкиным и др. [80] выполнен большой цикл исследований в области поликонденсации, в основе которой лежит реакция электрофильного ароматического замещения. Этим методом получены поликетоны, полисульfonyны, полиариленфталиды.

А. М. Сладковым и др. [81] найдена и всесторонне исследована новая реакция — термическая дегидрополиконденсация, приводящая к синтезу растворимых кремний- и германийорганических полимеров с диацетиленовыми группировками в цепи.

В последние годы в Институте молекулярной биологии и биологической физики АН ГССР [82, 83] интенсивно разрабатывают новые методы синтеза полимеров в условиях низкотемпературной поликонденсации в растворе, которые можно объединить под общим названием «активированная поликонденсация». Данный метод основан на использовании в качестве электрофильных мономеров разнообразных активированных эфиров. Показано, что активированная поликонденсация является универсальным методом, позволяющим осуществлять синтез гетероцепочных полимеров различной природы: полиамидов, полиэфиров, полиуретанов и полимочевин.

М. И. Силинг и др. [84, 85] в результате исследования закономерностей поликонденсационных процессов разработаны математические модели процессов синтеза полиамидов и сложных полиэфиров.

Работы последних лет в области поликонденсации показали ограниченный характер принципа равной реакционной способности функцио-

нальных групп (принцип Флори), который служил краеугольным камнем всех теоретических работ и методов обработки экспериментальных данных. Так, В. А. Васневым и др. [86] на примере акцепторно-катализической поликонденсации установлено, что активность концевых групп полимерных цепей заметно зависит от их длины, причем характер этой зависимости определяется строением макромолекул и природой использованного растворителя.

Полициклоонденсация. Интересной разновидностью поликонденсационных процессов является полициклоонденсация метиларилкетонов или их кеталей, приводящая к образованию полимеров полифениленового типа. В. В. Коршаком и др. [87] изучены основные закономерности этого процесса и получены перспективные полимеры с ценным комплексом свойств.

В заключение необходимо подчеркнуть, что фундаментальные исследования советских ученых в области поликонденсации привели к созданию и развитию не только теории поликонденсационных процессов, но и важнейших промышленных производств полимерных материалов.

РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Начало исследований различных реакций макромолекул относится еще к прошлому веку, когда впервые были проведены нитрование целлюлозы и вулканизация серы каучуком. Однако только за годы советской власти работы химиков в этом направлении приобрели необходимую глубину, что позволило не только существенно модернизировать производство, но и получить новые интересные материалы.

Исследования в области реакций полимеров в первую очередь связаны с именем П. П. Шорыгина, который еще в 20-х годах провел фундаментальные исследования по химии углеводов [88]. В послевоенное время начали интенсивно разрабатываться теоретические проблемы, касающиеся полимераналогичных превращений, взаимодействий между макромолекулами и полициклизации, в частности реакций получения привитых высокомолекулярных соединений (С. Н. Ушаков [89]).

В 60-х годах В. А. Карагин и Н. А. Платэ создали основы структурно-химической модификации полимерных материалов путем привитой и блок-сополимеризации и реакций в цепях полимеров. Развитые представления, указывающие на тесную взаимозависимость химических процессов модификации полимерных материалов и изменения их физической структуры, легли в основу современных технологических процессов направленной модификации пластических масс и каучуков. Впервые обнаруженные и доказанные явления микросегрегации в привитых и блок-сополимерах являются, как это сейчас общепризнано, ответственными за комплекс физико-механических свойств таких систем.

В 70-х годах Н. П. Платэ, А. Д. Литмановичем и их сотрудниками [90, 91] внесен существенный вклад в теорию реакционной способности полимеров. Используя приемы материального моделирования и компьютерного анализа, были разработаны теоретические основы кинетики и статистики макромолекулярных реакций. Было впервые дано количественное описание химических превращений фундаментальных групп макромолекул с учетом полимерной природы реагента. Экспериментальное исследование ряда полимераналогичных реакций гидролиза, хлорирования, внутримолекулярного комплексообразования показало предсказательность развитых теоретических представлений, являющихся основой направленного регулирования свойств полимеров путем реакций в цепях.

Специфические ионные полиреакции, в частности матричные, моделирующие некоторые важные черты биосинтеза, впервые осуществлены в МГУ В. А. Кабановым, А. Б. Зезиным, И. М. Паписовым и др. [92, 93]. Были открыты и изучены два новых класса реакций присоединения химически комплементарных макромолекул, приводящих к образованию поли-

комплексов: макромолекулярный обмен и макромолекулярное замещение в поликомплексах. Впервые получены количественные кинетические характеристики этих реакций [94, 95] и обнаружена их исключительно высокая специфичность (молекулярное «узнавание»), сочетающееся с обратимостью самих взаимодействий [95]. Развитые представления послужили физико-химической основой создания (совместно с Институтом иммунологии Минздрава СССР) принципиально новых высокоеффективных иммуногенов [96]. Другим примером практического использования этих фундаментальных результатов служит создание высокоеффективных поликомплексных составов для борьбы с ветровой эрозией почв, которые успешно применяются также в новых технологиях залужения многолетними травами песчаных откосов осушительных каналов, оструктуривания грунта обратной засыпки дренажных траншей (совместно с ВНИИ Водполимер Министерства водного хозяйства СССР).

А. П. Супрун и др. [97, 98] в последние годы показали принципиальную возможность получения химически связанных вдоль цепи разнородных макромолекул при взаимодействии хлорсодержащего и ароматического полимеров в условиях реакции Фриделя — Крафтса. Такое направление синтеза модифицированных полимеров, названных «парными» полимерами, открывает широкие возможности изменения их свойств.

Большое значение среди реакций полимеров имеет твердофазная полициклизация, приводящая к образованию термостойких полигетероариленов. Эта проблема подробно изучена в работах В. В. Коршака, М. М. Котона, А. Н. Праведникова и др.

В 80-х годах Г. Л. Берестнева и др. [99, 100] завершили комплекс структурно-кинетических исследований, направленных на изучение закономерностей термической внутримолекулярной циклизации гетероцепенных макромолекул, в результате которых разработаны научные основы проведения процесса, обеспечивающие реализацию высокой степени циклизации и высокие термические и прочностные характеристики полимеров.

Важным достижением исследований в области высокотермостойких полимеров, выполненных А. Н. Праведниковым, Э. Н. Телешовым и др. [101], является создание и развитие метода изомеризационной полициклизации, позволяющего получать полигетероарилены без выделения летучих продуктов.

В последние годы В. А. Пономаренко, С. П. Круковским и др. [102] при исследовании реакции динитрилов с диамидинами обнаружено протекание новых реакций внутри- и межмолекулярного обмена. Эти реакции ответственны за широкое молекулярно-массовое распределение полiamидоиламидинов и образующихся из них перфторполиоксаалкилентриазинов. Полученные результаты важны для создания полимеров, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях.

ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Фундаментальные исследования Н. Н. Семенова в области цепных химических реакций, а в последующие годы работы Н. М. Эмануэля, В. В. Воеводского, В. Н. Кондратьева, А. С. Кузьминского, М. Б. Неймана и др. заложили прочную основу для успешного решения проблем, связанных с деструкцией и стабилизацией полимеров.

Работы в области старения и стабилизации полимеров в нашей стране были начаты в НИФХИ им. Л. Я. Карпова в 1935 г. А. С. Кузьминским [103], изучавшим закономерности и механизм старения эластомеров и способы торможения этого процесса, что позволило в 10–15 раз повысить работоспособность резин.

Дальнейшее развитие работ в области старения и стабилизации полимеров связано с именем М. Б. Неймана, который в 1958 г. начал в Институте химической физики АН СССР исследования в области термической и термоокислительной деструкции и стабилизации полимеров. Ра-

ботами М. Б. Неймана и его учеников — Ю. А. Шляпникова, В. С. Пудова, А. Ф. Луковникова, В. Б. Миллер и др. было начато создание строгой кинетической теории процессов старения полимеров и торможения этого процесса ингибиторами [104].

С 1967 г. фундаментальные исследования в области старения и стабилизации полимеров возглавил Н. М. Эмануэль, который привлек к этим работам большое число ученых как в Академии наук СССР, так и в отраслевых институтах.

По инициативе Н. М. Эмануэля были начаты исследования в области деструкции полимерных материалов под действием агрессивных жидких и газообразных веществ (Г. Е. Заиков, С. Д. Разумовский, Ю. В. Моисеев и др.), радикальных реакций в среде полимера (Д. Я. Топтыгин, Г. Б. Парицкий и др.), поставлены на строгую кинетическую основу работы по фотохимическому старению, светостабилизации полимеров (В. Я. Шляпникова, Л. М. Постников, В. Б. Иванов и др.) и окислению полимеров (Е. Т. Денисов и др.), были расширены исследования в области высокотемпературного окисления полимеров (Ю. А. Шляпников, Г. П. Гладышев и др.). Работы по изучению «малоактивных» свободных радикалов, образующихся при взаимодействии ингибиторов со свободными радикалами, участвующими в реакциях окисления полимеров, выросли в самостоятельное научное направление — химию стабильных радикалов (Э. Г. Розанцев, А. Л. Бучаченко, Г. И. Лихтенштейн и др.). С конца 60-х годов советская наука в области старения и стабилизации полимеров заняла одно из ведущих мест в мире [105–111].

Широкое использование теоретических и экспериментальных методов химической физики позволило Н. М. Эмануэлю и его школе получить и обобщить данные о кинетике и механизме старения полимеров. Сопоставление данных по кинетике изменения практически важных свойств полимерных материалов с данными о механизме протекающих в них процессов позволило создать методы оценки и регулирования продолжительности эксплуатации этих материалов. Предложены новые подходы к стабилизации полимерных материалов, многие из которых нашли практическое воплощение.

В 1970–80-х годах большого успеха добились Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, В. С. Пудов, Б. Б. Троицкий и др. при изучении процессов старения поливинилхлорида и разработки путей его стабилизации, что позволило значительно повысить устойчивость этого важного в практическом отношении полимера [112].

В 60-х годах началось интенсивное исследование процессов разложения термостойких поликонденсационных полимеров различных классов. В работах С. Р. Рафикова, С. А. Павловой и др. изучены кинетика и механизм термического, термоокислительного, гидролитического и радиационного старения гетероцепочных полимеров [113–115]. В результате этих исследований разработан новый способ стабилизации термостойких полимеров путем введения в полимерную систему соединений, способных распадаться при высоких температурах с образованием активных обрывателей радикально-цепных процессов.

П. А. Кирпичниковым и др. [116] широким фронтом проводятся исследования по ингибированию термополимеризации мономеров и стабилизации полимеров различными соединениями, в первую очередь фосфорорганическими.

Большое значение для решения общей проблемы старения и стабилизации полимеров имеет разработанный А. А. Аскадским и др. [117] расчетный метод оценки температур интенсивной термической деструкции полимеров.

Широкое использование полимерных материалов в различных областях техники, в том числе в экстремальных условиях, обусловило необходимость изучения и кардинального решения проблем их абляционной стойкости (А. Н. Мачюлис и др. [118]), механо- и криохимии полимеров (Н. К. Барамбайм, А. А. Берлин, В. Е. Гуль, М. С. Акутин и др. [119, 120]).

В последние годы Н. С. Ениколоповым, А. Н. Праведниковым, Г. Е. Зайковым, Ал. Ал. Берлиным, Р. М. Асеевой и др. [121, 122] успешно разрабатываются теоретические основы огнестойкости и внедряются в практику новые антипирены, снижающие горючесть полимерных материалов.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ПОЛИМЕРОВ

В настоящее время в СССР получено большое число различных полимеров. Ряд практически ценных высокомолекулярных соединений синтезирован впервые. Успехи в этой области во многом обусловлены результатами глубоких изучений процессов синтеза и строения полимеров, тесной связи науки и производства.

Выдающийся вклад внесли работы советских ученых в решение такой важнейшей проблемы, как изучение связи между химическим строением макромолекул и их термическими, физико-механическими и химическими свойствами для направленного создания полимеров с желаемым комплексом свойств. На различных классах полимеров были сформулированы и экспериментально подтверждены основные закономерности, связывающие тепло- и термостойкость, растворимость и другие свойства полимеров с их строением.

В 70-х годах В. В. Коршаком [123, 124] было выдвинуто и развито представление о разнозвенности полимеров как об общем явлении полимерной химии, имеющем принципиальное значение при решении проблем целенаправленного синтеза полимеров, позволяющем предвидеть структуру и свойства полимеров в зависимости от методов и условий их получения.

