

УДК 541.64:542.954

© 1991 г. А. Я. Малкин, М. И. Силинг

НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОВРЕМЕННОЙ И БУДУЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕЗА И ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Обзор

Рассмотрены научные принципы современной и будущей технологии поликонденсационных полимеров, дан критический обзор новых идей в этой области. Предполагается, что в создании научных основ нового поколения полимерных технологий важная роль будет принадлежать исследованиям в области физико-химических основ и математического моделирования процессов синтеза полимеров, использованию методов искусственного интеллекта, а также представлений и методов других (нехимических) наук. Рассмотрено состояние и перспективы работ по этим направлениям. При анализе основ технологии переработки поликонденсационных полимеров исходили из представления о них как о «живых» системах, способных в ходе процесса изменяться по составу и строению. Это особенно важно для реализации путей регулирования свойств материала посредством получения сополимеров и смесей, а также для развития технологии «химического» формования, когда совмещаются стадии синтеза полимера и получения изделия заданной формы.

ВВЕДЕНИЕ

Поликонденсационные полимеры (ПКП) по-прежнему занимают важное место в промышленности и по объемам производства, и по разнообразию и значению областей применения. Так, в прогрессе передовых отраслей современной техники важную роль играют конструкционные и теплостойкие ПКП.

В настоящее время происходит переоценка значимости критериев, характеризующих химико-технологические процессы. Тесня традиционно приоритетные технико-экономические показатели, на первый план начинают выходить такие требования к технологии, как экологическая чистота, малоотходность, надежность управления, безопасность процесса, гибкость и маневренность. Эта тенденция, определяющая в значительной мере лицо химической технологии завтрашнего дня, полностью относится и к технологии ПКП.

Проблемы создания нового поколения полимерных технологий не могут решаться на эмпирической основе, ибо слишком высока ее цена и ненадежны результаты. Поэтому острыми и актуальными остаются вопросы, связанные с развитием научных основ и принципов получения и переработки ПКП. Настоящий обзор посвящен критическому рассмотрению ситуации в этой области, причем основное внимание в нем уделено перешенным и дискуссионным проблемам, с тем чтобы привлечь к ним внимание специалистов.

Авторы не стремились к сколь-нибудь полному охвату литературного материала, так как статья представляет собой скорее не обзор литературы, а обзор современных идей. По этой же причине предпочтение было отдано работам последних 3–5 лет, которые выявляют характерные черты развития полимерной науки. Хотя обзор посвящен в основном ПКП, в нем немало ссылок и на те работы по полимеризации, которые отражают тенденции и идеи, общие для науки о ВМС.

ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

В развитии и обновлении научных основ полимерной технологии важная роль, по нашему мнению, будет принадлежать научным исследованиям по следующим направлениям: физико-химические основы процессов синтеза полимеров; математическое моделирование этих процессов; использование методов искусственного интеллекта; использование представлений и методов других (нехимических) наук.

Физико-химические основы процессов синтеза полимеров. Физико-химические закономерности процессов синтеза полимеров включают в себя вопросы термодинамики, катализа, кинетики и макрокинетики. Интерес к исследованиям в этой области определяется следующими мотивами. Во-первых, результаты исследований традиционно служат познанию механизма процесса. Во-вторых, они непосредственно используются для решения технологических задач. В-третьих, физико-химические данные являются основой для построения математических моделей процессов. В эпоху компьютеризации математические модели становятся одним из основных каналов, по которым результаты научных исследований достигают своего практического применения [1].

Термодинамика. Термодинамические характеристики определяют саму возможность синтеза полимера — от них прежде всего зависит состав равновесных поликонденсационных систем. Для построения достаточно полной математической модели процесса поликонденсации необходимо знание термодинамики основных и побочных реакций; особенно это важно для обратимых процессов.

Традиционное использование термодинамических данных — тепловые расчеты аппаратуры, разработка энергосберегающих технологий. Последние не только повышают эффективность использования энергии, но и уменьшают тепловое загрязнение окружающей среды. Одна из главных современных идей энергосбережения состоит в поиске оптимальной организации тепловых потоков, при которой потребность в тепле на энергопотребляющих стадиях восполняется полностью или частично за счет экзотермических стадий процесса [2–4]. С целью нахождения оптимальной организации больших химико-технологических систем рекомендуется информационно-термодинамический метод [2], в котором для оценки эффективности преобразования энергетических потоков используют представления теории информации.

Термодинамический анализ процессов в технологии полимеров, как правило, базируется на использовании 1-го закона термодинамики. Такой подход не учитывает качественного различия видов энергии, участвующих в процессе, и не всегда позволяет определить, где и почему тратится энергия. Недостатки данного подхода проявляются тем сильнее, чем большую роль в анализируемом процессе играют превращения одних видов энергии в другие.

Более совершенные методы анализа основаны на использовании не только 1-го, но и 2-го и 3-го законов термодинамики и понятия эксергии, которая измеряет способность системы к производству работы [2, 5–7]. Такие методы не нашли пока соответствующего применения в технологии полимеров. Между тем характер полимерной технологии, в которой важное место принадлежит тепло- и массообменным процессам, создает предпосылки для эффективного использования эксергетического подхода. Очевидно, это особенно важно для высокозергаемых процессов, таких, например, как получение сополимера триоксана с диоксаланом, который сравним по энергозатратам с производством стали. Внедрению эксергетического анализа в практику научных и инженерных работ способствует заметный прогресс в методологическом и справочном обеспечении указанного подхода [5, 7, 8].

Успехи компьютеризации дали новый стимул использованию термометрии и калориметрии для изучения химико-технологических процессов. Эти методы в современном техническом оформлении в сочетании с применением кинетических данных и математических моделей [9] ста-

новится удобным инструментом научных и технологических разработок процессов синтеза и отверждения полимеров [10, 11]. В этом плане интересны возможности реакционной калориметрической системы, снабженной компьютерной обработкой поступающих данных в режиме реального времени, для контроля периодических и полуунпрерывных процессов эмульсионной полимеризации [12]. Очевидна перспективность более широкого использования в полимерной технологии измерений динамики тепловыделения и подъема температуры в реакторе в комбинации со спектральными, реологическими, кондуктометрическими и другими методами. Должное научное обоснование таких приемов сделает их полезным средством своевременного обнаружения отклонений от нормального режима процесса и предотвращения аварийных ситуаций.

В исследованиях процессов получения полимеров начинают использовать идеи и представления нелинейной термодинамики необратимых процессов. В центре внимания этого научного направления в отличие от классической термодинамики находятся системы, далекие от равновесия, для описания которых необходимы нелинейные математические модели. По представлениям школы Пригожина [13, 14] для системы, неравновесность которой превышает некоторое критическое значение, может оказаться возможным не одно единственное, а несколько стационарных состояний определенной пространственно-временной структуры. Важным фактором возникновения и сохранения таких структур, названных диссипативными, является открытость системы, т. е. возможность обмена энергией, веществом, информацией с окружающей средой. Видами диссипативных структур могут быть колебания и волны [15]. Математический образ диссипативных структур представляет собой набор стационарных решений уравнений математической модели.

Образование в процессах синтеза полимеров нескольких стационарных состояний, колебательных или волновых структур получило экспериментальное подтверждение при исследовании радикальной полимеризации метилметакрилата в проточном реакторе [16], сополимеризации ионилакрилата с метакриловой кислотой [17, 18], анионной полимеризации капролактама во фронтальном режиме [19], отверждения карбамидоформальдегидных олигомеров [20, 21].

В исследованиях радикальной полимеризации [16, 22–26] на основании расчетов по математическим моделям сделаны выводы о том, что при определенных условиях в системе может возникать множественность стационарных состояний. Условием этого является достижение определенными параметрами (как, например, температура, концентрация инициатора и скорость его расхода, концентрация растворителя, критерий Дамкелера и др.) критических значений. Очевидна практическая значимость подобных исследований: они выявляют новые возможности использования в технологии полимеров таких факторов, как удаленность от равновесия, неизотермический режим, открытость реакционной системы, немонотонное воздействие катализаторов или инициаторов, сложный механизм процесса, обусловленный автокатализом, субстратным торможением, гетерофазностью или другими причинами. Указанные факторы, а особенно их сочетания, могут служить источником сильных и порой неожиданных эффектов.

Важным практическим аспектом исследований в области нелинейной термодинамики являются вопросы устойчивости и безаварийности технологических процессов. Авторы монографии [26] полагают, что для детального суждения о характере неустойчивости работы полимеризационного реактора перспективно использование теории бифуркаций. Начало работ в этом направлении положили исследования [22, 23].

С общих позиций термодинамики необратимых процессов можно сказать, что чем дальше состояние системы от равновесного, тем менее детерминировано и предсказуемо поведение системы, тем чувствительнее она к внешним воздействиям. С точки зрения стабильности и устойчивости процесса, синтез полимера следует вести в реакционной смеси, состав которой близок к равновесному. Например, при обратимой поли-

конденсации¹ скорость удаления низкомолекулярного продукта не должна очень сильно превышать скорость его образования в результате реакции конденсации. В то же время сказанное не исключает возможности существования вдали от равновесия стационарных режимов синтеза полимеров, представляющих для технологии несомненный интерес (см., например, [27]). Заметим, что исследования в области необратимой термодинамики процессов синтеза полимеров во многом смыкаются с изучением макрокинетики и математическим моделированием этих процессов.

Неравновесный и открытый характер системы не является обязательным условием возникновения колебательных режимов. Так, колебательный процесс отверждения карбамидоформальдегидных смол оказалось возможным понять в рамках термодинамики обратимых процессов в закрытой системе [21, 28]. Математическая модель процесса, имеющая колебательные решения, основана на следующих положениях: отверждающаяся система содержит области с неупорядоченной и упорядоченной структурой – домены; домены стабильны при длине цепи олигомеров, большей критической; в доменах константа равновесия обратимой реакции отверждения значительно ниже, чем в неупорядоченных областях. В работе [28] был сделан вывод, согласно которому в процессе отверждения карбамидоформальдегидных смол возможны колебания структур как во времени, так и в пространстве. Показано, что в подобных системах возможны колебания во времени параметров в фиксированных точках, хотя экспериментальные данные о средних по объему параметрах не показывают колебаний.

В научном обосновании технологических разработок, посвященных обратимым процессам синтеза полимеров, ключевое место занимают данные о зависимости констант равновесия реакций от температуры, состава и фазового состояния среды. Общее рассмотрение этих зависимостей дано в работах [29, 30].

