

## ХРОНИКА

### КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

23 января 1989 г. в Большой химической аудитории имени акад. Н. Д. Зелинского химического факультета МГУ состоялись очередные восемнадцатые Каргинские чтения, которые открыл в своем вступительном слове член Оргкомитета этих чтений акад. Н. А. Платэ. Он отметил, что за все эти восемнадцать форумов был прочитан 161 доклад, характеризующий успехи отечественной науки о полимерах, в существенной степени обязанной обстоятельному научному наследию акад. В. А. Каргина. Каргинские чтения и являются одним из мероприятий высокого уважения и памяти об этом замечательном ученом нашей страны.

Затем акад. Н. А. Платэ остановился на некоторых разделах приоритетных направлений науки о полимерах, которые должны усиленно развиваться в СССР, обеспечивая необходимый научно-технический прогресс. Этот прогресс связан в первую очередь с созданием новых материалов.

Среди них – полимерные сплавы и смеси, жидкокристаллические полимеры и новое поколение конструкционных полимерных материалов, включая самоупрочненные композиты, высокопрочные волокна и пленки из гибкокристаллических полимеров, неорганические полимеры из металлоорганических соединений, полимерные мембранные технологии для разделения газовых и жидких смесей, водорастворимые полимеры, полимеры биомедицинского назначения, полимеры с электропроводящими и магнитными свойствами и целый ряд других.

Всего на этих чтениях было прочитано четыре доклада, отражающие отдельные направления в развитии науки о полимерах в нашей стране.

Первый доклад был прочитан В. А. Касаининым (МГУ) на тему «Полимер-коллоидные полизелектролитные комплексы».

В докладе была рассмотрена теория реакций линейных синтетических полизелектролитов с противоположно заряженными коллоидными частицами и мицеллообразующими поверхностно-активными веществами. Эта теория является основой фундаментальных представлений о роли линейной макромолекулы в процессах флокуляции и стабилизации коллоидных дисперсий противоположно заряженными линейными полизелектролитами.

В докладе представлены данные исследования обратимых реакций между ионогенными группами коллоидных частиц и химически комплементарными звенями линейной макромолекулы. Разработаны основы теории таких реакций, опирающиеся на представления о кооперативных взаимодействиях полизелектролит – коллоидная частица.

Впервые приведены данные систематических исследований строения нового класса полимерных соединений – полимер-коллоидных полизелектролитных комплексов. Показано, что конформация цепи линейного полизелектролита характеризуется наличием большого числа петель, размер которых определяется условием проведения реакций и не зависит от длины цепи линейного полизелектролита. В докладе убедительно доказано, что именно конформация цепи линейного полизелектролита в частиче полимер-коллоидного поликомплекса однозначно определяет роль линейной макромолекулы как флокулянта или стабилизатора дисперсной системы.

В результате исследования полимер-коллоидных комплексов полизелектролит – ПАВ создано новое поколение поверхностно-активных полимеров с варьируемым гидрофильно-гидрофобным балансом. Одно из важнейших свойств этих соединений – способность к самоорганизации, проявляющаяся в возникновении различных морфологических типов внутрицепочных мицелл. В рамках данного класса соединений впервые удалось получить новый тип термодинамически устойчивых микроэмulsionей «масло – вода».

Приведенные В. А. Касаининым результаты являются теоретической основой для выбора и оценки эффективности полизелектролитных флокулянтов и стабилизаторов дисперсных систем.

Доклад А. И. Русанова (ЛГУ), Г. М. Бартенева (ИФХ АН СССР), Л. А. Акопяна (Ленинградский филиал НИИ РП) «Явление анизотропии смачивания деформированных полимеров» был прочитан А. И. Русановым.

Авторами экспериментально обнаружена анизотропия смачивания деформированных полимеров на примере эластомеров – спицовых ненаполненных и наполненных каучукоподобных полимеров различной природы. По мере растяжения полимера

вплоть до разрушения образца краевой угол смачивания  $\theta$  уменьшается по всем направлениям, но в большей степени – в направлении растяжения. Возникает анизотропия смачивания, которая подтверждается и тем, что в плане капля жидкости имеет форму эллипса. Теоретическое обоснование анизотропии смачивания как независимого физического явления базируется на разработанной авторами теории неполного смачивания деформируемых твердых тел. Согласно теории, учитывается действие сил поверхностного натяжения на границе жидкость – газ и избыточного давления внутри капли, которые приводят к деформации поверхности твердого тела, особенно выраженной вдоль линии трехфазного контакта. При деформации полимеров возникает молекулярная ориентация, которая приводит к зависимости модуля упругости и, соответственно, работы деформации, а с нею и эффективного линейного натяжения от направления на поверхности. В соответствии с разработанной теорией смачивания в этом случае в принципе возможна зависимость  $\theta$  от направления на поверхности деформированного полимера. Теория смачивания подтверждена результатами изучения закономерности смачивания деформированных различных каучукоподобных полимеров в зависимости от модуля упругости и рельефа поверхности полимера, поверхностного натяжения смачивающей жидкости, размера смачивающей капли. Она также подтверждена в США прямыми измерениями высоты ранта на линии трехфазного контакта при смачивании ряда сополимеров метакрилата, полистирола, которые согласуются с результатами расчета по теории.