Широкий цикл работ по исследованию разнозвенности выполнен И. Я. Слонимом, Я. Г. Урманом и др. [125, 126], в результате которого количественно описана разнозвенность большого числа гетероцепных полимеров и показано ее влияние на свойства.

В последние годы одним из главнейших направлений в химии полимеров явилось направление, связанное с синтезом и исследованием реакционноспособных олигомеров, блок-сополимеров и сетчатых полимеров [127–129].

В 70-х годах исследование закономерностей неравновесной поликонденсации, синтез и изучение свойств гетероцепных полимеров различного строения позволили создать научную основу получения поликонденсационных блок-сополимеров с заданным комплексом свойств [130, 131].

Огромное значение в нашей стране приобретает проблема направленного синтеза и наполнения полимеров сетчатого строения. Благодаря работам К. А. Андрианова, Н. С. Ениколопова, Ю. С. Липатова, Э. Ф. Олейника, Б. А. Розенберга, А. А. Жданова, И. А. Грибовой и др. в этой области достигнут значительный прогресс [132].

Новые возможности в синтез высокомолекулярных соединений с необычными свойствами открывает обнаруженное В. И. Пономаренко с сотр. [133] явление сверхгибкости гетероцепных фтор- и кислородсодержащих макромолекул.

Ограниченный объем данного обзора не позволяет подробно остановиться на успехах советских ученых в области отдельных типов полимеров. Задача упрощается тем, что в 1984 г. была опубликована двухтомная монография, в которой данный вопрос освещен достаточно полно [134]. Это дает возможность рассмотреть прогресс в развитии основных представителей полимеров в значительной степени фрагментарно, используя для иллюстрации лишь отдельные работы, главным образом последнего периода.

Карбоцепные полимеры. Большой успех достигнут в СССР в области производства синтетического каучука. В 1931 г. на ленинградском заводе был выпущен первый советский синтетический каучук, в основе производства которого был положен метод А. С. Лебедева. Большой вклад в развитие производства синтетического каучука, включая разработку син-

теза мономеров, внесли Б. В. Бызов, А. Е. Фаворский, Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин, Б. А. Догадкин, Б. А. Долгоплоск, А. Д. Петров, Н. И. Шуйкин, Ю. Г. Мамедалиев, В. А. Кормер и др. Прогресс в области стереорегулярных каучуков связан с работами Б. А. Долгоплоска, А. А. Короткова и др.

В настоящее время по техническому уровню и ассортименту синтетических каучуков СССР занимает одно из ведущих мест в мире, а стереорегулярные каучуки в нашей стране по масштабам производства являются главными видами каучуков.

В Советском Союзе успешно решается задача синтеза олигомеров (жидких каучуков) с концевыми функциональными группами (П. А. Кирличников, М. Г. Воронков и др. [135, 136]), способных к дальнейшим превращениям в линейные или сетчатые структуры.

Развитию химии каучуков и резин способствовали работы Б. А. Догадкина, И. А. Туторского, А. И. Долгопольского, А. Л. Клебанского, В. Л. Карпова, Ю. С. Зуева, С. В. Соколова и др. В 70-х годах большой вклад в химию и переработку каучуков, в создание новых рецептур и композиций, совершенствование и разработку новых процессов производства изделий внесли В. Ф. Евстратов, В. А. Берестнев и др. [137–139].

Начало развития полиолефинов в нашей стране было начато в 30-е годы, когда удалось получить высокомолекулярный полиэтилен при высоких давлениях и температуре [140].

В 50-х годах в СССР началась успешная разработка нового процесса получения полиэтилена при низком давлении, чему способствовали работы В. А. Каргина, А. В. Топчиеva, Н. М. Чиркова, А. Е. Шилова, Ф. С. Дьячковского, Б. А. Кренцеля и др. Крупным достижением отечественной науки 70-х годов является совместная разработка учеными СССР и ГДР процесса получения полиэтилена низкой плотности в трубчатых реакторах (З. Н. Поляков, А. В. Поляков, Ю. Н. Кондратьев, Г. Н. Леонтьев).

Прогресс советской науки в области галоидсодержащих полиолефинов, в первую очередь поливинилхлорида, связан с работами И. И. Островысянского, И. П. Лосева, Б. Н. Рутковского, Г. М. Павловича и др. В результате на основе хлорсодержащих мономеров (хлористого винила и хлористого винилидена) были созданы промышленные способы получения соответствующих пластиков. В 70-х годах важный комплекс работ в области поливинилхлорида и композиций на его основе, а также разнообразных полиакрилатов был проведен во Всесоюзном научно-исследовательском институте химии и технологии полимеров им. В. А. Каргина.

Работы по синтезу фторпроизводных полиолефинов в СССР были начаты в 40-х годах. В 1949 г. было организовано производство политетрафторэтилена (фторопласта-4), имеющего самые разнообразные области применения.

Широким фронтом в 50-х годах проводились в Советском Союзе работы в области синтеза акриловых полимеров, в результате чего было создано их промышленное производство.

Большая заслуга в разработке методов синтеза простых виниловых эфиров, винилацетата, других виниловых и ацетиленовых мономеров и в получении на их основе полимеров принадлежит А. Е. Фаворскому, И. Н. Назарову, М. Ф. Шостаковскому, С. Н. Ушакову и др. В последние годы С. С. Иванчеву и др. [141] с помощью бороганических инициаторов удалось получить сверхвысокомолекулярный поливинилацетат.

Среди карбоцепных полимеров большой интерес представляет карбон — новая линейная форма углерода, открытая в 1961 г. В. В. Коршаком, А. М. Сладковым и др. [142]. Был найден ряд различных путей получения карбона и его аналогов: окислением ацетилена, дегалоидированием поливинилиденхлорида, плазмохимическим превращением углеводородов.

В 70-х годах В. А. Сергеевым и др. [143, 144] полициклополимеризацией и полициклоконденсацией получены полифенилены и композиции на их основе, которые могут длительное время работать при повышенных температурах.

Работы по созданию фенолоформальдегидных полимеров в нашей стране связаны с именем Г. С. Петрова, в результате исследований которого уже в 1914 г. в Орехово-Зуево было начато производство карболита.

В 70-х годах работы в области фенолоформальдегидных полимеров в СССР велись в основном в двух направлениях: создание новых видов полимеров и материалов на их основе и исследование процесса образования олигомеров. В. А. Сергеевым и др. разработаны способы синтеза новых карбовых фенолоформальдегидных олигомеров, которые с успехом применяются для получения прочных, высокотермостойких стеклопластиков [145].

Гетероцепные полимеры. Интенсивные исследования в области эпоксидных полимеров начались в СССР после Великой Отечественной войны. В настоящее время изучается синтез новых видов эпоксидных полимеров, механизм образования, процессы отверждения и наполнения эпоксидов и их реакции с различными отвердителями.

В последние годы Н. С. Ениколовым, Э. Ф. Олейником, Б. А. Розенбергом и др. [129, 132] получены важные результаты по связи структуры эпоксидных сетчатых полимеров с их механическими и тепловыми свойствами, а также новые данные о влиянии процесса отверждения олигомеров на физические свойства сшитых систем. В частности, установлено, что после завершения реакции отверждения теплостойкость полученного полимера определяется температурой отверждения.

В 80-х годах Н. С. Ениколовым, В. А. Жориным и др. [146, 147] найдено, что на реакции полимеризации эпоксидов и их отверждения диаминами влияет действие высокого давления при пластическом течении. Найдено, что воздействие давления при полимеризации диглицидилового эфира гидрохинона можно сравнить с воздействием катализаторов типа кислот Льюиса.

Большой цикл исследований выполнен М. Ф. Сорокиным с сотр. [148] по синтезу эпоксидных олигомеров различного строения, исследованию процессов их получения и отверждения и разработке лакокрасочных материалов естественного отверждения для покрытий с высокими защитными свойствами.

В Институте элементоорганических соединений АН СССР была открыта новая реакция оксиранового цикла со сложными эфирами и аминами, что позволяет создавать сшитые полимерные структуры на основе эпоксидных олигомеров и гетероцепных полимеров с ценным комплексом свойств [315].

В 40-х годах проблемой синтеза простых полиэфиров активно начали заниматься А. А. Петров, А. А. Берлин, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель и др., которые исследовали механизм реакции полимеризации α -окисей и пути повышения ее эффективности за счет использования различных катализических систем.

В 50-х годах М. Г. Гоникбергу и др. полимеризацией альдегидов удалось получить кислородсодержащие полимеры. В дальнейшем в СССР основной акцент был сделан на исследование полимеризации формальдегида. В настоящее время в народном хозяйстве широко используются полиформальдегид, пентапласт, ароматические простые полиэфиры и другие полимеры. Этому в значительной мере способствуют научно-исследовательские работы, выполненные в научно-производственных объединениях «Пластмассы» и «Пластполимер», на базе которых созданы промышленные и опытно-промышленные производства.

В 70-е годы большие успехи достигнуты в области получения ароматических простых полиэфиров, политиоэфиров, других типов серосодержащих полимеров.

В. А. Сергеев, В. И. Неделькин и др. [149–151] проводят фундаментальные исследования в области синтеза серосодержащих полимеров, включая полиариленсульфиды различного строения. На основе синтезированных серосодержащих олигомеров получены перспективные композиционные материалы, принятые к промышленному производству.

П. А. Кирпичниковым и др. [152] разработаны практически ценные полисульфиды и герметизирующие композиции на их основе.

В НПО «Пластмассы» в последние годы создана технология, изучены свойства и осуществлено опытно-промышленное производство полисульфона, получаемого из 4,4'-дихлордифенилсульфона и динатриевой соли дифенилолпропана.

Сложные полиэфиры в нашей стране в промышленном масштабе стали получать более 60 лет назад. В 20-х годах начались исследования в области алкидных полимеров, находящих широкое применение в качестве синтетических лакокрасочных материалов, а в 30-х годах — в области ненасыщенных сложных полиэфиров и полиэтилентерефталата. Работы в указанных направлениях связаны с именами Б. В. Максорова, К. А. Андрианова, Г. С. Петрова, С. Н. Ушакова, М. М. Котона, А. А. Берлина и др. В 1947 г. В. В. Коршак с сотр. приступил к разработке синтеза полиэтилентерефталата, на основе которого в 1957 г. было получено волокно «лавсан».

В 50-х годах в Институте элементоорганических соединений АН СССР В. В. Коршаком, С. В. Виноградовой и др. были синтезированы термостойкие сложные полиэфиры — полиарилаты, находящие применение в важных областях техники.

60- и 70-е годы ознаменовались успехами в области синтеза кардовых и конформационно-регулярных полиарилатов, использования олигоарилатных блоков при получении многокомпонентных блок-сополимеров и др. [64, 77, 131].

В 80-е годы Г. Ш. Папава, А. К. Микитаев и др. [153—155] получили новые типы кардовых полиарилатов, полиарилатов на основе триптицендиола-1,4, хлорсодержащих полиарилатов и определили области их практического использования.

Работы А. А. Берлина и др. позволили разработать и внедрить в промышленность олигоэфиракрилаты и материалы на их основе.

В последние годы в НПО «Пластмассы» проводятся интенсивные работы по созданию и совершенствованию технологии производства полиэтилен- и полибутилентерефталатов, различных марок поликарбонатов, в том числе самозатухающих, химически стойких ненасыщенных сложных полиэфиров для коррозионностойких изделий, работающих при повышенных температурах, и широкого ассортимента полиэфирных пластиков.

Карбамидные полимеры начали выпускаться отечественной промышленностью в конце 20-х годов. Дешевое сырье и простая технология синтеза карбамидных полимеров в довоенный период привели к их широкому распространению [156].

В 70-х годах НПО «Пластмассы» создан широкий ассортимент карбамидных полимеров, мочевино- и меламиноформальдегидных пресс-материалов, а также разработаны непрерывные технологические процессы получения многотонажных продуктов, которые освоены в промышленном масштабе.

Исследования в области синтеза полиамидов были начаты во время Великой Отечественной войны; им посвящены фундаментальные труды В. В. Коршака, С. Р. Рафикова, И. П. Лосева, Т. М. Фрунзе и др. [157].

Широко известны работы И. Л. Кнуница, З. А. Роговина и др. по созданию производства поликапролактама и волокна «капрон».

Начиная с 60-х годов в СССР интенсивно изучаются новые полиамиды — капролит и фенилон, представляющие большой практический интерес.

В последние годы в НПО «Пластмассы» проводится разработка нового полиамида — полидодеканамида, получаемого гидролитической полимеризацией додекалактона, и широкого ассортимента материалов на его основе.

