

## ХРОНИКА

### КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

Двадцатые с начала организации Каргинские чтения проходили 23 января 1990 г. в большой химической аудитории им. Н. Д. Зелинского химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Открывая чтения председатель оргкомитета П. В. Козлов, в частности, отметил, что, включая настоящие чтения с начала их утверждения, всего было прочитано 165 докладов фактически по всем разделам современного учения о полимерах, развиваемым в нашей стране. Оправдываются надежды, высказанные еще на первых Каргинских чтениях, состоявшихся в 1971 г., что такие ежегодные чтения войдут в традицию отечественной полимерной науки и явятся одним из проявлений нашего уважения к памяти В. А. Каргина.

Первым докладом на чтениях явился доклад В. А. Кабанова об истоках научно-технического прогресса в области полимерных материалов.

Определяющая роль поисковых и фундаментальных химических исследований отчетливо выявляется при анализе истоков научно-технического прогресса, достигнутого в последнее десятилетие в области полимерных материалов. Современные производства полизтилена высокой плотности, полиолефинов и стереорегулярных каучуков, по объему составляющие около одной четверти общего мирового производства полимерных веществ, обязаны своим возникновением случайному открытию, сделанному К. Циглером (ФРГ) в середине 50-х гг. Исследование, которое привело к открытию, отнюдь не было нацелено на поиск новых путей синтеза полимеров. Это была работа по химии металлоорганических соединений, направленная на углубление наших знаний в области механизма одной из новых для того времени органических реакций. Кстати, изучавшаяся реакция сама по себе не получила серьезных практических применений, хотя и нашла свое место в фундаментальном массиве органической химии.

Основные научно-технические результаты, которые привели к созданию важнейших классов конструкционных и композиционных полимерных материалов, обеспечивших развитие современной техники, своими истоками также обязаны поисковым и фундаментальным исследованиям трех последних десятилетий. К их числу относится, например, теоретическое предсказание существования жидкокристаллического состояния полимерных систем, построенных из макромолекул, у которых параметр жесткости превышает некоторую критическую величину (Флори, США, 1955). Эксперименты, поставленные с целью проверки этого теоретического предсказания, вскоре его подтвердили. Несколько групп исследователей в различных странах (в том числе в ИВС АН СССР) направили свои усилия на изучение особенностей нового состояния и связанных с ним фазовых переходов в полимерных системах. Но прошло еще не менее 15 лет прежде, чем эти исследования вышли за рамки чисто академического интереса, когда в США (фирма «Дюпон») и в СССР (Научно-производственное объединение «Химволокно») было независимо установлено, что формование из жидкокристаллического состояния открывает путь к получению волокон с рекордными прочностными характеристиками. Только тогда стало ясно, что это направление является одним из главных приоритетов в области создания полимерных материалов для современной техники. Оказалось, что полимеры, способные образовывать жидкокристаллические системы, это не только исходные вещества для получения сверхпрочных и сверхвысокомодульных армирующих волокон. Сегодня — это и суперсвязующие для композиционных материалов и суперпластики, по многим характеристикам существенно превосходящие ранее известные полимерные и металлические материалы.

В этой связи хочу еще раз подчеркнуть, что формированию всех бесспорных на сегодняшний день научных приоритетов всегда предшествуют поиск и фундаментальные исследования, которые априори отнюдь не суть очевидных практических выходов. Обеспечение широты фронта и уровня таких работ само по себе составляет важнейшее приоритетное направление в деятельности академии наук. И его необходимо всячески поддерживать и финансировать. Критериями, определяющими, куда целесообразно направить средства, здесь может служить только научная логика, а также интеллектуальный потенциал исследователей и их приборная оснащенность. Для поддержания широкого фронта фундаментальных работ и эффективного научного поиска требуются значительные средства, в первую

очередь для обеспечения исследователей современными приборами. И мы их должны найти. Иначе уровень нашего научного знания, необходимый для технического прогресса, очень скоро опустится ниже критической отметки, а тогда для его восстановления потребуются многие десятилетия.

Доклад Ю. К. Годовского, Н. Н. Макаровой и В. С. Папкова, прочитанный Ю. К. Годовским, был посвящен одной из наиболее актуальных проблем физикохимии полимеров – самоупорядочению макромолекул, обусловленному их длинноцепным строением. В нем обобщены проводившиеся авторами в течение последних примерно десяти лет исследования уникальной способности линейных и циклических полиорганосилоксанов существовать в мезоморфном состоянии – устойчивом равновесном фазовом состоянии, промежуточном между кристаллическим и аморфным состоянием, отличном от известного жидкокристаллического состояния. Линейные и циклические полиорганосилоксаны, обладающие высокой гибкостью цепей и не содержащие в своей структуре традиционных жестких мезогенных фрагментов, представляют (наряду с другим классом элементоорганических полимеров – полиорганофосфатами) новый класс полимеров, способных существовать в термотропном мезоморфном состоянии.

Основные структурные и морфологические особенности мезоморфного состояния, кинетики его формирования и молекулярной динамики рассмотрены на примере полидиэтил- и полидипропилсиликсанов. Их структура характеризуется двумерным порядком в плоскости, перпендикулярной продольным осям макромолекул, и высоким уровнем молекулярной подвижности, определяющей возможность внутримолекулярных вращений звеньев и продольных смещений. Изучение термодинамики и кинетики формирования и плавления (изотропизации) мезоморфной структуры позволило установить, что мезоморфное состояние является равновесным фазовым состоянием, и его переход в изотропное состояние (и обратно) – фазовый переход первого рода.