Возрастает интерес к термодинамике синтеза полимеров в твердой фазе, ввиду перспектив создания на этой основе ресурсосберегающих и экологически чистых технологий. Показательный пример – синтез ПА-б гидролитической полимеризацией капролактама. Осуществлением процесса в расплаве при 250–270° из-за термодинамических ограничений (недостаточно велика константа равновесия) не удается получить продукт с содержанием свободного капролактама и олигомеров <9–10%. Для их удаления приходится вводить стадию экстракции. Реакции синтеза ПА-б экзотермичны, поэтому можно увеличить константы равновесия путем уменьшения температуры реакции, при этом процесс будет переведен в твердую фазу. Как показано в работах [31, 32], температурные зависимости констант равновесия в аморфной фазе ПА близки к тяжелым для процесса в расплаве. Таким образом, получает обоснование проведение заключительной стадии процесса синтеза при температуре на 30–40° ниже температуры плавления ПА-б. Такая технология позволяет получить высокомолекулярный ПА, который непосредственно (без стадии демономеризации) пригоден для переработки в волокна и пластмассы.

В ряде случаев с термодинамикой напрямую связана важная экологическая проблема защиты человека и окружающей среды от вредного воздействия полимерных материалов. Речь идет о токсичном действии примесей мономеров, таких, например, как фенолы, формальдегид, диамины. Присутствие мономеров в полимере может быть вызвано тремя

¹ Для корректного термодинамического анализа процессов получения полимеров немаловажна точность и определенность терминологии. Нередко в качестве синонимов понятий обратимой и необратимой поликонденсации используют термины «равновесная» и «неравновесная». Между тем эти понятия неравнозначны [1]. Обратимость реакций поликонденсации определяется величиной константы равновесия, а равновесный или неравновесный характер процесса может зависеть и от макрокинетических факторов, например от скорости удаления низкомолекулярного продукта, температурного поля в реакторе.

причинами. Первая – кинетическая: синтез не удается довести до глубокой конверсии мономера из-за малой скорости реакций. Вторая – термодинамическая: константы равновесия реакций расходования мономера недостаточно велики. Третья – эксплуатационная: термодинамические и кинетические характеристики полимерной системы таковы, что в условиях переработки и (или) эксплуатации полимерного материала становятся возможны химические превращения полимера с выделением мономера. Очевидно, что термодинамические данные необходимы для понимания значимости указанных причин и, следовательно, для поиска эффективных способов уменьшения выделения мономера.

В последние годы обострился экологический аспект проблемы древесно-стружечных плит и других материалов, получаемых с использованием карбамидоформальдегидных смол. Причина этого состоит в установлении канцерогенных и мутагенных свойств формальдегида, вследствие чего санитарно-гигиенические требования к содержанию формальдегида в окружающей человека среде стали более жесткими. Было показано, что выделение CH_2O из отверженных смол в процессе переработки и эксплуатации материалов намного превышает содержание формальдегида в исходных смолах. Таким образом, в данном случае главная причина выделения мономера – эксплуатационная. Анализ термодинамических данных [1, с. 33; 51; 52] свидетельствует о возможности выделения CH_2O из отверженных карбамидных смол путем реакций деметилолирования, а также гидролиза диметиленэфирных и метиленовых связей. Гидролизу способствует присутствие в древесине влаги. Эти результаты во многом определяют перспективные пути решения затронутой проблемы.

Катализ. Использование того или иного катализатора во многом определяет всю технологию синтеза полимера. От эффективности катализатора зависят как технико-экономические, так и экологические показатели процесса. Активный катализатор позволяет повысить производительность реактора и (или) понизить температуру синтеза. Вследствие этого уменьшаются энергозатраты и улучшается качество полимера, ибо с понижением температуры, как правило, падает значение побочных и деструктивных реакций. Кроме того, на качестве полимера сильно скаживается селективность каталитического действия, определяющая состав и строение цепных молекул, а также влияние остающегося в полимере катализатора или продуктов его химических превращений [34–36].

Для устранения последнего фактора полимерный продукт нередко подвергают специальной очистке. Однако в ряде случаев более технологичным приемом может оказаться использование добавок, ингибирующих вредное действие катализатора. Такая добавка должна по крайней мере не ухудшать активность и селективность катализатора и, естественно, свойства полимера. Примеры положительного действия добавок к катализаторам имеются в работах [34, 35]. Один из них относится к синтезу поликарбамидных смол в присутствии титансодержащих катализаторов и фосфорорганического соединения, которое стабилизирует полимер [35].

Влияние катализаторов на экологические характеристики полимера и процесса его синтеза проявляется по нескольким направлениям. Прежде всего, понижение температуры реакции при использовании более активного катализатора или инициатора способствует уменьшению летучести мономеров и растворителей. Экологический эффект дает также замена органической реакционной среды на водную. В работах [37, 38] предложены новые инициирующие системы, позволяющие осуществить ряд процессов полимеризации и сополимеризации производных акриловых кислот, винилацетата и других винильных мономеров при невысоких температурах в водной среде.

Селективный катализатор может вести процесс по направлению, обеспечивающему образование полимеров, более приемлемых с экологической точки зрения. Например, природа катализатора влияет на выделение формальдегида из карбамидоформальдегидного связующего:

максимальное выделение наблюдается при использовании щавелевой кислоты, меньшее – в случае фосфата аммония, минимальное – перекиси водорода [39].

Нет сомнений, что исследования, направленные на поиск высокоактивных и селективных катализаторов, и впредь будут очень актуальными. Уместно поставить вопрос – какие ориентиры поиска дает современная наука о катализе? При этом следует учесть отсутствие принципиальных различий в теоретической трактовке катализа реакций синтеза полимеров и реакций низкомолекулярных соединений с теми же функциональными группами.

В основе современных подходов к прогнозированию каталитической активности лежат те или иные представления о характере промежуточного химического взаимодействия катализатор – реагент (ВКР). Эти представления определяются прежде всего типом катализируемой реакции. Так, реакции поликонденсации в отличие от полимеризации являются, как правило, гетеролитическими. Отсюда следует, что катализаторами поликонденсации будут соединения, способные к взаимодействию кислотно-основного типа с функциональными группами мономеров.

Важная роль в формировании высокой активности каталитической системы отводится ее полифункциональности, т. е. способности к различного типа ВКР. Так, для ряда каталитических превращений предполагается сопряженное действие кислотного и основного центров, разрыв старых и образование новых связей с реализацией из-за разнообразия ВКР энергетически выгодных концертных (синхронных) механизмов реакции [40–42].

Многообразие ВКР лежит в основе таких полифункциональных систем, каждый компонент которых ускоряет одну или несколько стадий процесса [43]. Предложен [1] следующий принцип: преимущественными путями каталитической реакции являются те, которые обеспечивают активацию каталитической системой всех вступающих в реакцию веществ. Примеры выполнения этого принципа указаны ниже.

Что касается мономеров для поликонденсации, то их активация может происходить в результате ВКР четырех основных типов: протонирования кислотой электрофильного реагента, депротонирования нуклеофилом основанием, координационного взаимодействия мономера с атомом (ионом) металла, образования водородной связи.

Остановимся на некоторых новых представлениях, относящихся к ВКР двух последних типов. В работе [44] проанализированы результаты исследований внешнесферной координации, происходящей за счет Н-связей, донорно-акцепторного и электростатического взаимодействия. Авторы пришли к заключению, что взаимодействие между лигандами внутренней и внешней сферы комплексного соединения, приводящее к образованию внешнесферных комплексов, может играть существенную роль в механизме катализа металлокомплексами. Мономеры для поликонденсации, как правило, представляют собой О- и (или) N-содержащие соединения, способные как к координационному взаимодействию, так и к образованию Н-связей, что несомненно важно для механизма каталитической поликонденсации.

Образование внешнесферных комплексов посредством Н-связи молекулы спирта с лигандом внутренней сферы показано в работе [45], посвященной катализу реакции образования уретанов триацетилацетонатом железа. По мнению авторов, процесс протекает путем координации изоцианата во внутренней сфере комплекса, а спирта – во внешней. Очевидно, что при этом усиливается электрофильность изоцианата и нуклеофильность спирта, т. е. активируются оба реагента.

Предположение о непосредственном участии внутрисферных лигандов в активации реагентов позволило объяснить закономерности этерификацииmono-2-этилгексилфталата этилгексиловым спиртом, катализируемой тетраалкилтитанатом [46]. Активация электрофильного агента (моноэфира) объясняется координационным взаимодействием карбоксильной группы с титаном, ведущим к смешению электронной плот-

ности к металлу, а реакционная способность нуклеофила (спирта) растет вследствие образования Н-связи с акцепторами протона, которыми являются кислородсодержащие лиганды внутренней сферы. Эту реакцию, лежащую в основе синтеза диоктилфталата, можно рассматривать как модельную для поликонденсации ароматических дикарбоновых кислот с гликолями.

Последние примеры демонстрируют выполнение принципа активации обоих реагентов каталитической реакции. Другие подобные примеры, относящиеся к поликонденсации фенола с формальдегидом, даны в монографии [1]. Общая черта всех этих случаев состоит в том, что повышение реакционной способности мономера, который не активируется непосредственно действием основного (главного) катализатора, достигается путем образования Н-связей.

Тенденция последнего времени, которая, вероятно, будет усиливаться, состоит в построении сложных каталитических систем, использование которых расширяет возможности интенсификации процессов получения полимеров, управления селективностью реакций синтеза и свойствами полимеров. Так, применение для катализа полиэтерификации вместо протонных аprotонных кислот в виде комплексов и других соединений металлов позволяет значительно уменьшить роль побочных реакций, исключить стадию нейтрализации, а следовательно, и количество отходов и облегчить решение проблем защиты аппаратуры от коррозии [34].

В русле указанной тенденции находятся работы по многокомпонентным катализаторам синтеза полимеров [34, 35, 47], использованию гетерополикислот в полимеризации ТГФ и олигомеризации виниловых мономеров [48, 49], по катализу полимеризации олефинов закрепленными металлокомплексами [50], применению гель-иммобилизованных каталитических систем [51, 52].

Нетрудно видеть идейную близость представлений о важной роли полифункциональности каталитической системы и тенденции к созданию сложных катализаторов. Такие подходы согласуются также с результатами рассмотрения катализа с позиций теорий управления и информации [1, 35]. Из полученных данных следует, что активность и селективность катализатора во многом зависят от разнообразия ВКР.