В 60-х годах в нашей стране начинаются всесторонние исследования процесса уретанообразования, синтеза и свойств полиуретанов. В результате работ Ю. С. Липатова, С. Г. Энтелиса, Т. Э. Липатовой, О. Г. Тара-

канова, Р. П. Тигера, С. М. Батурина и др. детально изучен механизм катализа и предложены новые катализаторы процесса образования полиуретанов, исследованы реакции и продукты отверждения, разработаны новые композиции и материалы [127, 158–161].

В 80-х годах П. А. Кирпичников и др. [162, 163] получили новые типы термо- и теплостойких полиуретанов, содержащие изоциануратные фрагменты, а также металлоконденсированные полиуретаны с повышенной электропроводностью.

Успешное развитие высокотермостойких гетероциклоценных полимеров в нашей стране обусловлено запросами современной техники, ее интенсивным развитием. Фундаментальные исследования в области полиимидов выполнены М. М. Котоном, А. Н. Праведниковым, С. В. Виноградовой, Б. А. Жубановым и др. [68, 69, 113, 114], в результате которых созданы научные основы синтеза полиимидов с широким спектром свойств — от эластичных до очень жестких, находящих разнообразное практическое применение.

В 80-х годах М. М. Котон и др. [164] успешно провели синтезы полиимидов с макро- и гетероцикликами в макромолекулах, например, содержащих фрагменты краун-эфира. Разработаны новые плавкие полиимиды, образующие прочные пленки и покрытия [165].

Большой цикл работ выполнен в 70–80-х годах советскими учеными при разработке полиимидов пространственного строения на основе легко перерабатываемых исходных продуктов [166, 167]. В. А. Сергеевым и др. [150, 168, 169] создана целая гамма серосодержащих полималеинимидов и композиционных материалов на их основе, представляющих значительный прикладной интерес. С. В. Виноградовой и др. [170] разработаны пути синтеза сетчатых карбовых полиимидов на основе олигомалеинимидов и олигомеров с концевыми акриламидными группами, в том числе в матрице тепло- и термостойких полимеров. В последнем случае открывается перспектива направленной модификации свойств линейных полимеров.

В 70-х годах А. Н. Праведников и др. [171] разработали новый, прогрессивный метод синтеза полигетероариленов изомеризационной поликлизацией без выделения летучих продуктов. Полученные полимеры обладают высокой термостабильностью и хорошими физико-механическими свойствами.

В результате исследования широкого круга полигетероариленов В. В. Коршаком и его школой [113, 114] установлена связь между химическим строением полимеров и их термическими характеристиками, что дает возможность направленно подойти к созданию ценных полимерных материалов. Это позволило синтезировать новые растворимые полиимиды и полиоксадиазолы, а также полигетероарилены на основе мономеров, получаемых из хлорала и ДДТ [113, 172]. Другим направлением создания высокотермостойких высокомолекулярных соединений является синтез полимеров с макрогетероциклами в цепи — полигексазоцикланов, полизоиндолоксазенов и полизоиндолхиназолонов [74, 173].

Полициклотримеризацией мономеров и олигомеров с C—N-кратными связями В. А. Панкратов и др. [57, 58] синтезировали разнообразные теплостойкие гетероциклические сетчатые полимеры: полицианураты, полимеламины, полизоцианураты, поликарбодиимииды и их модификации, способные работать в широком диапазоне температур. Синтез этих полимеров базируется на промышленно доступных соединениях, отличается хорошей технологичностью при получении композиционных материалов многоцелевого назначения.

Результаты научных исследований в области полигетероариленов в 70-х годах были использованы и получили дальнейшее развитие в НПО «Пластмассы» при разработке промышленной технологии их получения и применения [174]. В частности, карбовые полиоксадиазолы использованы для создания новых высокoeffективных ультрафильтров, покрытий и пресс-литьевых материалов. Пресс-материалы конструкционного назначения созданы на основе полибензоксазолов. Использование принципа

изомеризационной циклизации дало возможность разработать новый вид ценных реактопластов.

Элементоорганические полимеры. Химия элементоорганических соединений, созданная в нашей стране А. Н. Несмияновым, явилась основой для развития химии различных элементоорганических полимеров.

В 1937 г. К. А. Андрианову впервые удалось показать возможность построения полимерных цепей из чередующихся атомов кремния и кислорода. Развитие работ в этом направлении позволило в 1944–1947 гг. осуществить промышленный синтез различных кремнийорганических полимеров.

К. А. Андриановым и его школой в 50–70-х годах синтезированы разнообразные линейные и разветвленные олигомеры, способные в результате полимеризации и поликонденсации переходить в высокомолекулярные соединения с ценными в прикладном отношении свойствами [175].

Работами Н. С. Наметкина, В. М. Вдовина, Л. Е. Гусельникова, С. Г. Дургарьяна и др. в 60-х годах был создан новый класс поликремнийуглеводородов, которые нашли практическое применение, в частности, для получения высокоэффективных газоразделительных мембран [176]. В результате выполненных исследований в СССР действует комплекс взаимосвязанных производств: винилtrimетилсилан — поливинилtrimетилсилан — асимметричная мембрана — мембранные аппараты — газоразделительные установки для обогащения воздуха кислородом.

В 1965 г. Н. С. Наметкиным, Л. Е. Гусельниковым и др. впервые был получен первый представитель силаалканов 1,1-диметил-1-силаэтилен. Было найдено, что мономеры подобного строения способны к спонтанной полимеризации, приводя к образованию полимеров, содержащих связи кремний — кремний, которые являются родоначальниками нового класса поликремнийуглеводородов.

В 70-х годах Д. Я. Жинкиным, М. В. Соболевским и др. [177] была разработана технология получения индивидуальных органосилазанов и сополимеров силазановой структуры, которые применяют для изготовления защитных покрытий холодной сушки в качестве компонентов связующих и других целей.

Перспективной группой элементоорганических полимеров являются разработанные К. А. Андриановым, А. А. Ждановым и др. [178] кремнийорганические соединения, содержащие алюминий и другие металлы. В последние годы А. А. Ждановым и др. [179] были получены циклонелинейные полимеры с различными органоциклоксилоксановыми фрагментами в цепи.

М. Г. Воронков, Л. М. Хананашвили и др. синтезировали разнообразные полисилоксаны с ценными в прикладном отношении свойствами. Так, полученные Л. М. Хананашвили с сотр. [180] кремнийорганические полимеры циклонелийного строения обладают высокой термостабильностью и могут найти применение для получения покрытий, пресс-материалов углепластиков и других целей. На основе эпоксикремнийорганических олигомеров разработаны перспективные композиционные материалы [181].

В 80-х годах А. М. Сладков и др. [182] синтезировали кремний- и германийорганические полимеры с диацетиленовыми группировками в цепи, которые являются высокоомными полупроводниками и обладают поверхностной активностью.

Открытие в 60-х годах нового класса борорганических соединений (карборанов) привело к созданию нового класса термостойких элементоорганических полимеров. Большой вклад в развитие химии карборансодержащих полимеров внесли работы В. В. Коршака, Н. И. Бекасовой, П. М. Валецкого, А. Ф. Жигача и др. [183]. Установлено, что специфическое поведение карборансодержащих полимеров при нагревании проявляется прежде всего в образовании сшитых структур — пирополикарборанов [184]. Показана возможность использования карборансодержащих полимеров в качестве термостойких связующих в стеклопластиках, регуляторов и стабилизаторов трения в термостойких АСП-материалах, компонентов термостойких оптических kleev. Исследование свойств полиари-

ленкарборанов привело к открытию реакции гомолитического радикального замещения с участием борцентрированных радикалов, что позволило разработать новые методы синтеза боразамещенных мономеров и полимеров, сформулировать новые подходы к термостабилизации и получению высокотермостойких полимерных материалов [185].

В 70-х годах в Советском Союзе получены интересные результаты в области химии полифосфазенов. Д. Р. Тур и др. [186] показали исключительно большое влияние разнозвездности на свойства полиорганофосфазенов и разработали способ синтеза полифтораллоксифосфазенов, практически не содержащих аномальных звеньев и перспективных для изделий сердечно-сосудистой хирургии, а также в качестве материалов для техники Крайнего Севера. В. В. Киреев и др. [187] разработали новые методы синтеза олигомерных органофосфазенов и продуктов их превращений.

Начиная с 70-х годов, в нашей стране начинает интенсивно развиваться химия металлосодержащих полимеров.

Н. А. Платэ, С. Л. Давыдовой был осуществлен синтез новых оловоорганических, германийорганических и литийорганических полимеров — производных полиолефинов. Эти реакции и продукты использованы для получения полимерных стабилизаторов и макромолекулярных катализаторов анионной полимеризации. Большой вклад в развитие методов синтеза полимеров на основе ферроцена внесли работы С. Л. Сосина, Я. М. Пашкина и др. [188]. Интересные работы по созданию новых металлоорганических полимеров проводятся В. А. Сергеевым и др., в результате которых удалось синтезировать новые сурьмяносодержащие олигомеры с повышенной термоокислительной устойчивостью [189], полимерные хром-, молибден- и вольфрамсодержащие π-комплексы, способные к переработке в изделия методом химического формования [190], и высокотермостойкие полиметаллосульфиды [191].

Целлюлоза и другие полисахариды. Особое место в химии высокомолекулярных соединений занимают работы советских ученых в области химии целлюлозы и других полисахаридов. Основоположником этих работ явился П. П. Шорыгин, которому принадлежит важная роль в создании промышленности искусственного волокна.

Исследованиями целлюлозы занимались выдающиеся советские химики В. А. Каргин, Н. И. Никитин, С. Н. Данилов, С. Н. Ушаков, З. А. Роговин и др. Большой вклад в развитие химии целлюлозы внесли работы Х. У. Усманова, П. В. Козлова, Г. А. Петропавловского, А. Я. Калнины, Н. Н. Шорыгиной и др. [192–195]. В результате систематических исследований были разработаны методы введения в макромолекулу химически модифицированной целлюлозы различных реакционноспособных функциональных групп, что обеспечило возможность ее дальнейших превращений. Удалось синтезировать новые производные целлюлозы и дезоксицеллюлозы и смешанные полисахариды, содержащие в макромолекуле такие звенья, которых нет в природных полисахаридах. В результате этих работ установлены и сформулированы основные закономерности протекания химических превращений целлюлозы, показана роль структурных, стереохимических и других факторов.

З. А. Роговиным с сотр. получены новые классы производных целлюлозы, что позволило разработать основу для промышленного производства модифицированных целлюлозных материалов новых типов.

Всесторонние исследования в области хлопковой целлюлозы выполнены Х. У. Усмановым. В результате создано производство реакционноактивной целлюлозы, находящей применение во многих отраслях народного хозяйства.

Из полисахаридов за последние годы детально исследован декстран и его производные, которые широко применяются в медицине и биологии [196].

Полимеры со специфическими свойствами. В 70-х годах в Советском Союзе большое развитие получили работы по синтезу и исследованию жидкокристаллических полимеров. В результате работ Н. А. Платэ,

В. Н. Цветкова, С. П. Папкова, В. П. Шибаева, И. Н. Штенниковой, Ю. Б. Америка, С. С. Скороходова, В. Г. Куличихина, С. Я. Френкеля, Я. С. Фрейдзона, Р. В. Тальрозе и др. [197–199] впервые сформулированы и экспериментально обоснованы теоретические представления, определяющие условия формирования жидкокристаллического состояния в полимерных системах, создана и разработана новая научная область — физическая химия жидкокристаллических полимеров. Успешная разработка этой проблемы особенно наглядно показала необходимость самой тесной координации химического и физического направлений полимерной науки при решении важнейших фундаментальных задач.

На основании найденных корреляций между строением, структурой и различными физико-химическими свойствами жидкокристаллических полимеров разработаны принципы молекулярного конструирования полимерных жидких кристаллов, необходимые для получения нематической, смектической и холестерической структуры с регулируемыми температурными границами, определяющими потенциальные области использования термотропных полимерных жидких кристаллов: пленки с селективным отражением света в различных областях спектра, системы для записи и хранения информации, системы с сегнетоэлектрическими свойствами и т. п. (Н. А. Платэ, В. П. Шибаев и др.).

Благодаря основополагающим работам советской школы полимерщиков и физикохимиков разработаны теоретические основы и создано промышленное производство сверхвысокомолекулярных, высокопрочных волокон (С. П. Папков, Г. И. Кудрявцев, А. В. Волохина и др. [197, 254, 255]).

В 60-е годы начаты и в настоящее время интенсивно проводятся работы по созданию и использованию медико-биологических полимеров [200–208].