Таким образом, анизотропия смачивания является общим физическим явлением, которое устанавливает новый тип смачивания и связь физикохимии смачивания с деформируемостью и молекулярной ориентацией полимеров. На основе эффекта разработаны методы оценки изменения структуры и способности полимеров к молекулярной ориентации при деформации, являющейся важнейшей характеристикой механических свойств и долговечности изделий при воздействии динамических нагрузок.

В докладе В. П. Будтова (НПО «Пластполимер») «Самодиффузия в растворах полимеров и ее проявление в кинетике химических реакций» проанализированы современные теоретические представления и экспериментальные данные по самодиффузии гибкоцепных полимеров и низкомолекулярных веществ в растворах полимеров. Предложены обобщенные координаты, в которых зависимость коэффициента самодиффузии для разных фракций полимера в различных растворителях и различных гибкоцепных полимерах выражаются единым образом.

Полученные закономерности были использованы для анализа зависимости константы скорости бирадикального обрыва в области больших конверсий. Показано, что константа скорости бирадикального обрыва специфически зависит от удаленности температуры эксперимента от температуры стекловаления полимеризующейся среды, ММ радикала и ММ «мертвых» цепей. Правильный учет указанных параметров существенно сказывается на величине скорости полимеризации, ММ образующегося продукта, особенно средневесовой ММ.

В докладе был проведен также анализ коэффициентов самодиффузии мономеров в растворах полимеров. Было показано, что простейшая модель «свободного объема» не достаточна для количественного описания эксперимента. Необходимо учитывать и структурное соответствие молекулы мономера и элементарного звена макромолекулярной цепи. С использованием модели «косвенного клеточного эффекта» предложено описание зависимости константы скорости роста и эффективности инициирования в радикальной полимеризации. Предложенные соотношения достаточно хорошо описывают разнообразные экспериментальные закономерности, в явном виде выявляя физические и химические параметры.

Наконец, весьма интересный в методическом отношении доклад на тему «Анализ гетерогенности полимеров современными методами жидкостной хроматографии» был прочитан Б. Г. Белинским (ИВС АН СССР).

Среди многочисленных методов исследований молекулярной гетерогенности полимеров ведущее место занимает жидкостная хроматография, особенностями которой являются беспрецедентная возможность разделения макромолекул на узкодисперсные фракции (вплоть до полимеромологов), осуществление фракционирования по какому-либо одному или многим признакам (молекулярной массе и составу или функциональности), исследование состава и свойств полученных фракций, извлечение информации о свойствах полимерных фракций (например, их молекулярной массы, размера макромолекул) из параметров удерживания.

Последний метод связан с развитием теории жидкостной хроматографии полимеров. Если ограничиться хроматографией на пористых адсорбентах – главном направлении хроматографии макромолекул, то здесь существенны теоретические достижения советских и зарубежных исследователей, связанные с развитием представлений об универсальной калибровке в эксклюзионной жидкостной хроматографии и разработкой универсальной теории адсорбционной хроматографии.

В настоящее время для хроматографического фракционирования и анализа макромолекул и микрочастиц используются следующие виды жидкостной хроматографии: а) суперкритическая флюидная хроматография (в конденсированных газах) для разделения олигомеров; б) эксклюзионная жидкостная хроматография для фракционирования полимеров по молекулярной массе в диапазоне  $10^2$ – $10^7$  дальтон; в) тонкослойная адсорбционная и осадительная хроматография для диагностики и определения чистоты блок-сополимеров, определения композиционной неоднородности блок- и статистических сополимеров, композиционной неоднородности по типу функциональных групп олигомеров, диагностика геометрических и стереоизомеров; г) про-

точное фракционирование в поперечных физических полях для фракционирования макромолекул и микрочастиц по молекулярной массе (до  $10^8$  дальтон), размеру (до 20 мкм), коэффициенту термической диффузии и электрофоретической подвижности; д) гидродинамическая хроматография (основанная на исключении частиц из при-стеночного слоя жидкости в капилляре) для фракционирования макромолекул и час-тиц размером до 1 мкм.

Успешно развивается, главным образом усилиями сотрудников ИХФ АН СССР, критическая хроматография для определения молекулярно-массового распределения и композиционной неоднородности по типу функциональных групп олигомеров. Для этих целей может быть использован отечественный жидкостный хроматограф «Ми-лихром». Выпускаются в СССР и разработанные ИВС АН СССР тонкослойные пластины для анализа полимеров. Основное применение этих пластин – диагностики блок- и привитых сополимеров, определение чистоты олигомеров и полимеров, опре-деления функциональности олигомеров.

Значительный практический интерес представляет использование комбинации эксклюзионной жидкостной хроматографии с лазерной корреляционной спектроско-пией для анализа полимеризатов с размером макромолекул и частиц в диапазоне 1– $10^3$  нм. Современная жидкостная хроматография позволяет определять все важ-нейшие типы полидисперсности полимеров, а развитая, в том числе и усилиями со-ветских ученых, теория позволяет интерпретировать хроматографические результа-ты в параметры распределения.

*Козлов П. В.*