Изложенные представления и их развитие составляют научную основу конструирования каталитических систем для реакций синтеза полимеров. Иной путь связан с использованием компьютерных методов прогнозирования каталитического действия. Здесь можно выделить два основных направления [53]. Первое базируется на изучении механизма катализа и использовании квантово-химических расчетов. Значение этого направления будет возрастать с внедрением суперкомпьютеров в практику каталитических исследований, и важнейшие успехи здесь, видимо, еще впереди.

Второе направление основано на современных методах обработки экспериментального материала, таких, как оптимальное планирование эксперимента, теория принятия решений, теория распознавания образов, методы логического моделирования, нечетких множеств, искусственного интеллекта. Один из примеров — работа [54], в которой метод логического моделирования с использованием ЭВМ применен для выбора условий синтеза катализатора получения ПП.

Кинетика и макрокинетика. Данные относительно кинетики синтеза полимера представляют собой основу для построения математической модели процесса. Именно недостаток надежного и полного кинетического материала прежде всего сдерживает математическое моделирование процессов производства полимеров. Это в особенности касается кинетических данных для широких интервалов варьирования условий синтеза, а также кинетики побочных реакций. Здесь имеется благодатное поле для будущих исследований.

Создание новых мало- и безотходных технологий требует изучения кинетики соответствующих процессов. Так, при получении фенольных и

карбамидных смол удается значительно уменьшить количество сточных вод, если в качестве формальдегидной компоненты сырья использовать не формалин, а концентрированные растворы CH_2O или его растворы в феноле или карбамиде. При синтезе этиерифицированных смол такой эффект достигается применением спиртовых растворов формальдегида. Кинетику такого варианта синтеза изучали в работах [55, 56].

Успехам экспериментального изучения кинетики синтеза полимеров будут способствовать достижения в разработке новых чувствительных датчиков, использования возможностей волоконной оптики, компьютеризации приборных методов анализа реакционных смесей. Для повышения надежности определения кинетических параметров полимеризации естественно использовать набор методов. Интересное сопоставление различных современных методов определения констант скорости роста и обрыва цепи при радикальной полимеризации в зависимости от конверсии мономеров, эффективности инициирования, доли полимерной фракции, степени полимеризации предлагается в работе [57].

Тесная взаимосвязь кинетики и математического моделирования выражается в том, что модель, построенная на основе кинетических данных, сама используется как важный источник информации о кинетических закономерностях процесса. В первую очередь это относится к макрокинетике. Основным способом выявления макрокинетических закономерностей сложных процессов синтеза полимеров становится не натурный, а вычислительный эксперимент на математической модели.

Значение макрокинетики для конкретного процесса получения полимера зависит от таких взаимосвязанных факторов, как соотношение скоростей химических реакций и тепловыделения, с одной стороны, и процессов переноса массы и тепла — с другой, а также от вязкости реакционной системы и ее фазового состояния.

В случае очень быстрых процессов полимеризации продолжительностью <1 с скорости массо- и теплопереноса, как правило, оказываются значительно меньше скоростей химических реакций. Такие процессы потребовали принципиально новых подходов к их исследованию и к технологическим разработкам [58]. Весьма важными для технологии остаются экспериментальные и теоретические исследования кинетики процессов синтеза полимеров с диффузионно контролируемыми стадиями роста и обрыва цепи [59].

В процессах обратимой поликонденсации макрокинетические эффекты связаны с влиянием скорости удаления низкомолекулярного продукта. Роль этого фактора предложено [60] характеризовать безразмерным параметром $\lambda = \bar{X}_n/K$, где K — константа равновесия, а \bar{X}_n — среднечисленная степень поликонденсации. При увеличении λ роль обратимости реакции возрастает. Поликонденсация при $\lambda \ll 1$ названа поликонденсацией со слабым влиянием обратимости. Типичным примером первого случая является полiamидирование ($\bar{X}_n < 10^2$, $K \sim 500$, $\lambda \leq 0,1$), второго — глубокие стадии переэтерификации ($\bar{X}_n = 10^2$, $K \sim 1$, $\lambda = 10^2$). В этой же работе рассмотрена кинетика обратимой поликонденсации при различном соотношении скоростей химической реакции и отвода низкомолекулярного продукта из реакционной смеси.

Рост вязкости в ходе синтеза полимера во многом определяет макрокинетику процесса посредством влияния на тепло- и массообмен, диссилативные тепловыделения, обусловленные вязким трением, напорно-расходные характеристики реактора. От изменения вязкости реакционной массы зависит гидродинамическая картина в реакторе полимеризации, а следовательно, производительность реактора, ММР и свойства получаемого полимера [61–64].

Гетерофазность процесса синтеза полимера, как правило, влечет за собой необходимость рассмотрения ряда макрокинетических задач. Это установление области протекания процесса (внутренняя кинетическая или диффузионная, внешняя кинетическая или диффузионная), местоположение реакционной зоны, определение типа дисперской системы, изменение величины межфазной поверхности, установление механизма про-

цесса с определением стадий, контролирующих его скорость. Круг соответствующих вопросов рассмотрен в монографии [1, с. 145–166]. Гидродинамические аспекты и массоперенос при межфазной поликонденсации недавно были исследованы в работе [65].

Различные современные подходы к описанию кинетики и макрокинетики синтеза полимеров в твердой фазе представлены в работах [32, 66–68]. В то же время весьма актуально дальнейшее развитие теоретических представлений в этой области, сочетающих рассмотрение микрокинетических феноменов, таких, как диффузия, теплопередача, кристаллизация и т. п., с учетом особенностей кинетики химических реакций в твердой фазе. На важность кинетических факторов указывают, в частности, данные о катализе твердофазных реакций синтеза полимеров, например процесса полиамида [69].

По нашему мнению, для современных и будущих этапов развития кинетики характерна тенденция к постановке широких физико-химических исследований, включающих не только определение того, как меняется во времени состав реакционной смеси, но и изучение всего комплекса сопряженных явлений. Такой подход важен для построения эффективных математических моделей процесса.

Один из характерных примеров — исследование макрокинетики гетерофазной поликонденсации олигокарбонатов [70–73]. Это довольно сложный процесс, протекающий в перемешиваемой системе, состоящей из двух фаз — водно-щелочной и метиленхлоридной; кроме реакций роста цепи важную роль играет гидролиз концевых хлорформиатных групп, катализаторами реакций служат щелочь и триэтиламин. Для понимания механизма процесса и его количественного описания потребовалось получить наряду с кинетической информацией сведения о типе эмульсий, образующихся в различных условиях синтеза, величине межфазной поверхности, распределении реагентов и катализатора между фазами, адсорбции олигополикарбонатов на границе раздела фаз, вязкости растворов поликарбоната в зависимости от ММ и концентрации полимера, удельной мощности перемешивания.

Математическое моделирование. Задачи технологии полимеров становятся все более сложными, во-первых, из-за усложнения самих технологических процессов, а во-вторых, вследствие значительного повышения требований, предъявляемых к уровню решения задач. Чем сложнее объект, тем большую роль в его исследовании должны играть математические методы и ЭВМ. Поэтому в наши дни компьютер становится непременным инструментом исследования и разработки процессов получения полимеров. В то же время существует определенная опасность разрыва между успехами вычислительной техники и уровнем готовности к их использованию.

Накопленный опыт компьютеризации указывает на то, что для рационального использования возможностей ЭВМ (огромных сегодня и фантастических завтра) необходимо научное обеспечение, прежде всего глубокие знания об объекте математического моделирования. Чисто эмпирический подход к сложным задачам имеет мало шансов на успех, даже если он сочетается с применением мощной вычислительной техники. В связи с этим возникает необходимость осмыслиения и усиленной разработки тех аспектов науки о ВМС, которые обеспечат эффективное использование будущих ЭВМ.

Проблемы построения и использования математических моделей процессов получения полимеров рассмотрены во многих публикациях [1, 26, 27, 29, 58, 74–77]. Мы ограничимся несколькими замечаниями по этому поводу.

Выбор модели определяется ее назначением: модель должна обеспечить возможно более точный расчет тех параметров процесса или полимера, ради определения которых она создается. Например, цель математического моделирования процесса окислительной полимеризации покрытий состояла в интенсификации процесса [78]. Было установлено, что добиться этого без понижения качества покрытия можно за счет сокра-

шения заключительного периода процесса, когда происходит формирование пространственно-сетчатого полимера. Дальнейшее исследование имело четкую направленность — построить модель для расчета продолжительности указанного периода в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

В случае сложного процесса предпочтительным может оказаться построение не универсальной модели, а набора моделей, например одной для расчета конверсии мономеров, другой — для определения характеристики полимера, третьей — для управления процессом.

Полнота наших знаний о процессе определяет обоснованность допущений, используемых при построении математической модели. Классическим примером является допущение о выполнении принципа Флори, т. е. о независимости реакционной способности функциональных групп макромолекулы от длины цепи. Во многих случаях математического моделирования этот принцип служит хорошим приближением. Наблюдаемые отклонения от принципа равной реакционной способности рассмотрены в работе [79]. Эффективные методы расчета ММР для систем, не подчиняющихся принципу Флори, предложены в работах [80, 81].

Для описания гетерофазных реакционных систем обычными являются допущения о применимости законов идеальных газов, закона Генри, уравнения Флори — Хаггинса [82, 83], однако имеют место и существенные отклонения от этих правил. Так, при поликонденсации адипиновой кислоты с триэтиленгликолем параметр Флори — Хаггинса оказался сильно зависящим от концентрации концевых групп [84].

Часто принимают, что установление равновесного распределения компонентов смеси между фазами происходит мгновенно и не сказывается на скорости процесса [82]. Однако в случае быстрых реакций это может быть и не так. Например, диффузионный характер гетерофазной поликонденсации олигокарбонатов во многом определяется стадией массопереноса катализатора между фазами [70, 73].

Успешная идентификация (нахождение параметров) математической модели также существенно зависит от основательности физико-химического исследования процесса. В часто встречающемся случае, когда обратная задача имеет не одно, а несколько примерно равноценных по адекватности экспериментальному материалу решений, независимая дополнительная информация о термодинамических и кинетических константах может служить обоснованием для выбора истинного набора параметров. Модель с такими параметрами, имеющими отчетливый физический смысл, должна обладать большей прогнозирующей способностью.