Показано, что деформированию мезоморфного состояния способствует растяжение. Анализ структуры и молекулярной динамики позволил заключить, что в отличие от жидкокристаллических мезофаз в формировании термотропного мезоморфного состояния в гибкоцепных полиорганосилоксановых полимерах важная роль принадлежит энергетическому фактору, существенный вклад в который дает, по-видимому, специфическое взаимодействие между макромолекулами.

Роль геометрии и жесткости цепи в формировании мезоморфного состояния была продемонстрирована на примере нового класса мезоморфных полисилоксанов – циклических полиорганосилоксанов, многие представители которых могут существовать в мезоморфном состоянии. Установлено, что молекулярными факторами, ответственными за появление мезоморфного состояния, являются размер цикла, симметричное включение цикла в макромолекулу в *пара*-положении, природа органических заместителей у атомов кремния. Вариация боковых заместителей позволяет менять жесткость макромолекул в широких пределах от гибких (метильные заместители) до полужестких (фенильные заместители). Факторами, определяющими температурный интервал существования мезофазы, являются стереорегулярность и молекулярный вес: наибольший температурный интервал характерен для транстактической структуры большого молекулярного веса. Большой интерес представляет также тот факт, что в атактических полимерах мезофаза также существует, несмотря на отсутствие кристаллизации.

Таким образом, показано, что повышение жесткости цепи увеличивается стабильность мезофаз. В докладе отмечалась возможность создания новых полимерных материалов – мезоморфных эластомеров и блок-сополимеров и мезоморфных полимерных стекол.

Доклад В. И. Герасимова по механическим свойствам и структуре нагруженных ориентированных кристаллических полимеров был интересен тем, что в таком состоянии ориентированные образцы обладают модулем упругости, в несколько раз превышающим модуль упругости ненагруженного образца. Поэтому в нагруженном состоянии, по крайней мере в структурном отношении, ориентированные полимеры могут рассматриваться как модельные высокомодульные системы.

На основании экспериментальных данных предложена структурная модель для ориентированных нагруженных образцов. Основу модели составляет фибрillярная структура с чередующимися аморфными и кристаллическими областями. Постулировано, что в аморфных областях проходные цепи характеризуются некоторым распределением по длинам и, кроме того, при деформации концы напряженных проходных цепей могут проскальзывать из кристаллитов.

Показано, что с помощью предложенной модели можно объяснить особенности как самой деформационной кривой ориентированного полимера, так и ее производной («текущего» модуля упругости), а также изменение модуля статически нагруженных образцов.

Кроме того оказалось, что предложенная модель является полезной для понимания процессов, происходящих при предварительной деформации и при термообработке ориентированных образцов.

Доклад В. А. Изумрудова был посвящен интерполиэлектролитным реакциям. Вначале было отмечено большое значение, которое придавал В. А. Каргин изучению реакций между полиэлектролитами. Была подчеркнута важность модельного аспекта таких работ, призванных выявить основные свойства и принципы функционирования природных биополимерных систем. Охарактеризованы синте-

гические полизелектролиты как наиболее удобные объекты для проведения такого рода исследований.

Изложена история открытия растворимых нестехиометрических полизелектролитных комплексов, сыгравших определяющую роль в исследовании интерполизелектролитных реакций – реакций, сопровождающихся переносом ионов между частицами полизелектролитных комплексов. Перечислены и разобраны факторы, влияющие на равновесие и скорость интерполизелектролитных реакций.

Сделан вывод о том, что эти результаты позволяют по-новому рассматривать растворы интерполизелектролитных комплексов как системы, которые сочетают в себе, на первый взгляд, два взаимоисключающих свойства: с одной стороны, высокую стабильность, а с другой – подвижность, лабильность, способность легко вступать в интерполизелектролитные реакции.

В результате экспериментов на широком круге систем установлено, что в растворах разноименно заряженных ионов могут реализовываться самые различные состояния, в том числе и крайние. Так, если поликатион попадает в окружение одинаковых поланионов, он распределяется среди них равномерно. При предпочтительном связывании поликатиона с поланионами определенного сорта может осуществляться полная избирательность.

На примере двух систем показано, сколь малые различия в энергиях взаимодействия в расчете на пару противоположно заряженных звеньев могут приводить к избирательному связыванию. Одна из них, состоящая из полиметакрилат-аниона и полифосфат-аниона, конкурирующих за связывание с поли-N-этил-4-винилпирдиниевым катионом, оказывается весьма чувствительной к тому, катион какого щелочного металла в нее вводится. В растворах LiCl поликатион связывается только с полифосфат-анионом, а в растворах KCl – только с полиметакрилат-анионом. В другом примере продемонстрировано, как введение всего одной гидрофобной пиреновой группы на 1400 звеньев полиметакрилатной цепи делает предпочтительным связывание поликатиона именно с такими меченными поланионами, а отбор цепей с одной пиреновой группой на 400 звеньев происходит практически безошибочно.

Отмечено, что эти три принципа – стабильность, лабильность и избирательность – являются стержнем той концепции, которая должна активно применяться при рассмотрении взаимоотношений противоположно заряженных полимерных объектов. Эти принципы лежат в основе взаимодействий глобулярных белков и линейных поланионов, полизелектролитов и мицелл поверхностно-активных веществ, поланионов и противоположно заряженных латексных частиц. Естественно, они распространяются и на системы биополимеров типа белок – белок, белок – линейный полион, белок или полион – заряженная мембрана клетки.

В заключение рассмотрены вопросы, связанные с конструированием ферментов, иммобилизованных в растворимые интерполизелектролитные комплексы, и продемонстрированы их уникальные свойства.

*Козлов П. В.*