Советскими учеными разработаны научные основы создания и функционирования таких систем.

После пионерских работ ленинградской школы С. Н. Ушакова появилась область физиологически активных лекарственных полимеров на основе модифицированных полимерных веществ. Были созданы противовирусные и бактерицидные препараты (Е. Ф. Панарин, В. А. Кропачев, Г. П. Власов), круг полимерных сорбентов для фармацевтической промышленности (Г. В. Самсонов), появились растворимые физиологически активные вещества на основе производных целлюлозы и полиакрилатов (Х. У. Усманов, У. Н. Мусаев).

В 80-х годах вышел в клинику первый в мире отечественный препарат пролонгированного действия на основе полимерного производного тромболитического фермента — стрептодеказа (Е. И. Чазов, В. Н. Смирнов, В. П. Торчилин и др.).

Н. А. Платэ и Л. И. Валуевым развит новый подход к химической модификации полимеров физиологически активными веществами, основанный на использовании реакции сополимеризации с участием специально синтезированных ненасыщенных производных физиологически активных веществ, который позволяет существенно расширить возможности химии полимеров в плане создания материалов с требуемым комплексом физико-механических и биологических характеристик [206]. В результате сформулирована общая концепция достижения высокой гемосовместимости модифицированных полимерных материалов, синтезированы биоспецифические сорбенты для получения высокоочищенных биологически активных веществ и селективного извлечения из крови токсичных продуктов метаболизма, получены гемосовместимые изделия для контактов с кровью и тканями организма.

В ИНЭОС АН СССР совместно с другими организациями на основе карбина разработан тромборезистентный материал «Витлан», из которого изготавливаются кровеносные сосуды [207]. На основе эфиров α -цианакриловой кислоты созданы клеи «Циакрин», нашедших широкое применение не только в технике, но и в медицине для бесшовного соединения тканей живого организма [208].

Школой З. А. Роговина разработаны и внедрены в практику разнообразные текстильные материалы бактерицидного и другого лекарственного действия (А. Д. Вирник и др.).

В последние годы В. А. Кабановым с сотр. [96, 201] показана возможность использования полимеров в иммунологии. Взаимодействием белков с полиэлектролитами получены иммуногены нового типа — поликомплексы (конъюгаты). Иммуногены, содержащие в своем составе линейные полимерные носители, представляют интерес для получения антисывороток и антител путем иммунизации животных, а в перспективе — в качестве искусственных вакцинирующих препаратов.

За последние 20 лет интенсивно развивалась область полимеров с сопряженными связями. В работах В. А. Каргина, А. В. Топчиева, А. А. Овчинникова, Б. А. Кренцеля, Б. Э. Давыдова, А. А. Берлина, И. Л. Котляревского, А. М. Сладкова, Б. И. Лигооньского, М. И. Черкашина, Я. М. Пашкина и других ученых рассмотрены вопросы, связанные с синтезом и механизмом полупроводимости полимеров с сопряженными связями [209]. Развитие этих работ привело к созданию новой отрасли науки — электронике полимерных материалов [210]. В 1986 г. Ю. В. Коршак, А. А. Овчинников и др. [211–213] на основе теоретических представлений об электронной структуре полимеров с сопряженными связями впервые синтезировали органический полимерный ферромагнетик на основе стабильно-радикальных производных диацетилена, что открывает новый этап в развитии науки о полимерах.

В последние годы советскими учеными получены интересные полимерные материалы, обладающие фотопроводимостью [214], универсальными диэлектрическими свойствами [215] и светочувствительностью, необходимой для голограммической записи информации [216].

Большие успехи достигнуты в области получения полимеров с ионогенными группами — ионитов и комплексонов (И. П. Лосев, А. Б. Даванков, В. А. Даванков, С. В. Рогожин, К. М. Салдадзе и др.).

В 70-х годах В. А. Даванковым с сотр. [217] получен новый класс сверхсшитых трехмерных полимеров, синтезированных сшиванием полистирольных цепей бифункциональными реагентами. Эти полимеры обладают высокоразвитой поверхностью, хорошо набухают даже в осадителях полистирола и хорошо поглощают органические вещества из газовой фазы и водных растворов, что позволяет использовать новые сорбенты для эффективной экологической защиты внешней среды от промышленных и других отходов. Введением остатков аминокислот в структуру сшитых полистиролов получена серия хиральных сорбентов, способных расщеплять на индивидуальные энантиомеры рацематы аминокислот и других соединений и проявляющие энантиоселективность в катализе реакций гидролиза эфиров и амидов аминокислот [218, 219].

В приведенном выше кратком обзоре, безусловно, нельзя даже кратко охватить все работы и все направления химии полимеров, в которых советскими учеными достигнут значительный прогресс. Нам не удалось рассмотреть такие важные области, как химические волокна и пленки, наполненные полимеры, мембранны, лакокрасочные материалы и покрытия, полимерные пищевые вещества и ряд других, успех в которых очень существен. Однако даже такое (в основном иллюстрированное) изложение позволяет убедительно показать большой успех химической полимерной науки за годы советской власти. 80-е годы ознаменованы новыми крупными достижениями советской науки в различных областях органической, элементоорганической и неорганической химии. Значительный прогресс достигнут и в разработке фундаментальных основ химии высокомолекулярных соединений, в реализации ее практических результатов. Все это является надежной гарантией быстрейшего и эффективного развития химической науки о полимерах, ее максимальной отдаче производству.

II. Физика полимеров

Рост производства полимерных материалов и изделий на их основе в нашей стране в 30-х годах вызвал интенсивное развитие физики полимеров [220]. Большой вклад в становление отечественной физической полимерной науки внесли фундаментальные исследования В. А. Каргина, А. П. Александрова, Б. А. Догадкина, С. Н. Журкова, В. Ф. Евстратова, Г. Л. Слонимского, П. П. Кобеко, Ю. С. Лазуркина, А. А. Тагер, С. Я. Френкеля, Г. М. Бартенева, Т. И. Соголовой, П. И. Зубова, З. А. Роговина, С. П. Папкова, Е. В. Кувшинского, П. В. Козлова, В. Е. Гуля, Г. П. Михайлова и др. Результаты этих работ обусловили всеобщее признание и приоритет советской науки во многих областях физики полимеров.

Опубликованный в 1977 г. достаточно полный обзор, посвященный успехам советской физики полимеров [4], в значительной мере облегчает задачу показать наши достижения в этой области и позволяет более подробно остановиться на том прогрессе, который достигнут главным образом за последнее десятилетие.

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

В современные представления о структуре полимеров работы советских ученых внесли значительный вклад. В результате этих исследований в 50-х годах произошли принципиальные изменения во взглядах на структуру аморфных и кристаллических полимеров.

В 1957 г. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский и Г. Л. Слонимский [221] предложили и развили фундаментальное представление о надмолекулярной структуре макромолекул во всех физических состояниях полимеров. Пачечная модель позволила объяснить многие свойства аморфных полимеров и наметить пути их модификации.

В 70-х годах В. А. Кабанов, Н. Ф. Бакеев и С. А. Аржаков [222], взяв за основу пачечную модель, разработали доменно-фибриллярную модель полимерного тела, построенного из фибрилл со складчатыми доменами, которые соединены проходными цепями. Это позволило объяснить роль надмолекулярных структур и возможность проявления молекулярных характеристик отдельных цепей в комплексе свойств аморфных полимеров.

В последние годы произошло дальнейшее развитие представлений о структуре аморфных полимеров, ее связи со свойствами соответствующих материалов и возможностей их направленной модификации (Г. Л. Слонимский, Н. Ф. Бакеев, Д. Я. Цванкин, Э. Ф. Олейник, Б. А. Розенберг, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова и др. [223]).

Большой вклад внесла советская полимерная школа в структурные исследования кристаллических полимеров. Основополагающие работы В. А. Каргина и его сотрудников в 50–60-х годах показали, что причина большого многообразия морфологических структур в полимерах связана с разнообразным сочетанием фибриллярных и пластинчатых структур.

Н. А. Платэ и В. П. Шибаевым в 70-х годах была детально исследована структура весьма интересного класса упорядоченных полимеров — гребнеобразных полиакрилатов. Наличие длинных алифатических цепочек в каждом звене предопределяет специфику кристаллизации в таких системах, а принцип строения этих цепей был в дальнейшем успешно ими использован для создания первых в мире термотропных жидкокристаллических полимеров. Важным является то обстоятельство, что советские ученые не только занимались структурными исследованиями, но и изучали влияние различных факторов на структурные превращения в кристаллических полимерах, что позволило в конечном счете изменять их ценные прикладные свойства в нужном направлении (В. А. Каргин, С. Н. Журков, Н. Ф. Бакеев, Г. Л. Слонимский, Д. Я. Цванкин, С. Я. Френкель, В. А. Марихин, Ю. А. Зубов, В. И. Герасимов и др.).

В последние годы Н. Ф. Бакеев, Ю. А. Зубов и др. [224, 225] предложили новую модель строения высокопрочных, высокомодульных ориентированных гибкоцепных кристаллизующихся полимеров. В соответствии с

моделью упрочнение гибкоцепных полимеров обусловлено образованием в плотных аморфных областях ориентированных полимеров большого числа выпрямленных проходных цепей в *транс* конформации, связывающих кристаллиты вдоль оси ориентации.

В. А. Кабановым, Н. Ф. Бакеевым, В. С. Чеголей, Ю. А. Зубовым и др. установлены и экспериментально обоснован новый принцип формования расплавов гибкоцепных полимеров, позволяющих значительно повысить модуль упругости и прочность волокнистых полимерных материалов. На этой основе создано крупное промышленное производство упрочненных полипропиленовых технических нитей для использования в сельском хозяйстве, которое позволяет в 2 раза экономить исходное полимерное сырье.

Проведенное Н. Ф. Бакеевым и др. [226] детальное исследование процессов деформации стеклообразных и кристаллических полимеров в поверхностно-активных средах привело к открытию способа создания высокодисперсных ориентированных полимерных материалов. На этой основе предложены новые высокоэффективные технологические принципы получения разделительных мембран, сорбентов, включения в ориентированные волокна и пленки различных функциональных добавок и т. п.

Как уже отмечалось выше в разделе «Химия полимеров», значительный прогресс достигнут в нашей стране в области термо- и лиотропных полимеров, что привело к разработке новой области научных исследований — физической химии жидкокристаллических полимеров [197–199, 227]. Результаты этих работ играют большую роль при создании новых полимерных материалов.

РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

В 30-х годах в нашей стране начаты пионерские фундаментальные исследования по физике растворов полимеров (В. А. Каргин, С. П. Папков, З. А. Роговин и др.), в результате которых было развито представление об их молекулярном, а не мицеллярном строении [228]. Эти работы обнаружили не только большое сходство, но и показали значительное различие растворов высокомолекулярных соединений. Развитие концепции о надмолекулярной структуре полимерных систем привело в 50-х годах к сближению и еще более четкой дифференциации молекулярного и колloidно-химического подходов к исследованию растворов полимеров на молекулярном и надмолекулярном уровне.

Значительный вклад в изучение молекулярных масс, молекулярно-массового распределения, геометрических, конформационных и других характеристик макромолекул внесли работы Б. А. Догадкина, В. Н. Цветкова, С. Р. Рафикова, С. А. Павловой, С. Е. Бреслера, С. Я. Френкеля, В. Е. Эскена и др. [229–232].

В. Н. Цветковым, И. Н. Штениковой и др. [233] на базе проводившихся в течение двух последних десятилетий работ было создано новое научное направление в физикохимии высокомолекулярных соединений, связанное с исследованием молекулярной структуры и свойств жесткоцепных полимеров. Основой этих исследований, получивших особенно широкое развитие в последнем десятилетии, явилось создание теорий оптической анизотропии и двойного лучепреломления в потоке [233] и молекулярной теории электрооптического эффекта Керра [234] для макромолекулярных систем, что имело принципиальное значение в анализе конформационных свойств различных классов жесткоцепных полимеров. Для установления структуры и конформации молекул широкого круга синтетических и природных полимеров были разработаны теоретически и экспериментально новые методы молекулярной гидродинамики и оптики полимеров [235]. В результате этих исследований был установлен высокий внутримолекулярный ориентационно-осевой и ориентационно-полярный порядок в молекулах жесткоцепных полимеров. Для многих из них жесткость цепи обусловлена конформацией «коленчатый вал», характерной, например, для всех *пара*-ароматических полиамидов и сложных полиэфиров.