Математические модели используют как мощный инструмент для решения разнообразных задач технологии полимеров. Это задачи исследования процесса синтеза полимера: выявление зависимостей между параметрами технологического режима и скоростью процесса, а также структурными характеристиками полимера; анализ влияния типа реактора, его конструктивных особенностей, гидродинамического режима, перехода от периодического процесса к непрерывному. Далее идут задачи проектирования, расчета реакторов и другой аппаратуры; оптимизации процесса, синтеза химико-технологической системы. Следующая группа задач включает в себя исследование параметрической чувствительности и устойчивости работы реактора, создания систем контроля и управления, обеспечения безопасности процесса.

Развивая тезис, согласно которому эффективность математического моделирования в большой мере обусловлена степенью познания моделируемого процесса, рассмотрим задачи оптимизации, а также контроля и управления. Глубокое понимание процесса является необходимым условием для корректной постановки задачи оптимизации — выбора критерия оптимальности и системы ограничений, в случае многокритериальной задачи — способа свертки и оценки весовых коэффициентов, отражающих значение данного критерия. Предложено [85] различать четыре группы критериев оптимальности — экономические, качества продукции, эколо-

тические и безаварийности. Критерии, характеризующие процесс, взаимосвязаны, соответствующие им требования могут быть совпадающими или противоречивыми. В общем случае задача оптимизации не имеет однозначного формализованного решения. Многое зависит от знания и практического опыта специалиста. Примеры различных подходов к оптимизации процессов получения полимеров можно найти в работах [26, 27, 74, 78, 86, 87].

Требования к системам контроля и управления в технологии полимеров растут в первую очередь из-за усложнения проблем экологии и более жестких критериев качества продукции. В соответствии с этим проявляется тенденция к более интенсивному контролю процессов синтеза: современные установки оснащаются целыми инструментальными комплексами. Эффективность использования измерительной техники резко повышается, если контроль и управление основываются на качественной математической модели процесса. В этом случае стратегия контроля базируется на знаниях о процессе в целом со всеми его взаимосвязями и многовариантностью. Появился ряд работ обзорного характера, в которых рассматривают применение математических моделей для контроля и управления технологическими процессами, в том числе и синтеза полимеров [27, 88–92]. В частности, предложено использовать математические модели для обеспечения безаварийности работы реактора. Так, в работе [93] для поликонденсации фенола с формальдегидом в реакторе периодического действия предложена модель, описывающая систему защиты в случае выхода процесса из-под контроля.

С помощью математической модели реактора радикальной полимеризации обоснован оригинальный способ управления процессом [94]. Цель управления — стабилизация неустойчивого стационарного состояния в реакторе непрерывного действия путем периодического изменения давления. Предсказанная возможность такой стабилизации получила экспериментальное подтверждение на опытном реакторе полимеризации этилена.

Эффективное управление должно основываться на достаточно полной, достоверной и оперативной информации о процессе. Практика производства полимеров свидетельствует о том, что получить такую информацию традиционными методами зачастую не удается. Причины этого связаны с отсутствием экспресс-методов анализа реакционных смесей, недостаточной точностью аналитических методик, трудностями отбора представительных проб, высокой чувствительностью ряда методов к присутствию примесей и побочных продуктов. Применение математических моделей позволяет получить необходимую информацию о процессе, включая данные о переменных, практически не поддающихся быстрому измерению. Это могут быть концентрации некоторых реагентов и функциональных групп, активность катализатора, изомерный состав, ММР и количество образовавшегося полимера и т. д. [27, 89, 90, 95]. Заметим, что именно неизмеряемые переменные чаще всего представляют наибольший интерес для контроля процесса.

На установках производства полиэтилена успешно функционирует АСУ ТП «Полимер» [27], в которой расчет текущей производительности реактора проводится на основе математической модели процесса, работающей в реальном масштабе времени. Другой пример — система контроля периодического процесса получения ПА гидролитической полимеризацией лактамов, созданная в НПО «Пластмассы». В ходе синтеза сигналы от датчиков температуры и давления в реакторе каждые 3 мин поступают в память ЭВМ. Используя эти данные и информацию о начальных условиях, ЭВМ по математической модели процесса рассчитывает текущие показатели реакционной системы, такие, как степень конверсии лактама, концентрации амино- и карбоксильных групп, низкомолекулярных и циклических олигомеров, воды, молекулярная масса образовавшегося полимера и т. д. Так как расчет происходит практически в одном темпе с процессом, его результаты могут быть использованы для оперативного контроля и управления. Очевидно, что рассмотренный подход к контролю

предъявляет высокие требования к адекватности математической модели процессу синтеза полимера.

Применение методов искусственного интеллекта. Несмотря на большие возможности методов математического моделирования, они все же не безграничны. В математических моделях трудно учесть неформализуемую информацию, и тем более неосознаваемый опыт специалистов. Кроме того, прогнозы, даваемые моделями, далеко не всегда обладают достаточной полнотой и точностью. Так, математические модели процессов синтеза полимеров позволяют обычно рассчитывать производительность реактора, ММ и ММР полимера, количество основных побочных продуктов. Этого далеко не всегда достаточно, например для оценки качества полимера или диагностики нарушений технологического процесса.

Указанные ограничения в существенной мере удается обойти с помощью методов искусственного интеллекта. Это направление науки, бурно развивающееся в последние годы, ориентировано на компьютерное решение творческих задач, доступных ранее лишь человеческому интеллекту [53, 96, 97]. Широкое распространение получают экспертные системы, представляющие собой программы для ЭВМ, работа которых основана на знаниях, полученных от экспертов – специалистов в определенной области [53, 96–100].

Экспертные системы используют в химической промышленности для управления технологическими процессами, включая диагностику хода процесса и состояния оборудования, при планировании производства, для обучения и тренинга персонала [53, 96, 101–103]. Представляется весьма перспективным применение экспертных систем, работающих в реальном масштабе времени, в качестве советчика оператора. Такие системы могут учитывать большое число (сотни и тысячи) измеряемых переменных, достаточно быстро проводить экспертизу и рекомендовать мероприятия по обеспечению оптимального режима процесса и предотвращению аварийных ситуаций. Последнее особенно важно для опасных производств. По-видимому, для повышения безопасности таких производств могут найти применение параллельные, независимые системы контроля, одна из которых основывается на использовании математической модели процесса, а другая – на экспертных системах. Данные системы будут отличаться друг от друга не столько тем, что могут использовать несовпадающие массивы измеряемых переменных, а главным образом принципиальным различием способов обработки поступающей информации.

В технологии полимеров использование метода искусственного интеллекта делает первые шаги, основная часть работ в этом направлении относится к композитам и переработке полимеров [104–106].

Недостатки и ограничения, присущие экспертным системам, обусловлены самой их природой и способом построения. Это прежде всего неспособность к рекомендациям на основе аксиом или теоретических знаний. Система не может выйти за пределы непосредственного опыта экспертов, в то же время ей трудно распознать границы своей компетентности. Значительные сложности возникают при работе экспертных систем с противоречивыми или ошибочными данными.

Полное устранение указанных недостатков – дело будущего. Одним из многообещающих направлений представляется разработка интеллектуальных систем, в которых будут радиально сочетаться теоретические знания в виде детерминированных математических моделей и практический опыт в виде экспертной информации. Реализация такого подхода уже началась [96, 103, 107, 108].

Очевидно, что эффективность любой системы искусственного интеллекта будет определяться в первую очередь заложенными в нее знаниями. Решающая роль в получении, оценке, организации и гармоничном сочетании знаний различного типа остается за человеком. В нашем случае это делает нужным вхождение специалистов по ВМС в новую для них сферу идей и методов искусственного интеллекта.

Применение представлений и методов других наук. В наши дни взаимодействие наук из эпизодического феномена превращается постепенно

в глобальный процесс [109, 110]. Этому способствует осознание ограниченности описания действительности в рамках одной науки, а также многочисленные примеры рождения оригинальных идей на стыке различных отраслей знания и успешного применения в науке приемов и методов других наук.

Практически из любой науки, в том числе и гуманитарной, можно почерпнуть что-то полезное для науки о полимерах. В то же время наиболее перспективным представляется взаимодействие науки о ВМС с физикой, биологией и информатикой.

Физические методы значительно обогащают арсенал средств воздействия на процессы химической технологии, особенно если это делается на основе последних достижений физики и техники [111]. «Офизчивание» (по выражению В. А. Легасова) химической технологии происходит путем использования сверхвысоких и низких давлений, акустических, механических, электрохимических методов, электромагнитных полей, процессов лазерной, фото-, плазмо- и радиационной химии.

Физические воздействия на полимерную систему чаще всего применяют для инициирования и интенсификации процессов. Такие эффекты достигаются в результате повышения температуры или давления, влияния на тепло- и массоперенос, а также селективного действия на элементарные акты химических реакций. Известны успехи радиационной химии в области синтеза, модификации и отверждения полимеров [112, 113]. Электрохимическому инициированию полимеризации посвящена монография [114], фотодеструкция и фотостабилизация полимеров рассмотрены в монографии [115]. Большое значение приобретают физические методы очистки отходов производства полимеров [116].

Естественно, что эффективное использование физических методов невозможно без основательного знания соответствующих методу свойств полимерных систем, таких, например, как теплофизические, оптические, магнитные, электрофизические свойства.

Технология полимеров не может оставаться в стороне от достижений современной биотехнологии. Биологическая очистка стала одним из наиболее универсальных методов обезвреживания стоков в производстве полимеров [116]. Важная роль принадлежит биологическим методам в решении проблем разложения отходов полимерных материалов. Эти проблемы значительно легче решаются для полимеров, получаемых обратимой поликонденсацией, чем для полимеров типа ПЭ, ПС или ПВХ. Одно из перспективных направлений работ по созданию полимеров с заданным «временем жизни» — синтез сложных полимеров, макромолекулы которых содержат совместно со звеньями традиционных поликонденсационных полимеров и звенья природных полимеров [116, 117]. Это могут быть остатки аминокислот, углеводов, некоторых многоатомных спиртов и карбоновых кислот. Наряду с работами по биодеструкции развиваются исследования биологических стабилизаторов полимеров.

Представляет интерес изучение возможностей синтеза поликонденсационных полимеров с помощью микроорганизмов. Такой подход основан на способности ряда ферментов, главным образом гидролаз, ускорять реакции, которые ведут поликонденсацию. В работе [118] описана ферментативная поликонденсация аминокислоты — метил-L-тирофина в водном буферном растворе. Высокая степень конверсии была достигнута при поликонденсации оксикислот, катализируемой липазой [119]. Структура и свойства сополиэфиров, полученных с помощью бактерий из глюкозы и пропионовой кислоты, рассмотрены в работе [120]. Другие примеры синтеза полимеров с использованием ферментов имеются в работе [121]. Некоторые технологические проблемы ферментативного синтеза сложных эфиров обсуждены в работах [34, 122].

