

ХРОНИКА

УДК 541.64:006.3

ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ»

С 30 мая по 1 июня 1989 г. в Горьком на базе Научно-исследовательского института химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского и Института металлоорганической химии АН СССР проведена Всесоюзная конференция «Радикальная полимеризация». В работе конференции приняли участие 300 человек и было представлено 2 пленарных, 23 секционных и 198 стендовых докладов. В изданный к открытию конференции сборник включены тезисы более 500 докладов из 100 учреждений страны.

На конференции были представлены достаточно традиционные для данной области направления: сополимеризация, новые мономеры и инициирующие системы, полимеризация до глубоких конверсий и гель-эффект, эмульсионная полимеризация и полимеризация в растворе, технологические аспекты радикальной полимеризации, олигомеры.

Анализ докладов, представленных на конференцию, а также дискуссий во время ее проведения показал, что в области радикальной полимеризации центральной является проблема влияния физических факторов, связанных со структурным состоянием и термодинамическими характеристиками полимеризующейся системы, на кинетику полимеризации и сополимеризации. Наиболее ярко эта тенденция проявилась по направлениям «полимеризация при глубоких конверсиях» и «сополимеризация».

В первом случае в центре внимания оказались различные концепции гель-эффекта и новые данные по «долгоживущим радикалам». В докладах В. П. Бутова и В. А. Каминского предложены варианты формально-кинетического описания кинетики полимеризации при глубоких степенях конверсии мономеров с учетом зависимости констант скоростей элементарных реакций от коэффициентов диффузии макрорадикалов. В докладе М. Б. Лачинова акцент был сделан на физической причине снижения подвижности радикалов роста, которая по результатам кинетических и реологических исследований связана с образованием сеток зацеплений макромолекул. В докладе А. И. Дьячкова сообщено о полном вырождении бимолекулярного обрыва при гель-эффекте, о существовании долгоживущих радикалов, концентрация которых практически не исчезает при прекращении инициирования. По мнению В. А. Кабанова, указанные факты могут явиться тем «облачком на небе сложившихся представлений», которое со временем может привести к их ревизии. В этом плане показательно также сообщение о безобрывной постполимеризации перфторалкилакрилатов в растворе (Р. Г. Гедрайтис, Д. И. Минкявичутие), при которой число растущих цепей (при постэффекте) практически не изменяется.

Большой интерес и оживленную дискуссию вызвал доклад Л. А. Смирновой, Ю. Д. Семчикова и ряд стендовых докладов (Н. Н. Славницкой, Т. Е. Князевой, Г. А. Егорочкина, С. А. Булгаковой, Т. Г. Свешниковой) о неизвестном ранее явлении – зависимости состава от ММ сополимера при гомогенной сополимеризации в большом интервале степеней конверсий мономеров. Кинетически оно проявляется как зависимость состава сополимера и относительных активностей мономеров от концентрации инициатора или передатчика дени (последний факт отмечен также в докладе В. Н. Павлюченко, Н. А. Бырдиной, З. М. Алексеевой) и приводит к композиционной неоднородности сополимеров начальной конверсии. Это явление характерно для систем, в которых термодинамическое качество мономерной смеси (второй вириальный коэффициент A_2) как растворителя сополимера резко ухудшается с ростом ММ. Оно носит общий характер. Сообщалось, что из тридцати специально изученных систем зависимость состава от ММ наблюдается в $\sim \frac{2}{3}$ случаев. Это означает, что существующая теория сополимеризации, учитывающая лишь чисто химические факторы реакционной способности, имеет ограниченное применение.

В выступлениях на конференции В. А. Кабанов неоднократно подчеркивал значимость проблемы надмолекулярного и молекулярного дизайна. В ряде докладов наметились некоторые пути решения этой проблемы методами радикальной полимеризации.

Из доклада В. П. Зубова, В. В. Егорова и С. Ю. Зайцева следует, что ориентированные полимерные тела коллоидных размеров и различной архитектуры, в том числе мембранны, могут быть получены при полимеризации ассоциированных поверхностно-активных мономеров. В докладах А. В. Олейника и В. М. Трушиникова, а также С. В. Зеленцова, Н. В. Зеленцовой и Г. К. Селиванова сообщалось о формировании полимерных микрорельефов с характерным размером в несколько микрон методом прецизионной фотолитографии, включающей ингибицию фотополимеризацию в высоковязких слоях и привитую полимеризацию мономеров в твердом состоянии.