В 80-х годах В. Е. Эскин и др. [236, 237] методом светорассеяния получили новые данные о взаимопроницаемости макромолекул. Установлено, в частности, что произведение плотности сегментов в центре зоны взаимопроницаемости двух макромолекул и коэффициента набухания последних в растворе не зависит от термодинамического качества растворителя.

Большой вклад в изучение основных закономерностей формирования молекулярно-массового распределения поликонденсационных полимеров внесли исследование С. А. Павловой и др. Найдено, что в гомогенных условиях поликонденсации при сохранении растущей макромолекулой гауссова клубка формируется наиболее вероятное распределение. При нарушении одного или обоих факторов ММР полимеров отклоняется от наиболее вероятного в ту или иную сторону [238, 239].

Значительный успех достигнут советскими учеными в области статистической физики макромолекул и теории растворов полимеров.

Предложенная М. В. Волькенштейном [240] в 50-х годах и завоевавшая всеобщее признание конформационная поворотно-изомерная теория макромолекул получила в последние годы дальнейшее развитие. М. В. Волькенштейном была разработана концепция электронно-конформационных взаимодействий в синтетических и биологических полимерах [241]. Согласно этой концепции, сдвиг электронной плотности в макромолекуле, определяемый ее участием в химической реакции, сопровождается конформационной перестройкой. В макромолекуле происходит, тем самым, перемещение конформона — своего рода квазичастицы, подобной полярому, но сравнительно быстро диссирирующей. Установлено, что электронно-конформационные взаимодействия лежат в основе ферментативного катализа [242].

Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ю. Я. Готлиб и др. [243, 244] на основе представлений о роли поворотной изомерии в конформационных превращениях макромолекул достигли больших успехов в разработке теории конформационных переходов, кооперативной физической кинетики и релаксационных процессов в полимерах. В частности, предложенное описание перехода клубок — глобула позволило выявить общие закономерности такого перехода, разработать и применить метод определения молекулярных параметров [245]. Моделированием на ЭВМ закономерностей локальных форм молекулярного движения полимерных цепей показана правомерность предположения об однобарьерных конформационных перестройках макромолекул в растворах [246].

В конце 60-х годов И. М. Лившиц и его ученики (А. Р. Хохлов, А. Ю. Гросберг и др.) начали плодотворный цикл работ по статистической физике макромолекул [247—249]. В результате была построена не только теория глобулярного состояния и перехода клубок — глобула в отдельной макромолекуле, но и теории многих сходных явлений физики полимеров, таких как коллапс полимерных сеток, переход глубок — глобула в заряженных или гетерополимерных макромолекулах, образование компактной формы ДНК и денатурация белков. Более того, оказалось, что фазовые переходы совершенно другого типа, а именно жидкокристаллическое упорядочение в растворах полимерных цепей, тоже могут быть описаны с помощью теории И. М. Лившица как переходы клубок — глобула, но не в обычном трехмерном пространстве, а в пространстве ориентаций звеньев. Такое описание позволило существенно продвинуть теорию жидкокристаллического состояния полимеров.

Большую роль в развитии современных представлений о надмолекулярном строении растворов полимеров и их реологических свойств внесли работы П. А. Ребиндера, Е. В. Кувшинского, С. М. Липатова, С. А. Гликмана, Г. В. Виноградова, А. А. Трапезникова, А. А. Тагер, А. Я. Малкина и др. Результаты этих работ имеют важное теоретическое и прикладное значение.

В последние годы в работах С. П. Напкова и др. [250] продолжались исследования фазового состояния в системе полимер — растворитель. В результате была разработана наиболее полная классификация полиме-

ров по фазовому состоянию [251], изучены фазовые и релаксационные переходы при термическом воздействии на полимерные системы [252], проанализировано образование кристаллосольватор полимеров [253]. Большие успехи достигнуты в новой области фазовых превращений в растворах жесткоцепных полимеров, приводящих к образованию жидкокристаллической фазы (В. Г. Куличихин, М. М. Иовлева [197, 254, 255]). А. А. Тагер и др. [256] впервые изучили термодинамику растворов ароматических карбовых полимеров и показали, что в этих системах, а также в системах полимер — растворитель — соль большую роль играют донорно-акцепторные комплексы полимеров с растворителями, ионами и друг с другом.

Заметные успехи достигнуты советскими учеными в области полимерных гелей (В. А. Каргин, П. И. Зубов, С. П. Папков, С. А. Гликман и др. [257]), что дает возможность широко использовать результаты этих работ в производстве волокон, пленочных материалов, пищевых веществ и т. п. [258].

В последние годы Г. Л. Слонимским, Л. З. Роговиной и др. [259, 260] установлены новые закономерности формирования структуры и свойств полимерных гелей, образующихся из растворов полимеров в результате физического структурирования и химического взаимодействия. Это позволяет целенаправленно регулировать свойства гелей и получающихся на их основе пленочных полимерных материалов.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Разработка многокомпонентных систем является перспективным и прогрессивным направлением создания новых полимерных материалов. Одним из важнейших направлений современной физикохимии и технологии полимеров являются полимер-полимерные системы. Это собственно смеси полимеров, привитые и блок-сополимеры, взаимопроникающие сетки, закономерности структуры и свойства которых всесторонне изучены Б. А. Догадкиным, С. С. Воюцким, В. Н. Кулезневым, Ю. С. Липатовым, В. Е. Гулем, А. А. Тагер, Б. А. Розенбергом, Э. Ф. Олейником и др. [228, 261–263].

В развитие представлений о смешении полимеров как об образовании раствора полимера в полимере и роли переходных слоев между различными по составу типами микрообластей смеси, Ю. С. Липатов и др. [262, 263] в середине 70-х годов установили взаимосвязь между реологическими свойствами смесей расплавов полимеров и их термодинамическим состоянием, заключающуюся, в частности, в том, что области минимальной термодинамической устойчивости системы в расплаве отвечает резкий минимум вязкости. По результатам этих работ сформулировано положение об определяющей роли в структуре и свойствах взаимопроникающих полимерных сеток незавершенного фазового разделения [263, 264]. Системы с незавершенным фазовым разделением предложено рассматривать как дисперсно-упорядоченные системы, в которых размер, свойства и распределение микрообластей незавершенного фазового разделения являются функцией термодинамического взаимодействия компонентов, кинетики реакции и условий перехода системы через бинодаль и спинодаль на фазовой диаграмме [265].

В 80-х годах большие успехи достигнуты В. Н. Кулезневым и др. [261, 266] при исследовании основных закономерностей течения расплавов смесей полимеров. В указанных работах была показана возможность повышения степени ориентации одного полимера в присутствии другого. Селективная пластификация, как и неравномерное введение наполнителей в гетерофазные смеси полимеров, приводит к созданию многокомпонентных систем на основе смесей, что открывает широкие возможности создания новых конструкционных материалов для разных отраслей промышленности. Мощным средством воздействия на фазовую структуру смесей полимеров является создание в них критических систем: нового вида

лиофильных эмульсий, возникающих самопроизвольно в точке расслаивания смесей полимеров. Особенно интересно образование таких систем в процессе полимеризации. Это один из наиболее реальных путей создания гетерофазных систем с частицами субмикронных размеров с ценным комплексом свойств [266].

Б. А. Розенберг и др. [267] впервые обнаружили полимодальное распределение фазовых включений по размерам в расслаивающихся полимерных системах, например в эпоксидно-каучуковых, и разработали эффективные методы регулирования фазовой структуры таких гетерофазных полимеров, что позволяет управлять свойствами получаемых материалов.

В последние годы особенно большое значение приобрела задача получения наполненных полимерных материалов, в том числе высокопрочных, армированных волокнами, тканями и т. д.

Развитию этих исследований в нашей стране в 60-х годах способствовали работы Н. С. Ениколова, В. В. Коршака, В. Ф. Евстратова, В. А. Белого, Г. Д. Андреевской, И. А. Грибовой, Ю. С. Липатова, Н. В. Крагельского, А. Л. Рабиновича, Ю. М. Тарнопольского, В. Е. Гуля, В. А. Огаревой, А. М. Скудры, В. А. Берестнева, В. И. Елисеевой, С. Н. Толстой, А. К. Бурова и др. [267–270].

В 70-х годах в работах Ю. С. Липатова и др. [264, 271, 272] были разработаны физико-химические основы наполнения полимеров, развиты теоретически и подтверждены экспериментально представления об их свойствах, основанные на учете вклада границы раздела с твердым телом в изменение структуры, молекулярных, релаксационных и других свойств граничных слоев. По результатам этих работ были развиты новые представления о физико-химических факторах, определяющих свойства граничных слоев, появление «слабых» граничных слоев, и разработаны физико-химические пути регулирования адгезии на межфазной границе.

Важные результаты получены в Институте механики металло полимерных систем АН БССР, выполненных на стыке химии и физики полимеров и материаловедения полимерных композитов [273, 274]. В частности, при изучении поверхностных явлений было показано, что молекулярное сцепление поверхностей наиболее характерно определяется спектроскопическими характеристиками полимеров. Эти результаты легли в основу развития теории трения и изнашивания полимерных материалов, подбора компонентов полимерных композитов. В результате исследований ряда последних лет в институте созданы высокоеффективные металло полимерные, силикат- и древеснополимерные материалы конструкционного, антифрикционного, антикоррозионного, теплозвукоизоляционного и другого назначения [275, 276].

В Институте физической химии АН СССР в последние годы проведен цикл важных экспериментальных и теоретических исследований, результаты которых позволяют целенаправленно регулировать поверхностные свойства полимерных систем [277], создавать полимерные системы и наполненные композиты в условиях полимеризационных процессов [278], модифицировать наполнители полимеров [279].

Начиная с 60-х годов, В. В. Коршак, И. А. Грибова и др. проводят фундаментальные исследования по разработке новых антифрикционных полимерных материалов (АСП-пластиков). В последние годы эти исследования были направлены на изучение трибохимических процессов при трении термостойких полимеров с целью установления их связи со строением звена макромолекулы, коэффициентами трения и износом [280–282]. Впервые показано, что износ полигетероариленов является функцией температуры начала потери массы, характеризующей прочность химических связей в звене макромолекулы и плотности энергии когезии, определяемой межмолекулярным взаимодействием. Обнаружен эффект «трибохимической смазки», обусловленной трибораспадом термостойких полимеров с образованием низкомолекулярных продуктов и выделением углекислого газа. Полученные результаты послужили научной основой для создания износостойких самосмазывающихся пластмасс нового поколения.

Заметное развитие получило в нашей стране такое важное направление в модификации свойств полимеров, каким является пластификация. Основу этих исследований составили выполненные еще в 40-х годах работы С. Н. Журкова, В. А. Каргина, Ю. М. Малинского и др.

Разработанный В. А. Каргиным и П. В. Козловым [283] метод структурной пластификации нашел широкое применение в технологии производства полимерных материалов.

В 80-х годах широкие исследования в области пластификации выполнены А. А. Тагер и др. [284], в результате которых получены фазовые диаграммы более 30 промышленных систем полимер — пластификатор, выяснена роль структуры и межмолекулярного взаимодействия в механизме антипластификации полимеров.

В последние годы С. П. Папков, П. В. Козлов и др. [285] сформулировали основные принципы пластификации аморфно-кристаллических полимеров, которые создают хорошую основу целенаправленного изменения свойств материалов.

ФИЗИКОМЕХАНИКА ПОЛИМЕРОВ

Систематические исследования механики полимеров в Советском Союзе начались в 30-х годах [220]. Большую роль в этих исследованиях сыграли В. А. Каргин и его школа, П. П. Кобеко, А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич и др. В результате было разработано принципиально новое представление о связи структуры и механических свойств полимеров, показана специфика деформации полимеров, создана основа для развития кинетического подхода и изучения деформируемости полимерных тел, что привело к появлению новых методов получения высокопрочных полимерных материалов пленок и волокон.

В послевоенные годы значительные успехи в области механики аморфных и кристаллических полимеров связаны с работами В. А. Каргина и его школы, Ю. С. Лазуркина, Б. А. Догадкина и др. В 40-х годах В. А. Каргин и Т. И. Соголова [286] в результате систематического исследования механических свойств аморфных линейных полимеров развили представление о трех физических состояниях полимерных тел: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем и изучили особенности каждого из этих состояний. В это же время В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский [287] впервые разработали механическую модель аморфного линейного полимера, что позволило получить ряд качественных и количественных закономерностей, в том числе показать влияние жесткости макромолекул на способность к деформации.

Наряду с аморфными полимерами в 40-х годах большое внимание начинает уделяться кристаллическим полимерам, в первую очередь полиэтилену и полиамидам, их способности к деформации и прочности. Все это привело к разработке механизма вынужденной высокоэластичной деформации и представлению о рекристаллизации кристаллических полимеров в поле механических сил [287].