Высокая активность и селективность действия ферментов в сочетании с мягкими условиями синтеза обусловливают привлекательность работ в области ферментативной поликонденсации. Такие исследования могут сыграть важную роль в будущей полимерной технологии.

Можно говорить о двух сторонах применения информатики в химии и технологии полимеров. В первом случае имеется в виду применение ЭВМ для сбора информации, ее переработки и принятия решений. С этим связаны такие понятия, как математическая модель и вычислительный эксперимент, база знаний, система автоматизированного проектирования, автоматизированная система научных исследований, искусственный интеллект, включающий интеллектуальные информационно-поисковые системы, интеллектуальные пакеты прикладных программ, экспертные системы. Использование таких средств лежит в основе так называемых информационных технологий.

Вторая сторона отражает наблюдающуюся в методологии современной науки тенденцию к дополнению физического описания изучаемого объекта описанием его в терминах управления и информации [123]. Речь идет о том, чтобы выявить информационный механизм явления, рассмотреть его с этих позиций и попытаться, таким образом, высветить новые стороны явления.

Такой подход был использован применительно к катализу [1, 35]. При этом реакционную систему рассматривали как объект управления, катализатор — в качестве управляющего устройства, а скорость реакции — как управляемую величину. Катализатор как бы проводит реакционную систему по пути, существенно отличающемуся от некatalитического. В основе любого управления лежит передача информации. В данном случае идет речь о передаче информации от катализатора к реагентам, при этом материальной основой передачи информации служат ВКР.

Передача информации, как правило, сопровождается ошибками (шумом). Это может выражаться, например, в пропуске необходимого ВКР, замене его на другое или появлении «лишнего» ВКР. Если передача неискаженной информации обусловливает протекание основной реакции, то шумы могут быть причиной побочных реакций. Такой взгляд послужил основанием к использованию теории передачи информации по каналу с шумом [124] для рассмотрения вопроса о селективности каталитической реакции. В результате удалось выявить некоторые факторы, способствующие росту селективности [35].

Первый — протекание в системе большого числа быстрых ВКР. Такие системы характерны, в частности, для ферментного катализа. Второй — уменьшение количества передаваемой информации, которое может быть относительно невелико, если в ходе реакции происходит разрыв и образование малого числа связей, вследствие чего не требуется значительного разнообразия ВКР. Примечательно, что для ферментативного катализа сложных превращений обычно используется система ферментов, каждый из которых ускоряет простое химическое превращение. Третий фактор — объединение отдельных сигналов в длинные блоки. Такому способу кодирования информации в катализе соответствуют синхронные механизмы, когда разрыв старых и образование новых связей происходят одновременно в едином активированном комплексе.

В свете изложенного подхода рассмотрены титансодержащие катализаторы синтеза поликарбонатов [35]. Как полагают авторы, высокие активность и селективность этих катализаторов связаны с большим разнообразием ВКР за счет реакций координации и обмена, а также с тем, что данные реакции являются быстрыми. Есть основания ожидать интересных результатов при рассмотрении с позиций теорий информации и управления и других аспектов процессов синтеза полимеров.

В заключение отметим, что использование достижений других наук влияет не только на методологическую вооруженность ученого, но и на стиль его мышления, способствуя преодолению стереотипов и психологических барьеров.

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Общие проблемы. Создание современной высокоэффективной технологии формования (переработки) изделий из ПКП требует решения ряда фундаментальных научных проблем, специфических для материалов этого

класса. Положение здесь обстоит сложнее, чем в случае таких классических полимеризационных пластиков, как, например, полиолефины.

Обширную группу ПКП с точки зрения принципиальной технологической схемы можно разделить на две части – это термопластичные ПКП (типичные примеры – различные ПА или ПК) и реакционноспособные олигомеры (РСО), образующие на стадии формования трехмерную, плотную (по отношению к размеру кинетического сегмента) сетку. Промежуточное положение занимают некоторые теплостойкие линейные полимеры, приобретающие конечную химическую структуру на стадии формования изделия (например, при переходе от полиамидокислоты к полиимиду).

Для всех этих материалов характерно (очень ярко это выражено для РСО, менее очевидно для термопластов), что они «живут» во время переработки, претерпевая те или иные химические превращения, так что материал в изделии всегда отличен (более или менее) от исходного вещества. Следовательно, технологическая характеристика ПКП должна опираться на оценку их кинетической стабильности при повышенных температурах, отвечающих области переработки. Поэтому наряду с традиционной проблемой оценки (и регулирования) технологических свойств перерабатываемых материалов для ПКП на первый план среди научных проблем, возникающих при создании материалов на основе ПКП и обосновании допустимых или оптимальных режимов их переработки, выдвигается анализ кинетических аспектов химических превращений.

При этом вопрос может ставиться двояко. Во-первых, научный интерес представляет кинетика собственно химических превращений, о которой можно судить по изменению содержания концевых или иных реакционноспособных групп в цепи, тепловому эффекту реакции и т. п. Во-вторых, существенно важна кинетика изменения технологических, и прежде всего реологических, свойств материала. Конечно, между первым и вторым существует связь, но она, к сожалению, далеко не всегда известна и ее установление является самостоятельной задачей исследований.

Химические превращения при переработке. Рассмотрим некоторые характерные ситуации, связанные с кинетикой химических превращений при переработке линейных ПКП.

Дополиконденсация и деполимеризация. В ходе переработки линейных ПКП могут протекать реакции частичной деструкции или деполимеризации (понижение ММ) и (или) дополнительной конденсации (рост ММ). Направление реакции зависит от температуры и присутствия некоторых низкомолекулярных соединений, сдвигающих конденсационное равновесие.

Регулирование ММ в случае равновесной поликонденсации за счет изменения температуры является довольно распространенным технологическим приемом. Пример – твердофазная дополнительная конденсация ПА-6, о которой написано выше. Решающее значение здесь имеет соотношение между скоростью химического процесса, для повышения которой следует использовать более высокие температуры, и желательными значениями ММ и содержания низкомолекулярных продуктов, для достижения которых требуется понижение температуры. Отсюда возникает оптимизационная задача по установлению температурного профиля, решение которой позволило бы реализовать наиболее выгодный технологический режим синтеза полимера с требуемыми характеристиками.

Другим известным (и технически, вероятно, наиболее важным) случаем, относящимся к этой группе вопросов, является поведение ПА в присутствии различных (очень небольших) количеств остаточной влаги. Несмотря на то что температура переработки ПА лежит существенно выше температуры кипения воды, влага присутствует в расплаве, возможно в связанных физическими взаимодействиями состояниях, и играет огромную роль при переработке ПА. Эта роль – двоякая. Во-первых, присутствие влаги само по себе понижает, и очень резко, вязкость расплава, а наличие заметных количеств влаги отрицательно сказывается на свойствах конечного изделия. Во-вторых, в зависимости от содержания влаги меняется не только кинетика, но и направление изменения вязкости расплава (и, следовательно, ММ полимера).

Зависимость вязкости расплава от концентрации влаги выражена экспоненциальным законом [125]

$$\eta = \eta_0 e^{-k\varphi},$$

причем любопытно, что значение константы k зависит не только от типа, но и от происхождения ПА: так для «анионного» ПА-12 $k \approx 0,3$, в то время как для «гидролитического» ПА-12 $k \approx 2-3$; стоит заметить, что это очень высокое значение k , существенно большее обычно наблюдаемых при описании зависимости эффективной вязкости от содержания низкомолекулярных добавок при пластификации полимеров. Последнее указывает на особую роль влаги, взаимодействующей с ПА.

Далее, для предельно высущенных гидролитических ПА или образцов с очень низким содержанием влаги вязкость (и, следовательно, ММ) во времени растет; при увеличении влагосодержания этот эффект ослабевает, а в области $\varphi > 0,2\%$ сменяется падением вязкости во времени. В то время вязкость «анионного» ПА-12 уменьшается во времени при любом содержании влаги, хотя материал этого типа менее чувствителен к присутствию влаги.

Общая технологическая рекомендация, вытекающая из известных наблюдений за влиянием влаги на поведение ПА, довольно очевидна — необходимо поддерживать содержание влаги в материале от момента завершения его синтеза до переработки на некотором заданном весьма низком уровне. Однако остаются неясными конкретные закономерности реокинетических изменений, происходящих в ПА различных типов, природа их связи с особенностями использованной синтетической схемы получения ПА, физика взаимодействия воды с ПА при высоких температурах.

Экспоненциальная зависимость вязкости расплавов ПКП от содержания влаги наблюдалась также для ПЭТФ [126], причем и в этом случае влага вызывала гидролиз полимера [127]. Поэтому роль влаги оказывается одинаковой для различных ПКП; возможно, аналогичная картина имеет место и для иных ПКП.

Кинетика изменения ММ и реологических свойств других ПКП практически не исследована. Однако в последнее время, в связи с развитием процессов реакционного формования, особый интерес вызвал разработанный фирмой «Дженерал электрик» (США) новый метод получения высокомолекулярного ПК, исходя из циклических олигомерных продуктов [128].

С помощью этого метода и с использованием катализатора аминного типа (триэтиламина) удавалось получать образцы ПК с $M \approx 4 \cdot 10^5$, что на порядок превосходит уровень ММ типичных промышленных марок ПК. При надлежащем выборе катализатора раскрытие цикла с резким ростом ММ (наблюдаемым реокинетическим методом по резкому росту вязкости) удается осуществить непосредственно в процессе переработки ПК при 280° за 5 мин, что реально отвечает технологическим требованиям [129].

Идея использования циклических соединений для существенной модификации свойств конечного продукта не ограничена ПК.

Так же были получены функциональные макроциклические полисульфоны, исходя из аминометилполисульфона [130].

Возможно, этот подход имеет общее значение для ПКП, а резкий рост их ММ, с большим трудом достижимый для ПКП, безусловно способствует улучшению их эксплуатационных характеристик. Ситуация здесь подобна наблюдаемой для полимеризационных пластмасс, например, при переходе от обычных марок ПЭ к сверхвысокомолекулярному ПЭ. Но в случае ПКП кинетика изменения реологических свойств при росте ММ дает основания для успешной реализации перспективной технологии «химического» (реакционного) формования.