Интересный пример дизайна на уровне материала конечного изделия приведен в стендовом докладе Л. И. Гиизбурга, Е. И. Кривченко, Е. И. Егоровой, в котором сообщено о методе получения стекол с градиентом коэффициента оптического преломления, используемых в качестве фокусирующих линз (граданов). Метод заключается в сополимеризации в набухших спищих гелях (матрице) мономеров матрицы (стирола, ДМЭГ) и мономера диффузанта (ММА) в условиях их взаимообменной диффузии.

Проблема «молекулярного дизайна» в радикальной полимеризации в определенной степени сводится к проблеме увеличения времени формирования макромолекулы, что необходимо для изменения состава реакционной среды. В этом плане перспективен метод «обратимого ингибирования», предложенный в докладе Б. Р. Смирнова, а также радикальная полимеризация в присутствии инифтеров, в том числе закрепленных на твердой неорганической фазе (М. Ю. Заремский, А. В. Оленин, Е. С. Гарина и В. Б. Голубев; А. В. Оленин и М. Ю. Заремский).

Комплексно-радикальная полимеризация была представлена в основном работами по влиянию растворителя на кинетику полимеризации и относительные активности мономеров при сополимеризации, а также по изучению механизма чередующейся сополимеризации. В докладе В. Ф. Громова и Э. Н. Телешова была детально рассмотрена причина активирующего действия воды при полимеризации водорастворимых мономеров. В дополнение к факторам, обсуждаемым ранее (химическая активация, конформационные эффекты), авторы указали на важную роль гидрофобного взаимодействия мономеров и радикалов.

В докладе Д. А. Топчиеva сделана попытка комплексного учета ряда факторов, оказывающих влияние на полимеризацию водорастворимых мономеров — ионизация, сольватация функциональных групп, pH, вязкости среды и др. Практическим результатом такого подхода явилась разработка метода полимеризации диаллиловых ионогенных мономеров в отсутствие деградационной передачи цепи.

Ввиду важности проблемы технологические аспекты радикальной полимеризации были выделены как самостоятельное направление. В пленарном докладе Ю. Д. Семчикова было рассмотрено значение радикальной полимеризации в перспективных технологиях — сверхбыстрого отверждения оболочек световодов и прецизионной фотолитографии. В докладе были сформулированы некоторые задачи исследований, возникающие в связи с развитием новых технологий, в частности задача кинетического описания высоконитенсивного процесса полимеризации, инициируемого «залповым» облучением и протекающего по механизму «живых цепей» за несколько секунд.

Наиболее интересные доклады по технологии синтеза полимеров касались непрерывных процессов. Так, в докладе В. Г. Рупышева, Е. М. Тарковой и Е. И. Егоровой сообщалось об опыте оптимизации действующего производства ударопрочного полистирола непрерывным методом. В докладе Б. П. Штармана проанализированы проблемы высокотемпературной непрерывной полимеризации MMA и сделан вывод о том, что научная проработка процесса достаточна для его практической реализации. В докладе Г. В. Жижина, В. П. Сасс, И. Д. Пузиковой и А. А. Мохова рассмотрены технологические аспекты фронтальной сополимеризации этилена, получено уравнение для распространения «фрона» (волны) полимеризации, рекомендованное авторами в качестве основы для инженерных расчетов реактора.

По направлению «инициирующие системы и мономеры» отчетливо просматривалась тенденция использования многофункциональных и поликомпонентных инициаторов, в том числе «закрепленных» на поверхности наполнителя (С. С. Иванчев, С. А. Воронов, Р. В. Кучер и В. С. Токарев), а также металлокомплексов, содержащих инициирующие системы и мономеров (В. А. Додонов, С. Ф. Жильцов, А. Д. Помогайло, З. М. Рзаев и С. Г. Мамедова) для синтеза полимеров со специальными свойствами.

В методической части наибольший интерес вызвали доклады по фиксации радикалов роста стабильными радикалами (метод «спиновой ловушки» — В. Б. Голубев и Л. М. Булгакова) и на твердой фазе (метод «остановленного роста» — Л. С. Гуляева и В. П. Мельникова). Оба метода позволяют путем изменения природы и концентрации фиксированных радикалов делать выводы о механизме и скорости роста цепи. В первом случае были изучены элементарные акты роста чередующейся сополимеризации, в частности показано, что реакция спонтанного инициирования связана с наличием следов гидропероксидов мономеров.

Было решено конференции по радикальной полимеризации проводить регулярно, один раз в 3–4 года, следующую конференцию посвятить прикладным аспектам радикальной полимеризации.

Семчиков Ю. Д., Зубов В. П.