Интенсивные исследования механики аморфных и кристаллических полимеров в 60-х годах позволили создать новый раздел физики высокомолекулярных соединений — структурную механику полимеров, в основе которой лежит разработка путей регулирования надмолекулярной структуры и свойств полимерных тел. Метод физической модификации полимеров находит в настоящее время самое широкое применение при производстве волокон, пленок и других изделий из полимерных материалов.

В последние годы советские ученые большое внимание уделяют структуре и физикомеханике аморфных сетчатых полимеров.

Э. Ф. Олейник, Б. А. Розенберг и др. [132] провели детальные исследования связи химической структуры, условий и глубины отверждения с механическими и тепловыми свойствами густосшитых эпоксидных полимеров и впервые показали, что механические свойства сетчатых полимеров гораздо более чувствительны к упаковке полимерного стекла, чем к

его химической структуре или глубине отверждения сетки. Наличие густой сетки химических спивок не только не препятствует, а наоборот способствует хорошей молекулярной упаковке, что обуславливает лучшие механические характеристики эпоксидных сетчатых полимеров по сравнению с линейными. Важно, что химические спивки не препятствуют процессам пластичности на ранних стадиях деформации. В отличие от механики температура стеклования полностью отверженных полимеров зависит от их химической структуры.

Э. Ф. Олейник и др. [288] нашли, что для всех полимеров, полученных в реакциях поликонденсации или полиприсоединения в массе, на их теплостойкость и механические свойства (модуль, прочность) огромное влияние оказывает стадия «химического стеклования» — процесса, в котором при постоянной температуре реакции, реакционная смесь переходит из маловязкой жидкости в твердое стекло. Оказалось, что температура стеклования образующегося полимера в этих условиях никогда не может быть заметно выше температуры реакции (отверждения — для эпоксидов, имидизации — для полиимидов и т. д.). Механические свойства образующегося полимера заметно улучшаются при медленном протекании химического стеклования, чему способствуют низкие температуры реакции.

Большое практическое значение имеет обнаруженный Э. Ф. Олейником и др. [289] новый механизм деформации стеклообразных полимеров. Этот процесс обусловлен зарождением и ростом в полимере под нагрузкой линейных дефектов, имеющих много общих черт с дислокациями в кристаллах. Именно этот процесс, а не вынужденная высокоэластичность определяет поведение полимерных стекол как конструкционных материалов и матриц в композитах, а вынужденная эластичность начинает играть заметную роль лишь при больших деформациях.

Важным шагом в развитии теории стеклования полимеров явилось создание В. Г. Ростиашвили, В. И. Иржаком, Б. А. Розенбергом и др. [290] флюктуационной теории релаксации объема аморфных полимеров в области стеклования, которая позволяет объяснить основные экспериментальные закономерности релаксации объема аморфных полимеров, а также предсказать ряд новых эффектов.

В 80-х годах Ю. К. Годовский и др. [291, 292] при термодинамическом исследовании деформации обычных и наполненных сеток, термоэластопластов и кристаллических сеток показали, что усиление сеток достигается в тех случаях, когда с внутримолекулярными конформационными эффектами при деформации возникают межмолекулярные энергетические эффекты, вносящие вклад в свободную энергию деформации.

Проблеме прочности полимеров советские ученые на всех этапах развития физики полимеров уделяли особенно много внимания. С этой целью было получено и исследовано большое число самых разнообразных полимеров и материалов на их основе.

Широкий комплекс экспериментальных исследований в этой области выполнен Г. Л. Слонимским и др. [293, 294], что позволило существенно развить представления о связях между химическим строением многих классов теплостойких и других полимеров и их прочностными, упругими и релаксационными свойствами в очень широком интервале температур.

В последние годы В. А. Марихин, А. В. Савицкий и др. [223, 296, 297] провели фундаментальные исследования по установлению взаимосвязи между структурой и механическими свойствами полимеров с целью разработки научных основ получения высокопрочных и высокомодульных волокон и пленок. В основу этих исследований положен новый подход к проблеме упрочнения, физической основой которого являются кинетические представления о механизме разрушения твердых тел и характера структурных превращений, протекающих в полимерах под воздействием нагрузки. Процесс ориентационного упрочнения рассматривается как суперпозиция двух одновременно протекающих явлений — упрочнения за счет ориентирования макромолекул и разупрочнения, вызванного термофлюктуационными разрывами химических связей. Обнаружено, что решающее влияние на кинетику процессов упрочнения и разупрочнения

оказывают особенности надмолекулярной организации полимеров, возникающей при кристаллизации из расплавов и растворов. Детальное исследование особенностей структуры и физических свойств высокопрочных и высокомодульных полимерных волокон и пленочных нитей позволило предложить новые модели строения полимеров в высокоориентированном состоянии. На основании анализа всей совокупности полученных данных предложены пути дальнейшего целенаправленного улучшения механических свойств ориентированных полимерных материалов.

Большой вклад в развитие релаксационной природы прочности внесли работы В. Е. Гуля и др. [298, 299], в которых рассмотрены процессы когезионного разрушения полимеров под действием механических и электрических сил. Найдено, что для установления количественной связи между характеристиками релаксационных свойств и характеристиками прочности полимера в процессе его деформации до окончательного разрушения необходимо определить спектры времен релаксации на последней стадии разрушения образца. Полученные данные нашли свое практическое воплощение при совершенствовании процессов переработки полимеров в изделия [300].

В 80-х годах Г. М. Бартеневым и др. [301] была разработана обобщенная молекулярно-кинетическая термофлуктуационная теория прочности и долговечности полимеров, впервые объединившая механический, термодинамический и кинетический подходы к проблеме разрушения, и показана роль релаксационных явлений при разрушении полимерных стекол и эластомеров. В результате исследования процессов релаксации Г. М. Бартеневым и др. [302, 303] создано новое направление физики и физико-химии полимеров — релаксационная спектрометрия полимеров и открыта большая группа релаксационных переходов в линейных, сшитых и наполненных эластомерах, полиолефинах, поликарпроамиде и др.

В последние годы фундаментальные исследования прочности полимеров выполнены С. Н. Журковым и его сотрудниками — А. И. Слуцкером, В. А. Закревским, В. А. Пахотиным и др. [304, 305]. В результате этих работ обнаружены квантовые эффекты в кинетике разрушения ориентированных полимеров при низких температурах и развиты представления об ионизационном механизме разрыва связей в макромолекулах, начальным актом которого является туннельный переход электронов с локального флюктуационного уровня, соответствующего растянутой связи, в структурную ловушку.

Наряду с изучением структуры и свойств полимеров в стеклообразном, кристаллическом и высокоэластическом состояниях советские ученые провели глубокие исследования механических свойств полимеров в вязко-текучем состоянии (Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин и др. [306, 307]). В развитие этих работ в 80-е годы А. Я. Малкин, С. Г. Куличихин и др. [308] использовали реологические методы для изучения химических реакций образования и превращения полимеров, в том числе на процесс химического формования изделий. Интересные результаты были получены при анализе влияния реологических эффектов на полимеризацию в трубчатом реакторе, что привело к обнаружению зависимости ММР образующегося полимера как от механизма, так и от реокинетики процесса [309].

Важным направлением физики и физикохимии полимеров является исследование диффузии в полимерных системах, находящихся в различных состояниях. Эти работы, начало которых относится к 30-м годам, в последнее время проводятся особенно интенсивно [310, 311]. Интересные исследования в области диффузии в полимерных системах в 80-х годах выполнены А. Е. Чалых и др. [311–313]. Впервые в практике изучения диффузии в полимерных системах разработана новая группа методов изучения процессов взаимодиффузии, основанная на использовании поляризационной интерферометрии и рентгеноспектрального микронализма. Данная группа методов позволила получить информацию во взаимодиффузии не только в системах полимер — растворитель, но и в системах полимер — пластификатор, полимер — олигомер, полимер — полимер, т. е. существенно увеличить диапазон измерений по молекулярным массам компонентов,

перейти к изучению трехкомпонентных систем, исследовать процессы в стеклообразном состоянии системы. В результате этих исследований были развиты методические и теоретические подходы, позволяющие использовать диффузионные измерения для проведения термодинамических, фазовых и структурных исследований полимеров. Показана возможность с помощью диффузионных методов построения диаграмм фазового состояния, определения термодинамических характеристик смешения компонентов, оценки степени кристалличности и плотности аморфной фазы полимеров, расчета параметра взаимодействия, анализа дефектности наполненных полимеров. Все это позволило широко использовать результаты исследования диффузии для решения практических задач: для расчета изолирующих оболочек, изучения защитных свойств полимерных покрытий и т. д.

Очень перспективно в физикомеханике полимеров направление, в основе которого лежит определение свойств линейных и сетчатых полимеров исходя из данных об их химическом строении с помощью расчетных схем.

А. А. Аскадский и др. [117, 314], используя этот прогрессивный подход, разработали методы определения плотности, температуры стеклования и плавления, коэффициента объемного расширения, оптического коэффициента напряжения, показателя преломления, плотности энергии когезии, дали более точный критерий растворимости полимеров. Метод расчетных схем является одним из перспективных путей решения фундаментальной проблемы полимерной науки — проблемы создания полимерных материалов с заданными свойствами.

Ограниченный объем обзора не позволяет охватить все направления развития физики полимеров в СССР и показать наши достижения за 70 лет Советской власти в том объеме, в каком они этого по праву заслуживают. В связи с этим мы поставили перед собой более простую задачу — отдельными, на наш взгляд, наиболее яркими примерами показать большую роль советских ученых в развитии современных представлений науки о полимерах, ее значительном прогрессе в различных областях химии и физики высокомолекулярных соединений. Следует подчеркнуть, что отечественная школа исследователей всегда занимала передовые позиции, успешно решая фундаментальные проблемы полимеров, а результаты работ советских ученых вносят весомый вклад в сокровищницу мировой науки.

В настоящее время советские ученые-полимерщики активно работают над внедрением важнейших, основополагающих результатов своих работ в практику, в различные отрасли народного хозяйства. Тесная связь науки и производства открывает не только реальную перспективу научно-технического прогресса, но и создает хорошую основу для развития фундаментальных исследований, обогащенных конкретными, прикладными задачами. Можно быть уверенным в том, что в ближайшие годы советская наука о полимерах с учетом новейших достижений отечественных исследований достигнет новых высот и еще раз подтвердит тот высокий авторитет и всемирное признание, которые она по праву заслуживает.

B. B. Коршак, B. A. Васнеев

ЛИТЕРАТУРА

1. К советскому народу. Обращение Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза. Газета «Правда», 14 марта 1987 г.
2. Тр. I и II Конф. по высокомолекулярным соединениям/Под ред. Иоффе А. Ф. М., 1945.
3. Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2411.
4. Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2651.
5. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1958. 560 с.
6. Академик Сергей Васильевич Лебедев. Жизнь и труды. Л., 1938. 778 с.
7. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966. 300 с.
8. Медведев С. С. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., 1968. С. 5.