Обменные реакции. Факт протекания межцепных обменных реакций при переработке ПКП довольно очевиден. Но конкретные исследования этой проблемы ограничены отдельными качественными наблюдениями. Здесь следует различать два случая — смешение двух партий одного полимера с различными средними значениями ММ и контакт расплавов двух

разнородных полимеров, также приводящий к межцепному обмену. Для описания текущего ММР, образующегося в результате взаимодействия двух образцов полимера с различной ММ, требуется учесть по крайней мере реакции доконденсации, идущие по концевым группам, и реакции межцепного обмена. Этот вопрос, насколько нам известно, ранее на количественном уровне не рассматривали, хотя имеется фундаментальная монография [131], специально посвященная различным аспектам межцепного обмена в полимерах, где рассмотрены многочисленные и разнообразные ситуации, связанные с этой проблемой.

Здесь можно попытаться сформулировать обычный подход к экспериментальной оценке соотношений между константами скорости дополиконденсации k_k и межцепного обмена k_m . Пусть смешены две пробы одного и того же полимера с существенно различными значениями ММ и известными ММР. Проследим за изменением содержания нескольких фракций со степенями полимеризации N_i . Для любой из них можно записать кинетическое уравнение вида

$$\frac{d[N_i]}{dt} = -k_k X_1 [N_i] - k_m X_2 [N_i] (N_i - 1) + k_k X_3 X_4 + k_m X_5 X_6,$$

где X_1 – количество цепей любого вида в смеси; X_2 – количество связей, с которыми может происходить обмен цепей с N_i ; X_3 и X_4 – количество цепей, при взаимодействии между которыми образуется полимер с N_i ; X_5 и X_6 – количество цепей, межцепной обмен между которыми образует полимер с N_i . Такие уравнения для некоторого набора N_i образуют избыточную систему.

Далее следует изучить зависимости $N_i(t)$, что принципиально несложно сделать, например, методом ГПХ. В результате возникает типичная обратная кинетическая задача, вполне подобная решавшимся, например, для синтеза олигоамида [132] или полисульфона [133] с двумя неизвестными константами. Минимизируя расхождение между экспериментальными и расчетными (для различных пар значений k_k и k_m), можно найти наиболее вероятные значения кинетических констант и тем самым оценить относительную роль межцепного обмена.

Тот же подход может быть применен и к количественному описанию межцепного обмена разнородных полимеров, хотя здесь возникнут дополнительные трудности, связанные с аналитическим определением содержания разнозвездных продуктов обмена. Тем не менее существуют прямые экспериментальные доказательства реальности и заметной роли межцепного обмена в ПКП, по-видимому, впервые описанного в работе [134]. Многочисленные работы этого направления обобщены в уже упомянутой монографии [131], а в последнее время для исследования продуктов межцепного обмена разнородных полимеров и кинетики их накопления (но без количественного определения кинетических констант) был с успехом применен калориметрический метод для систем ПА – полибутилентерфталат [135] и ПА-6 – ПКА [136].

Здесь особо интересно подчеркнуть общую схему этого процесса: как было показано в работе [135], вначале образуются блок-сополимеры, а затем блоки дробятся и в итоге образуется статистический сополимер. Это означает, что в реальных технологических условиях можно получать продукты с различной молекулярной структурой и, соответственно, варьируемыми свойствами.

Внутрицепные реакции. Важнейшей из внутрицепных реакций в ПКП следует считать циклизацию полиамидокислот, что определяется наибольшим распространением этих полимеров в классе термостойких полимеров. Поэтому неудивительно появление довольно большого количества работ, посвященных изучению кинетики циклизации. Обзор соответствующих публикаций содержится в монографии [137, с. 65–81]. Для настоящего рассмотрения существенно подчеркнуть установленный факт падения константы скорости реакции с увеличением глубины превращения и (или) макроскопической вязкости материала, причем это характерно и для дру-

гих полигетероариленов (например, полигидразида), т. е. данный эффект имеет общее значение. Отсюда — стандартная технологическая рекомендация использования повышенных температур для получения конечного продукта. В то же время более общей задачей была бы оптимизация температурного режима циклизации, поскольку при чрезмерно высоких температурах развиваются различные, в том числе нежелательные, реакции.

Задача определения кинетики внутрицепной реакции остается актуальной и применительно к каталитической циклизации, причем здесь существует довольно широкое поле для исследований, поскольку возможны разнообразные составы реакционных систем (для случая проведения реакций в растворе). Открытым остается также вопрос об установлении общих закономерностей, которые позволили бы обоснованно подходить к выбору состава реагентов.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реологические свойства ПКП в принципе не отличаются от свойств любых полимеров [138]. Особенности же реологических свойств ПКП определяются следующими обстоятельствами: их сравнительно невысокой химической стабильностью, довольно высокой энергией взаимодействия с вводимыми в расплав ингредиентами, не очень высокой средней ММ большинства промышленных марок ПКП, практически одинаковым ММР. Первый из этих факторов уже обсужден выше. Второй, т. е. характер взаимодействия ПКП с иными компонентами композиции, также затронут выше в связи с поведением системы ПКП — вода. Эта проблема является частным случаем более общей задачи пластификации полимеров. Пластификация — действительно важнейший прием регулирования как эксплуатационных, так и технологических (в частности, реологических) свойств полимеров, что хорошо известно, например, для ПВХ.

Но для ПКП этот путь представляется скорее исключением, хотя он и возможен [139]. Причина этого состоит в том, что в качестве пластификаторов для ПКП реально применение ионогенных соединений (например, воды) и при этом наблюдается чрезвычайно сильное влияние таких добавок, как это уже отмечено для системы ПА — вода. Это делает технологически трудно воспроизводимыми оптимальные рецептуры и исключает массовое использование пластификации как промышленного способа регулирования реологических свойств расплавов ПКП. Своебразным исключением здесь остается пластификация ПА-б собственными олигомерными продуктами: известно, что удаление олигомеров (низкомолекулярных фракций) ведет к ухудшению технологических свойств ПА-б.

Сказанное выше не отрицает возможности использования пластификации для модификации эксплуатационных свойств ПКП, но все же масштабы применения этого метода регулирования реологических свойств весьма скромны.

Более важен иной, вполне традиционный способ регулирования реологических свойств — варьирование длины цепи. Этот вопрос относится к проблеме влияния ММ и ММР на реологические свойства расплавов ПКП. Из-за пониженной ММ вязкость расплавов ПКП, как правило, ниже, чем у полимеризационных термопластических полимеров и тем более эластомеров. При этом эффект аномалии вязкости (неньютоновского поведения расплава) у ПКП также выражен гораздо слабее, чем у полимеров других классов. Эти выводы справедливы для традиционных массовых ПКП (типа ПА, ПК, ПЭТФ и т. п.), но не относятся, с одной стороны, к жесткоцепным полимерам типа полигетероариленов и, с другой стороны, к ПКП (типа ароматических ПА), образующим ЖК-фазу. Кроме того, из-за не очень широкого и в основном одинакового ММР эластичность расплавов ПКП невелика и практически одинаково выражена у различных материалов.

При рассмотрении достаточно широкого диапазона ММ зависимость вязкости от ММ для ПКП описывается теми же уравнениями, что и для любых других полимеров, т. е. в высокомолекулярной области $\eta \sim M^3$. Но

в очень многих практически важных случаях рассматриваемый ряд ПКП лежит в переходной области – от низкомолекулярных образцов, где $\eta \sim M$, к высокомолекулярным, где действительно $\eta \sim M^3$ ⁵. Поэтому нередко для сравнительно узкого диапазона ММ, представляющего практический интерес, экспериментальные данные удовлетворительно описываются эмпирической зависимостью $\eta \sim M^a$, где $1,0 < a < 3,5$. При этом существует однозначная связь (хотя и разная по форме для различных ПКП) между поведением предельно разбавленного раствора (т. е. значениями удельной или характеристической вязкости) и вязкостью расплава, как это было продемонстрировано для различных ПА [140]. Этот факт отражает отсутствие существенного влияния ММР промышленных ПКП на закономерности изменения их вязкости, что легко объяснимо узким диапазоном варьирования ММР, наблюдаемым во многих случаях для ПКП.

Стремление повысить ММ и, следовательно, вязкость расплава ПКП внутренне противоречиво. С одной стороны, это стремление отвечает задаче улучшения эксплуатационных свойств изделий из ПКП, с другой – рост вязкости усложняет технологический процесс формования изделий и удороожает оборудование, так как требует применения повышенных давлений и температур. Особенно важна эта проблема применительно к развитию нового поколения конструкционных (инженерных) пластмасс-армированных пластиков с термоэластичным связующим. В отличие от традиционно используемых для этой цели РСО со сравнительно низкой исходной вязкостью, вязкость расплавов ПКП, особенно если брать высокомолекулярные аналоги, все же выше. Это создает определенные технологические трудности: препятствует равномерной пропитке и требует создания высоких давлений. Возможный и перспективный путь преодоления этих трудностей связан с особенностями реологических свойств ПКП – с реальностью изменения их ММ в ходе технологического процесса. Выше уже обсуждался способ получения высокомолекулярного (и очень высоковязкого) ПКА путем использования на начальной стадии процесса сравнительно маловязкого макроциклического олигомера с последующим раскрытием цикла.

Кроме традиционных и хорошо понятных способов регулирования реологических свойств ПКП путем варьирования ММ, определенные перспективы имеет изменение структуры цепи, как путем сополимеризации (в частности, обсуждавшимся выше способом межцепочечного обмена), так и введением разветвлений в линейную цепь. Известно, что длинноцепочечная разветвленность способствует понижению вязкости, что справедливо и для ПКП. Однако, хотя сами эффекты, обусловленные сополимеризацией и введением длинноцепочечной разветвленности в линейную цепь, несомненны, все же в настоящее время известны только их качественные иллюстрации, а это направление в целом развито слабо; в частности, отсутствуют обобщающие связи (хотя бы эмпирические) между геометрией цепи (степенью и типом разветвлений, содержанием и размерами внутримолекулярных макроциклов) и реологическими свойствами расплавов ПКП.