9. Малюкова Е. Б., Несмелова С. В., Грицкова И. А., Праведников А. Н., Егоров В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 6. С. 1420.
10. Кабанов В. А. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М., 1968. С. 25.
11. Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987. 272 с.
12. Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1305.
13. Череп Е. И., Лачинов М. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 165.
14. Степанян А. О., Заремский М. Ю., Оленин А. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 3. С. 655.
15. Батраков Е. В., Орлов Ю. Н., Егоров В. В., Зубов В. П., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 87.
16. Кабанов В. А., Топчев Д. А. Радикальная полимеризация ионизирующихся мономеров. М., 1975. 224 с.
17. Топчев Д. А., Нажметдинова Г. Т., Крапивин А. М., Шрейдер В. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 473.
18. Мартыненко А. И., Крапивин А. М., Зезин А. Б., Топчев Д. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 8. С. 580.
19. Колоколькина Н. В., Пененжик М. А., Верник А. Д., Мартыненко А. И., Яновский Ю. Г., Топчев Д. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 147.
20. Аскarov М. А. Регулирование процесса радикальной полимеризации. Ташкент, 1975. 176 с.
21. Кагин В. А., Кабанов В. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1964. Т. 9. № 6. С. 602.
22. Абкин А. Д., Хомиковский П. М., Волкова Е. В., Луховицкий В. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1973. Т. 18. № 3. С. 246.
23. Гольданский В. И. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 12. С. 2121.
24. Брук М. А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 148.
25. Иванчев С. С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 1923.
26. Павлюченко В. Н., Иванчев С. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 4. С. 715.
27. Иванчев С. С., Дмитренко А. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178.
28. Иванчев С. С. Радикальная полимеризация. Л., 1985. 279 с.
29. Шаульский Ю. М., Леплянин Г. В., Рафиков С. Р. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 5. С. 1153.
30. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 368 с.
31. Гантмахер А. Р., Медведев С. С. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 5. С. 516.
32. Академик Сергей Васильевич Лебедев: К 80-летию со дня рождения/Под ред. Арбузова А. Е., Сериленко С. Р. М., 1984. 264 с.
33. Наметкин С. С. Исследование в области органической химии и химии нефти. М., 1979. 320 с.
34. Топчев А. В. Полимеризация. Кремнийорганические соединения: Избр. тр. М., 1966. 528 с.
35. Коротков А. А., Подольский А. Ф. Катализитическая полимеризация виниловых мономеров. Л., 1973. С. 5.
35. Долгоплоск Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1171.
37. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 40.
38. Долгоплоск Б. А., Коршак В. В. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 65.
39. Рафиков С. Р., Монаков Ю. Б., Биешев Я. Х., Валитова Н. Ф., Муринов Ю. И., Толстиков Т. А., Никитин Ю. Е. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 5. С. 1174.
40. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р., Пономаренко В. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 733.
41. Кренцель Б. А., Клейнер В. И., Стоцкая Л. Л. Высшие полиолефины. М., 1984. 184 с.
42. Курашев В. В., Котельников В. А., Фрунзе Т. М. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 9. С. 1673.
43. Фрунзе Т. М., Курашев В. В., Котельников В. А., Волкова Т. В. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 10. С. 1856.
44. Фрунзе Т. М., Дастан С. П., Котельников В. А., Волкова Т. В., Курашев В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 388.
45. Ениколовов Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., 1968. 279 с.
46. Пенчек Ст., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1347.
47. Гриневич Т. В., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 785.
48. Пономаренко В. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1670.
49. Берман Е. Л., Горковенко А. А., Зубов В. П., Пономаренко В. А. // Биоорганс. химия. 1985. Т. 11. № 8. С. 1125.
50. Kireev V. V. Advances in Polymer Chemistry. M., 1986. P. 199.
51. Zavin B. G., Zhdanov A. A., Scibiorek M., Chojnowski J. // Europ. Polymer. J. 1985. V. 21. № 2. P. 135.
52. Тур Д. Р., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 43. С. 2247.
53. Киреев В. В., Митропольская Г. И., Зинович З. К. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 2. С. 202.

54. Соловьев А. Б., Жорин В. А., Крицкая Л. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 5. С. 1161.
55. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. // Вестник АН СССР. 1976. № 8. С. 62.
56. Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 5. С. 926.
57. Панкратов В. А., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 3. С. 530.
58. Панкратов В. А., Френкель Ц. М., Файнлеб А. М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 6. С. 1018.
59. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Оносова Л. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 4. С. 544.
60. Сорокин М. Ф., Шодэ А. Г., Оносова Л. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 4. С. 689.
61. Коршак В. В., Сергеев В. А., Черномордик Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 7. С. 493.
62. Сергеев В. А., Рухляда Н. Н., Леонова Е. В., Бычков Н. В., Соколова А. Н., Мамаев А. В., Лепендинова О. Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. С. 361.
63. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М., 1968. 444 с.
64. Коршак В. В., Виноградова С. В. Неравновесная поликонденсация. М., 1971. 696 с.
65. Коршак В. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 12. С. 1149; 1984. Т. 53. № 1. С. 3.
66. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1863.
67. Лихачев Д. Ю., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 6. С. 1124.
68. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 306 с.
69. Жубанов Б. А., Архипова И. А., Алмабеков О. А. Новые термостойкие гетероциклические полимеры. Алма-Ата, 1979. 252 с.
70. Жубанов Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 713.
71. Архипова И. А., Ким Л. В., Жубанов Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 567.
72. Vinogradova S. V., Korshak V. V., Vygodskii Ya. S., Spirina T. N. // Acta Polymerica. 1979. В. 30. № 1. С. 3.
73. Коршак В. В., Русланов А. Л., Тугуши Д. С. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2250.
74. Siling S. A., Vinogradova S. V., Korshak V. V., Solov'ev V. N. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 5. P. 1043.
75. Vasnev V. A., Kuchanov S. I. Advances in Polymer Chemistry. М., 1986. Р. 48.
76. Васнеев В. А. Химия и технология высокомолек. соед. Итоги науки и техники. Т. 18. М., 1983. С. 3.
77. Васнеев В. А., Виноградова С. В. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 30.
78. Соколов Х. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1979. 264 с.
79. Соколов Х. Б., Герасимов В. Д., Савинов В. М., Беляков В. К. Термостойкие ароматические полиамида. М., 1975. 256 с.
80. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 27.
81. Кузеев А. И., Гольдинг И. Р., Васнева Н. А., Казанкова Т. А., Сладков А. М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 749.
82. Кацарава Р. Д., Кунчумия Д. П., Авалишвили Л. М., Андроникашвили Г. Г., Заалишвили М. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2696.
83. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 3. С. 198.
84. Доброхотова М. К., Носова Л. А., Арцис Е. С., Луцук В. В., Силинг М. И. // Пласт. массы. 1980. № 4. С. 27.
85. Силинг М. И., Равер А. Е., Булгакова М. А., Матюхина О. С., Марычева Т. Ф. // Пласт. массы. 1980. № 7. С. 9.
86. Игнатов В. Н., Васнеев В. А., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 899.
87. Тепляков М. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 344.
88. Шорыгин П. П. Химия целлюлозы. М., 1939. 419 с.
89. Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1, 2. Л., 1960.
90. Платз Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М., 1977. 255 с.
91. Платз Н. А., Строганов Л. Б., Ноа О. В. // Вестн. АН СССР. 1983. № 4. С. 86.
92. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
93. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
94. Kabanov V. A., Zezin A. B., Izumrudov V. A., Bronich T. K., Bakeev K. N. // Makromolek. Chem. Suppl. 1985. V. 13. S. 137.
95. Изумрудов А. А., Бронич Т. К., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 404.
96. Кабанов В. А., Петров Р. В., Хайтов Р. М. Успехи использования полимеров в иммунологии. М., 1984. 44 с.
97. Коршак В. В., Аскадский А. А., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Супрун А. П. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 5. С. 1147.
98. Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 376.

99. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Астафьев С. А., Таева А. Ж. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 5. С. 1118.
100. Коршак В. В., Берестнева Г. Л., Волохина А. В., Раскина А. Б., Бибилейшивили Д. В., Петровский П. В., Астафьев С. А., Окромчедидзе Н. П., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 36.
101. Телешов Э. Н., Праведников А. Н. // Пласт. массы. 1980. № 10. С. 9.
102. Дастан М. М., Машинская С. Г., Круковский С. П., Меньшов В. М., Пономаренко В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 8. С. 635.
103. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М., 1957. 194 с.
104. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Неймана М. Б. М., 1964. 332 с.
105. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М., 1970. 216 с.
106. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. 308 с.
107. Гладышев Г. П., Цепалов В. Ф. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 10. С. 1830.
108. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика процесса старения и стабилизации радикалов. М., 1982. 362 с.
109. Emanuel N. M., Zaikov G. E., Maizus Z. K. Oxidation of organic compounds. Oxford, 1986. 652 р.
110. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. 286 с.
111. Ершов В. В., Володыкин А. А., Никифоров Г. А. Пространственно-затрудненные фенолы. М., 1972. 351 с.
112. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., 1972. 420 с.
113. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969. 412 с.
114. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М., 1970. 419 с.
115. Грибкова П. Н., Полина Т. В., Балыкова Т. Н., Павлова С.-С. А. // Acta Polymetica. 1986. В. 37. № 4. S. 208.
116. Кирпичников П. А., Мукменева Н. А., Победимский Д. Г. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 11. С. 1831.
117. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М., 1981. 320 с.
118. Мачулис А. Н., Горнау Э. Э. Диффузионная стабилизация полимеров. Вильнюс, 1974. 212 с.
119. Барамбайм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1978. 384 с.
120. Гуль В. Е., Булагникова Л. И., Велецкая О. И., Ермакова Е. В., Быкова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 18. № 1. С. 118.
121. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М., 1981. 282 с.
122. Копылов В. В., Новиков С. Н., Оксентьевич Л. А., Гефтер Е. Л., Короткевич С. Х., Рило Р. П. Полимерные материалы с пониженной горючестью/Под ред. Праведникова А. Н. М., 1986. 216 с.
123. Коршак В. В. Разновненность полимеров. М., 1977. 302 с.
124. Коршак В. В., Козырева Н. М., Коршак Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1177.
125. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М., 1982. 240 с.
126. Урман Я. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1795.
127. Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузнецов А. И. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. 304 с.
128. Коршак В. В., Дорошенко Ю. Е. Химия и технология высокомолек. соед. Итоги науки и техники. Т. 21. М., 1986. С. 3.
129. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколоян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура и свойства. М., 1979. 248 с.
130. Васнецов В. А., Кучанов С. И. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 12. С. 2194.
131. Валецкий П. М., Сторожук И. П. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 42.
132. Розенберг Б. А., Олейник Э. Д. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
133. Меньшов В. М., Киселева Л. А., Машинская С. Г., Пономаренко В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 1. С. 104.
134. Развитие химической промышленности в СССР. 1917–1980. Т. 1, 2/Под ред. Костандова Л. А., Жаворонкова Н. М. М., 1984. Т. 1. С. 368; Т. 2. С. 400.
135. Кирпичников П. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2457.
136. Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гринблат М. П. Кремнийорганические жидкие-каучуки и материалы на их основе. Л., 1975. 113 с.
137. Лукомская А. И., Евстратов В. Ф. Основы прогнозирования механического поведения каучуков и резин. М., 1975. 360 с.
138. Берестнев В. А. // Каучук и резина. 1980. № 10. С. 3.
139. Берестнев В. А., Нейенкирхен Ю. Н. // Каучук и резина. 1986. № 10. С. 2.
140. Топчиев А. В., Кренцель Б. А. Полиолефины – новые синтетические материалы. М., 1963. 95 с.
141. Иванчев С. С., Шумный Л. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. № 5. С. 1123.
142. Коршак В. В., Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Усенбаев К. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. № 6. С. 1342.
143. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Панкратов В. А. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 148.
144. Тепляков М. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 2. С. 344.