Особенно важна возможность регулирования реологических свойств расплавов путем сополимеризации (или в более общем смысле – путем создания разнозвездности основной цепи) для жесткоцепных полимеров. Так, довольно привычными стали ПКП типа полiamидоимидов, что позволило радикально улучшить технологические свойства термостойких полимеров (без заметного проигрыша в их эксплуатационных характеристиках) и прийти к использованию для их переработки современной высокоэффективной технологии литья под давлением. Этим, однако, не ограничены возможности регулирования структуры цепи для достижения тех или иных целей. Кроме классического и давно используемого в промышленности случая сополимеризации амидообразующих соединений, в последнее время появились такие новые материалы, как полииimidосульфонамиды [141], мультиблочные сополимеры ПА с полиоксиметиленом [142], полисульфоны с подвешенными боковыми функциональными группами [143] или содержащие в основной цепи тиофеновые группы [144], смеси

малеимида с ПА с теплостойкостью до 280° [145], блочные сополимеры полиарилатов [146], блок-сополимеры полиэфирэфиркетонов с ПДМС [147], полииимида на основе новых мономеров [148], полиарилизофирбиссульфоны [149], поликетоны [150] и многие другие.

Перспективный интерес представляют также ПКП, получаемые из модифицированных мономеров, в частности фторсодержащие ароматические ПКП [151], полиэфирсульфоны [152] и полиарилаты [153]. Естественно, что такая модификация химического строения основной цепи влияет не только на эксплуатационные, но и на реологические и технологические свойства материала.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПКП

Особенности технологии переработки ПКП предопределются спецификой их поведения при высоких температурах и особенностями реологических свойств. Так, сравнительно невысокая химическая устойчивость ПКП обуславливает необходимость весьма жестких требований к поддержанию оптимального технологического режима, узкие допустимые диапазоны содержания примесей (влаги) и т. п. Естественно, что допустимые границы должны быть научно обоснованы, т. е. должны являться результатом исследования поведения этих материалов в строго контролируемых лабораторных условиях. При соблюдении необходимых жестких требований основные линейные ПКП могут перерабатываться традиционными высокопроизводительными способами на существующем оборудовании (например, литьем под давлением на серийных машинах).

Определенные ограничения, однако, возникают из-за сравнительно низкой вязкости и низкой эластичности расплавов большинства ПКП. Так, из традиционных ПКП очень трудно (если вообще технологически рационально) получать пленку высокопроизводительным «рукавным» методом, поскольку расплав ПКП невозможно подвергнуть вытяжке без разрушения (можно сказать, что низка «прочность расплава» ПКП при растяжении [154]).

Специфика технологических свойств ПКП имеет, однако, и обратную сторону. Именно нестабильность ПКП позволяет активно использовать их или мономеры (олигомеры) ПКП для осуществления разнообразных процессов «химического» формования, когда совмещаются стадии образования полимера и формования изделия.

Действительно, в последнее время все более популярными становятся различные варианты осуществления процессов, относящихся к технологиям этого типа – от медленной (порядка 1 ч) поликонденсации в машинах непрерывного действия [155], например двухчервячном экструдере типа Вернер – Пфляйдерер, к сравнительно быстрому (порядка 10 мин) процессу «мономерного» литья (при анионной полимеризации лактамов) и вплоть до очень быстрого, продолжающегося <1 мин «РИМ-процесса» (реакционно-инжекционного формования). Предложены также принципиально новые конструктивные схемы оформления быстро протекающих процессов реакционного формования [156]. Как перспективный технологический вариант в любом инженерном оформлении процесса предлагается введение в реакционную смесь добавок и армирующих элементов различных типов, а в молекулу – реакционноспособных групп. Их взаимодействие с наполнителем или межмолекулярные контакты способны в очень широких пределах изменять свойства конечного продукта, придавая технологии невиданную гибкость. Все эти возможности – особенность технологических свойств ПКП, определяющая специфику его переработки. Перспективное значение этой области таково, что по некоторым оценкам реакционное формование можно рассматривать как «начало новой эры в производстве пластмасс» [157].

К числу типичных реакционноспособных полимерных систем (которые часто, и вполне справедливо, называют «сплавами»), уже нашедших в том или ином объеме промышленное применение, относятся бикомпонентные смеси ПА – карбоксилированный СКЭП, ПА – полифениленоксид, ПК –

полибутилентерефталат (или ПЭТФ). К этим смесям добавляют в небольших количествах бисмалеимид для проведения реакций непосредственно в экструдере [158]. К этому же ряду соединений относятся сополимеры, содержащие циклические ангидридные группы, способные реагировать с гидроксильными группами, находящимися, например, на концах олигомерных цепей [159].

Хотя известны многие публикации, посвященные этой теме, но тем не менее любопытно, что подавляющая часть новых результатов в этой области описана в рекламных материалах и патентах. Видимо, в настоящее время в этой области происходит активное накопление эмпирического материала, что, однако, неизбежно вызовет необходимость систематизации, обоснования и оптимизации технологических процессов. Это потребует глубоких научных исследований.

Для обоснованного выбора режима и способа переработки ПКП необходимо изучение основных характеристик процесса — его химической кинетики, количественного описания реокинетики и скорости кристаллизации получаемого продукта, установление соответствия между составом, свойствами и качеством конечного продукта. Совокупность этих задач составляет проблему математического моделирования основных технологических процессов переработки ПКП, которая в настоящее время решена только применительно к некоторым традиционным ПКП, прежде всего ПА [160], и должна каждый раз рассматриваться заново (на основании известных и частично изложенных выше общих принципов) для получения количественной информации о поведении тех или иных конкретных систем.

К технологическим особенностям ПКП на стадии переработки относятся весьма широкие возможности формирования смесей на основе разнородных ПКП. Это сравнительно новое научное и техническое направление, позволившее получить и внедрить в промышленность ряд весьма ценных конструкционных полимерных материалов. Конечно, проблема оптимизации структуры, состава и свойств многокомпонентных полимерных систем — огромная самостоятельная область исследований, заслуживающая отдельного рассмотрения. Однако важно подчеркнуть, что развитие этой области в основном базируется на ПКП. Возможно, это связано с уже неоднократно отмечавшейся их лабильностью и возможностью реакций межцепного обмена, что могло бы стабилизировать многокомпонентную систему, удерживать ее от полного распада на фазы и тем самым способствовать достижению оптимальных эксплуатационных свойств материала.

В последнее время весьма активно развивается так называемая «макромолекулярная» технология получения смесей из термодинамически несоставимых полимеров, в частности из смесей ПКП (например, ПА и ПК) с АБС или полифениленоксидом, путем введения в состав композиции «составителей» — веществ, способных к химическому или физическому взаимодействию с обоими компонентами пары и тем самым способствующими созданию стабильного технического материала [161, 162].

Несколько слов о специфике переработки и технологических свойствах ПКП с повышенной жесткостью цепи, которые либо вообще не переходят в состояние расплава, либо обладают чрезвычайно высокой вязкостью и могут существовать в расплавленном состоянии в очень узком диапазоне температур в течение ограниченного времени. Общие принципы переработки таких ПКП достаточно хорошо известны и за последнее время здесь не произошло каких-либо существенных изменений, хотя по-прежнему большое внимание уделяется улучшению технологических свойств этих материалов, в частности путем сополимеризации (например, перехода от полиимида к полизифириимиду или полиамидиимиду [163]).

Лишь один аспект проблемы, на который обращают сравнительно мало внимания на практике, заслуживает особого упоминания. Речь идет о выборе растворителя при формировании изделий из растворов полимеров этого типа. Довольно давно показано [164, 165] и впоследствии на ряде примеров подтверждено [166, 167], что поведение и в особенности долговре-

менные свойства конечного материала в очень сильной степени зависят от природы применяемого растворителя. Поскольку все время появляются новые термостойкие материалы, формуемые через раствор, следует иметь в виду, что результаты отнюдь не безразличны к природе использованного растворителя, даже после его полного удаления, так что выбор оптимального для каждого из них растворителя играет роль в достижении лучших свойств формируемого изделия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силинг М. И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование. М., 1988. 256 с.
2. Кафаров В. В., Перов В. Л., Бобров Д. А. // Итоги науки и техники. Процессы и аппараты химической технологии. М., 1983. Т. 11. С. 3.
3. Chem. Plants+Process. 1988. V. 21. March. P. 4.
4. Мусеев В. Д., Винокур Ю. В., Перепелкова Т. И., Либензон А. М., Якобсон Е. Е. // Пласт. массы. 1989. № 4. С. 3.
5. Voigt H. Intern. Institute for Applied Systems Analysis. RM-78-60. November, 1978.
6. Kenney W. F. // Chem. Engng Progr. 1989. V. 85. № 2. P. 57.
7. Степанов В. С. Химическая энергия и эксергия веществ. Новосибирск, 1990. 263 с.
8. Szargant J., Morris D. R. // Bull. Pol. Acad. Sci. Techn. Sci. 1985. V. 33. № 5/6. P. 293.
9. Bonvin D., Saner U. // Comput. Chem. Engng. 1988. V. 12. № 5. P. 371.
10. Малкин А. Я. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 3. С. 509.
11. Chang Dae Han, Dai-Soo Lee // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 33. № 8. P. 2859.
12. Moritz H.-U. Proc. III Berlin Intern. Workshop on Polymer «Reaction Engineering». Berlin, 1989. P. 248.
13. Приожин И. От существующего к возникающему. М., 1985. 314 с.
14. Приожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М., 1986. 432 с.
15. Колебания и бегущие волны в химических системах/Под ред. Филда Р., Бургера М. М., 1988. 720 с.
16. Schmidt A. D., Ray W. H. // Chem. Engng Sci. 1981. V. 36. № 8. P. 1401.
17. Озерковский Б. В., Дремова Н. Н. // Докл. АН ССРР. 1983. Т. 273. № 1. С. 147.
18. Рощупкин В. И., Махонина Л. И. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Т. II. Черноголовка, 1984. С. 73.
19. Вольперт В. А., Меграбова И. Н., Дастан С. П., Бегишев В. И. // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21. № 4. С. 69.
20. Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н., Шабадаш А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 403.
21. Кузнецов В. В., Матюхина О. С., Гурман И. М., Силинг М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 168.
22. Uppal A., Ray W. H., Poore A. B. // Chem. Engng Sci. 1974. V. 29. № 9. P. 967.
23. Jaisinghani R., Ray W. H. // Chem. Engng Sci. 1977. V. 32. № 8. P. 811.
24. Hamer J. W., Akramov T. A., Ray W. H. // Chem. Engng Sci. 1981. V. 36. № 12. P. 1897.
25. Кафаров В. В., Черепанов А. И., Шумихин А. Г., Щербакова С. В. // Докл. АН ССРР. 1987. Т. 297. № 1. С. 144.
26. Байзенберг Дж. А., Себастиан Д. Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М., 1988. Гл. 4.
27. Полиэтилен высокого давления. Л., 1988. Гл. 5 и 6.
28. Кузнецов В. В., Матюхина О. С., Силинг М. И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 316.
29. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М., 1978. Гл. II.
30. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М., 1979. С. 294.
31. Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М., Быков А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1174.
32. Кузнецов А. К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МТИ им. А. Н. Косыгина, 1984. 157 с.
33. Слоним И. Я., Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Аршава Б. М., Аксельрод В. Я., Смирнова Л. Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1477.
34. Барштин Р. С., Сорокин И. А. Катализитическая поликонденсация. М., 1988. 288 с.
35. Ларичева Т. Н., Раскина И. Г., Силинг М. И. // Катализаторы синтеза полиалкилентерефталатов. Сер. Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. М., 1988. 67 с.
36. Петухов Б. В. Полизифирные волокна. М., 1976. 272 с.
37. Лазров Н. А. // Пласт. массы. 1989. № 11. С. 12.
38. Шibalович В. Г., Белогородская К. В., Каркозов В. Г. // Пласт. массы. 1989. № 11. С. 18.
39. Эльберг А. А., Дорожова О. В., Сингуриндхи А. М., Крюкова Л. И. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 9. С. 2063.
40. Замараев К. И., Жидомиров Г. И. // Сб. докл. V Междунар. симпоз. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Т. I. Новосибирск, 1986. С. 24.
41. Шилов А. Е. // Сб. докл. V Междунар. симпоз. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Т. I. Новосибирск, 1986. С. 186.