145. Киселев Б. А. Химия и технология высокомолек. соед. Итоги науки и техники. Т. 11. М., 1977. С. 163.
146. Индолева Е. Л., Жорин В. А., Зеленецкий А. Н., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 338.
147. Индолева Е. Л., Жорин В. А., Зеленецкий А. Н., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 2. С. 373.
148. Сорокин М. Ф., Гершанова Э. Л., Клинов Г. В. Лакокрасоч. материалы и их применение. 1981. № 2. С. 22; 1982. № 2. С. 17.
149. Сергеев В. А., Шитиков В. К., Неделькин В. И. Химия и технология высокомолек. соед. Итоги науки и техники. Т. 11. М., 1977. С. 53.
150. Сергеев В. А., Неделькин В. И. Успехи в области синтеза элементоорг. полимеров/Под ред. Коршака В. М. 1980. С. 124.
151. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Юферов Е. А., Юферов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 230.
152. Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А., Смыслова Р. А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. Л., 1983. 128 с.
153. Папава Г. Ш., Беридзе Л. А., Кутателадзе М. Л., Чиккаришвили П. Д., Коршак В. В., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2314.
154. Микитаев А. К., Коршак В. В., Гурдалеев Х. Х., Прядко В. Н., Белоусов В. Н., Калмыков К. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 1. С. 127.
155. Кехарастаева Э. Р., Микитаев А. К., Шустов Г. Б., Хараев А. М., Дорофеев В. Т. // Пласт. массы. 1985. № 7. С. 22.
156. Петров Г. С. Карбамидные смолы и прессовочные композиции. М., 1940. 312 с.
157. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полиамиды. М., 1962. 523 с.
158. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев, 1974. 207 с.
159. Липатов Ю. С., Курча Ю. Ю. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 2. С. 320.
160. Берлин П. А., Бондаренко С. П., Тигер Р. П., Эйтелис С. Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 3. С. 722.
161. Ольхов Ю. А., Батурина С. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1681.
162. Бакирова И. Н., Зеникова Л. А., Кирпичников П. А. // Каучук и резина. 1985. № 7. С. 22.
163. Кирпичников П. А., Давлетбаева И. М., Дорожкин В. П., Парфенов В. В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 6. С. 1430.
164. Романова М. С., Гусинская В. А., Николаева С. Н., Котон М. М., Лайкус Л. А., Сазанов Ю. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 514.
165. Котон М. М., Болотникова Л. С., Светличный В. М., Давыдова И. Ф., Киселев Б. А., Кудрявцев В. В., Мнацаканов С. Г., Панюк Ю. Н., Перов Б. В. // Пласт. массы. 1986. № 4. С. 11.
166. Дорошенко Ю. Е., Саморядов А. В., Коршак В. В. Химия и технология высокомолек. соед. Итоги науки и техники. Т. 17. М., 1982. С. 3.
167. Архипова И. А., Жубанов Б. А., Рафиков С. Р. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 4. С. 703.
168. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Андрианова О. Б. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 3. С. 634.
169. Sergeev V. A., Nedelkin V. I. // Acta Polymerica. 1986. В. 33. № 11. S. 64.
170. Коршак В. В., Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Гурбич Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1023.
171. Васильева И. В., Телешов Э. Н., Праведников А. Н., Дерюгина Л. Д. // Высокомолек. соед. Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 4. С. 850.
172. Русанов А. Л. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 1. С. 115.
173. Виноградова С. В., Силинг С. А., Пономарев И. И., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. № 1. С. 138.
174. Черников А. Я., Яковлев М. Н., Исаева В. А., Островская Н. К., Котов Ю. И., Гефтер Е. Л., Малышев А. И. // Пласт. массы. 1980. № 4. С. 39.
175. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., 1962. 327 с.
176. Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., Хотимский В. С. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 1. С. 184.
177. Жинкин Д. Я., Малькова Г. Н., Корнеева Г. К., Семенова Е. А., Гориславская Ж. В., Маркова Н. В., Понков К. К., Соболевский Н. В. // Пласт. массы. 1970. № 6. С. 22.
178. Жданов К. А., Андрианов К. А., Левицкий М. М. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2264.
179. Макарова Н. Н., Петрова И. М., Годовский Ю. К., Лаврухин Б. Д., Жданов А. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 6. С. 1368.
180. Khananashvili L. M., Mukavaniani D. V. // Makromolek. Chem. 1984. V. 6. № 1. S. 77.
181. Хананашвили Л. М., Вардосанидзе Ц. Н., Миндиашвили Г. С., Цомая Н. И. // Пласт. массы. 1984. № 4. С. 9.
182. Фомин А. М., Васнева Н. А., Лежева Л. Д., Сладков А. М. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 143.
183. Бекасова Н. И., Замятина В. А. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М., 1980. С. 43.
184. Бекасова Н. И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 107.

185. Кабачий Ю. А., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 5. С. 1180.
186. Виноградова С. В., Тур Д. Р., Минасъянц И. И. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 1. С. 87.
187. Киреев В. В., Астряна В. И., Чернышев Е. А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 12. С. 2270.
188. Сосин С. Л. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М., 1980. С. 199.
189. Сергеев В. А., Вдовина Л. С., Глотова Ю. К. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 374; № 10. С. 775.
190. Сергеев В. А., Вдовина Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1304.
191. Шевлякова Н. П., Серенкова И. А., Неделькин В. И., Павлова С.-С. А., Сергеев В. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 672.
192. Роговин З. А. Химия целлюлозы. М., 1972. 519 с.
193. Роговин З. А. Химические превращения и модификация целлюлозы. М., 1967. 175 с.
194. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина. М., 1976.
195. Ацетатные волокна. Сырье, свойства, модификация. Под ред. Усманова Х. У., Азизова У. А. Т. 7. Ташкент, 1977. 248 с.
196. Вирник А. Д., Хомяков К. П., Соколова Н. Ф. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 7. С. 1280.
197. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. Л., 1977. 240 с.
198. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. 300 с.
199. Шибаев В. В., Платэ Н. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1983. Т. 28. № 2. С. 165.
200. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986. 296 с.
201. Кабанов В. А. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1982. Т. 27. № 4. С. 417.
202. Химия и технология медико-биологических полимеров. Химия и технология высокомолек. соед. Итоги науки и техники. Т. 16. М., 1973. 300 с.
203. Коршак В. В., Штильман М. И. Полимеры в процессе иммобилизации и модификации природных соединений. М., 1984. 260 с.
204. Штильман М. И. Химия и технология высокомолек. соед. Итоги науки и техники. Т. 21. М., 1986. С. 159.
205. Берестнев В. А., Голубев Б. К. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1982. Т. 27. № 2. С. 123.
206. Платэ Н. А., Валуев Л. И., Чупов В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2019.
207. Доброда Н. Б., Ильина М. Б., Шехтер А. Б., Навроцкая В. В., Кудрявцев Ю. П., Снимщиков А. А., Плоткин Л. Л., Силькис Е. М. // Тез. докл. всесоюз. конф. «Актуальные вопросы организации, профилактики и хирургического лечения болезни магистральных сосудов». Т. 1. М., 1985. С. 199.
208. Шапиро М. С. Цианакрилатные клеи в травматологии и ортопедии. М., 1976. 108 с.
209. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хугорева Г. В. Химия полисопряженных систем. М., 1972. 302 с.
210. Овчинников А. А. // Вестн. АН СССР. 1983. № 1. С. 71.
211. Мисуркин Н. А., Овчинников А. А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 10. С. 1835.
212. Овчинников А. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 928.
213. Коршак Ю. В., Овчинников А. А., Шапиро А. М., Медведева Т. В., Спектор В. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1986. Т. 43. № 6. С. 309.
214. Сладков А. М., Гольдинг И. Р. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 9. С. 1625.
215. Гоньшин А. М., Камарницкий Б. А., Спектор В. Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 8. С. 1365.
216. Бродзели М. И., Гилельс А. М., Давыдов Б. Э., Деканошивили Т. Г., Елагулашвили Ш. А., Карпачева Г. П., Хорошилова В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 8. С. 568.
217. Цюрупа М. П., Даванков В. А. Хроматография. Итоги науки и техники. Т. 5. М., 1984. С. 32.
218. Davankov V. A. // Advances Chromatogr. 1980. V. 18. P. 139; 1983. V. 22. P. 71.
219. Davankov V. A., Kurganov A. A., Bochkov A. S. // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. № 11. P. 2159.
220. Строение и физико-механические свойства каучука, коллагена и производных целлюлозы/Под ред. Соколова С. И. М., 1937. 156 с.
221. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. // Коллоид. журн. 1957. Т. 19. № 2. С. 131.
222. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 5. С. 1154.
223. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. М., 1977. 239 с.
224. Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
225. Чвалун С. Н., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 26. № 1. С. 18.

226. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 190 с.
227. Ельяшевич Г. К., Куличихин В. Г., Куличихин С. Г., Малкин А. Я., Фихмаш В. Д., Френкель С. Я. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М., 1980. 280 с.
228. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.
229. Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 5. С. 731.
230. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определений молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., 1963. 336 с.
231. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М., 1964. 719 с.
232. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986. 379 с.
233. Цветков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1571.
234. Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 2. С. 334.
235. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1699.
236. Эскин В. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 509.
237. Эскин В. Е., Барановская И. А., Худабердиев У. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 364.
238. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 10. S. 662.
239. Коршак В. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Кроян С. А., Кронгауз Е. С., Травникова А. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 763.
240. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М., 1959. 466 с.
241. Волькенштейн М. М. Молекулярная биофизика. М., 1975. 616 с.
242. Волькенштейн М. М. // Вестн. АН СССР. 1982. № 10. С. 56.
243. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М., 1964. 315 с.
244. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. Л., 1986. 272 с.
245. Бирштейн Т. М., Булдырев С. В., Ельяшевич А. М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 634.
246. Даринский А. А., Готлиб Ю. Я., Неелов Н. М., Балабаев Н. К. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2194; А. 1980. Т. 22. № 1. С. 12.
247. Лизшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. № 3. С. 353.
248. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Физика цепных молекул. М., 1984. 212 с.
249. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985. 114 с.
250. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М., 1981. 272 с.
251. Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1701.
252. Калашник А. Т., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2503.
253. Иовлева М. М., Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
254. Папков С. П. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 1083.
255. Папков С. П. Волокнистые полимерные материалы. М., 1986. 240 с.
256. Тагер А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 4. С. 659.
257. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 255 с.
258. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., 1971. 363 с.
259. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 6. С. 1102.
260. Роговина Л. З., Васильев В. Г., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 803.
261. Кулезнёв В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 303 с.
262. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев, 1984. 160 с.
263. Нестеров А. Н., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев, 1984. 298 с.
264. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. 344 с.
265. Липатов Ю. С. // Механика композит. материалов. 1983. № 6. С. 771.
266. Кулезнёв В. Н. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 4. С. 627.
267. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
268. Андреевская Г. Д. Высокопрочные армированные стеклопластики. М., 1966. 186 с.
269. Рабинович А. Л. Введение в механику армированных полимеров. М., 1970. 482 с.
270. Белый В. А., Свириденок А. И., Петроковец М. И., Савкин В. Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. М., 1976. 161 с.
271. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.
272. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 260 с.
273. Белый В. А., Смургов В. А., Свириденок А. И., Савкин В. Г. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 231. № 3. С. 273.
274. Белый В. А., Свириденок А. И., Смургов В. А. // Поверхность. 1986. № 3. С. 130.
275. Белый В. А., Свириденок А. И., Петроковец М. И., Савкин В. Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. Минск, 1976. 431 с.
276. Белый В. А., Пинчук Л. С. Введение в материаловедение герметизирующих систем. Минск, 1980. 304 с.

277. Рудой В. М., Муллер В. М., Жиглецова С. К., Огарев В. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. № 3. С. 669.
278. Асламазова Т. Р., Карпухина Т. А., Елисеева В. И., Морозова Е. М., Чувашев В. Ф // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2376.
279. Толстая С. Н., Шабанова С. А. Применение ПАВ в лакокрасочной промышленности. М., 1976. 177 с.
280. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П., Адериха В. Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 3. С. 653.
281. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П., Павлова С.-С. А., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 3. С. 654.
282. Коршак В. В., Грибова И. А., Краснов А. П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 17. № 5. С. 323.
283. Козлов П. В. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1964. Т. 9. № 6. С. 660.
284. Tager A. A. // Acta Polymer. 1983. В. 34. № 7. S. 489.
285. Козлов П. В., Папков С. П. Физикохимические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
286. Каргин В. А., Соголова Т. // Журн. физ. химии. 1949. Т. 23. № 5. С. 530, 540, 551.
287. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967. 213 с.
288. Олейник Э. Ф., Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Руднев С. Н., Назаренко С. И., Ениколопян Н. С. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 6. С. 885.
289. Олейник Э. Ф., Руднев С. Н., Саламатина О. Б., Назаренко С. И., Григорян Г. А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 1. С. 135.
290. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Стеклование полимеров. Л., 1987. 246 с.
291. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. 280 с.
292. Godovsky Yu. K. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. В. 6. S. 117.
293. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 9. С. 1688.
294. Слонимский Г. Л., Тодадзе Т. В., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1305.
295. Аскадский А. А., Кочергин Ю. С. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 5. С. 848.
296. Marikhin V. A. // Makromolek. Chem. Suppl. 1984. В. 7. S. 147.
297. Савицкий А. В., Горшкова И. А., Демичева В. П., Фролова И. Л., Шмикк Г. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1801.
298. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., 1978. 327 с.
299. Гуль В. Е. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева 1986. Т. 31. № 1. С. 41.
300. Гуль В. Е., Акутина М. С. Основы переработки полимеров. М., 1985. 399 с.
301. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 220 с.
302. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. 181 с.
303. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. М., 1986. 208 с.
304. Слуцкер А. М., Айдаров Х. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1823.
305. Закревский В. А., Пахотин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 658.
306. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977. 440 с.
307. Малкин А. Я. // Успехи химии. 1980. Т. 50. № 1. С. 136.
308. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. Реология процессов образования и превращения полимеров. М., 1985. 240 с.
309. Малкин А. Я., Лавочкин Ю. Б., Бегишев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 430; 1984. Т. 26. № 4. С. 775.
310. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. 269 с.
311. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Вязкость и диффузия. Методы измерений. М., 1979. 304 с.
312. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 261 с.
313. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 11. С. 1137.
314. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., 1973. 448 с.
315. Комарова Л. И., Салахин С. Н., Коршак В. В., Виноградова С. В., Николайчик В. И., Забровская Е. Э., Булгакова И. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 9. С. 718.
316. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М., 1972. 240 с.
317. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. 253 с.
318. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессе полимеризации. М., 1982. 510 с.