42. Казанский В. Б. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 12. С. 1937.
43. Темкин О. Н., Брайловский С. М. // Тез. докл. IV Междунар. симпоз. по гомогенному катализу. Т. 1. Л., 1984. С. 30.
44. Некипелов В. М., Замараев К. И. // Журн. структур. химии. 1983. Т. 24. № 3. С. 133.
45. Нестеров О. В., Некипелов В. М., Чирков Ю. Н., Китайгородский А. Н., Энгелис С. Г. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 5. С. 1238.
46. Силинг М. И., Кузнецов В. В., Носовский Ю. Е., Осинцева С. А., Харрасова А. Н. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 98.
47. Ogata Naoya. Pat. 4778873 USA. 1989.
48. Кожевников И. В. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 9. С. 1417.
49. Yamataga T., Nakatomi S. // J. Catal. 1975. V. 37. № 1. P. 142.
50. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. М., 1989. Гл. 9.
51. Кабанов В. А., Сметанюк В. И. // Сб. докл. V Междунар. симпоз. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986. Т. II. Ч. 1, 2. С. 3.
52. Берлин П. А., Левина М. А., Тигер Р. П., Энгелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 519.
53. Дорохов И. Н., Кафаров Вяч. В. Системный анализ процессов химической технологии. М., 1989. 376 с.
54. Крайцер Т. В., Половец С. Е., Еженкова Л. Л., Иванова Н. В., Полонский Б. С. // Пласт. массы. 1988. № 5. С. 6.
55. Кучеренко Г. К., Мозолева А. П., Макотин А. В., Силинг М. И. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1986. № 6. С. 14.
56. Зубаевов Х. З., Шамаев В. С., Силинг М. И., Мещерякова З. М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1987. № 4. С. 12.
57. Viback M. // J. Polymer Sci. C. 1988. V. 26. № 7. P. 293.
58. Берлин Ал. Ал., Минскер К. С., Прочухан Ю. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1779.
59. Varasavitch I. M., Brash J. L., Hamielec A. E. // Polymer. 1987. V. 28. № 3. P. 489.
60. Кузнецов В. В., Силинг М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 263.
61. Малкин А. Я., Жирков П. В. // Теорет. основы хим. технологий. 1986. Т. 20. № 6. С. 784.
62. Жирков П. В. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1987. 265 с.
63. Ulrich M. H. // Chem. and Engng Technol. 1989. V. 12. № 1. P. 71.
64. Malkin A. Ja., Kulichikhin S. G. // Rheokinetics. FRG. 1991.
65. Griskey R. G., Patel C. A. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 38. № 2. P. 351.
66. Чаповецкий М. И., Лайус Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 979.
67. Мизеровский Л. Н., Кузнецов А. К., Базаров Ю. М., Быков А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1056.
68. Силинг М. И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование. М., 1988. С. 126.
69. Papasrurides C. D., Kambouris E. M. // Polymer. 1986. V. 27. № 9. P. 1433.
70. Голланд А. Э., Матюхина О. С., Силинг М. И., Гурьянова В. В., Прудская Т. Н., Павлов А. В., Малкин А. Я. // Тез. докл. I Всесоюз. симпоз. по макрокинетике и хим. газодинамике. Алма-Ата, 1984. Т. I. Ч. 1. С. 118.
71. Голланд А. Э., Матюхина О. С., Силинг М. И., Гельперин Н. И., Карпенко Л. А., Файдель Г. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 897.
72. Фролов Ю. Г., Богородская М. А., Ким В., Матюхина О. С., Голланд А. Э. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 4. С. 723.
73. Голланд А. Э., Матюхина О. С., Алакаева О. Ф., Прудская Т. Н., Силинг М. И., Гурьянова В. В. // Пласт. массы. 1987. № 7. С. 38.
74. Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Расчеты высокоэффективных полимеризационных процессов. М., 1980. 312 с.
75. Kumar A. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 4. P. 1367.
76. Xie T. Y., Hamielec A. E., Wood P. E., Woods D. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 4. P. 1749.
77. Proc. III Berlin Intern. Workshop on Polymer «Reaction Engineering». Berlin, 1989.
78. Таганов И. Н., Пильявский В. П. // Хим. технология. 1989. № 2. С. 59.
79. Игнатов В. Н., Васнев В. А., Виноградова С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 899.
80. Кучанов С. И., Поволоцкая Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2179.
81. Magalhaes F. D., Costa M. R. N. // Proc. III Berlin Intern. Workshop on Polymer «Reaction Engineering». Berlin, 1989. P. 311.
82. Xie T. V., Hamielec A. E., Wood P. E., Woods D. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 4. P. 1749.
83. Кузнецов В. В., Арцис Е. С., Силинг М. И., Валышкина Л. И., Марычева Т. Ф. // Пласт. массы. 1989. № 9. С. 32.
84. Costa M. R. N., Villermaux J. // Industr. and Engng Chem. Res. 1989. V. 28. № 6. P. 711.
85. Розенфельд А. И., Каневец Г. Е. // Хим. технология. 1987. № 6. С. 56.
86. Mochizuki S., Itoh N. // Chem. Engng Sci. 1978. V. 33. № 10. P. 1401.
87. Брун Е. Б., Кучанов С. И. // Теорет. основы хим. технологии. 1980. Т. 14. № 2. С. 214.

88. *Juba M. R., Hamer J. W.* // Proc. 3rd Intern. Conf. «Chem. Process Contr.», Asilomar, 1986. P. 139.
89. *Gilles E. D.* // Proc. 3rd Intern. Conf. «Chem. Process Contr.». Asilomar, 1986. P. 689, 738.
90. *Gilles E. D.* // Selec. Pap. 10th Trienn World. Congr. Int. Fed. Autom. Contr. «Autom. Contr.», Oxford, 1988. V. 2. P. 239.
91. *Kreitner G., Schuler H.* // Chem.-Ing.-Techn. 1988. B. 60. № 8. S. 613.
92. *Ray H.* // Proc. III Berlin Intern. Workshop on Polymer «Reaction Engineering». Berlin, 1989. P. 105.
93. *Tufano V.* // J. Hazardous Mater. 1988. V. 19. № 3. P. 225.
94. *Софьев А. Э., Трахтенберг А. М.* // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 5. С. 644.
95. *Bachmann R., Felde M.* // Automatisierungstechn. Prax. 1988. B. 30. № 12. S. 581.
96. Искусственный интеллект: применение в химии/Под ред. Пирса Т., Хонна Б. М., 1988. 430 с.
97. Искусственный интеллект: Справочник. Кн. 1/Под ред. Попова Э. В. 464 с.; Кн. 2/Под ред. Поспелова Д. А. 304 с. М., 1990.
98. *Уотермен Д.* Руководство по экспертным системам. М., 1989. 388 с.
99. *Левин Р., Дранг Д., Эдэлсон Б.* Практическое введение в технологию искусственного интеллекта и экспертных систем с иллюстрациями на Бейсике. М., 1991. 239 с.
100. Экспертные системы для персональных компьютеров: методы, средства, реализации. Минск, 1990. 197 с.
101. *Chemometrics and Intel. Lab. Syst.* 1988. V. 5. № 1. P. 8.
102. *Moore R. L., Kramer M. A.* // Proc. 3rd Intern. Conf. «Chem. Process Contr.», Asilomar, 1986. P. 839.
103. *Калмыков А. Н.* // Хим. пром-сть за рубежом. 1989. № 2. С. 48.
104. *Kaelble D. H.* Computer-Aided Design Polymers and Composites. N. Y., 1985.
105. *Nedess C., Plog J.* // Kunststoffe. 1988. B. 78. № 12. S. 1218.
106. *Lodge Ch.* // Plastics World. 1988. V. 46. № 3. P. 55.
107. *Dalle M. D., Kuipers B. J., Edgar T. F.* // Comput. and Chem. Engng. 1988. V. 12. № 9/10. P. 853.
108. *Осуга С.* Обработка знаний. М., 1989. 235 с.
109. Взаимодействие наук как фактор их развития/Под ред. Кочергина А. Н. Новосибирск, 1988. 287 с.
110. Тез. докл. Всесоюз. конф. «Фундаментальные проблемы современной науки о полимерах». Ч. 2. Л., 1990. С. 3.
111. *Кардашев Г. А.* Физические методы интенсификации процессов химической технологии. М., 1990. 208 с.
112. *Пикаев А. К.* Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М., 1987. 448 с.
113. *Иванов В. С.* Радиационная химия полимеров. Л., 1988. 320 с.
114. *Шаповал Г. С., Липатова Т. Э.* Электрохимическое инициирование полимеризации. Киев, 1977. 235 с.
115. *Рэмби Б., Рабек Я.* Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. 675 с.
116. *Быстров Г. А., Гальперин В. М., Титов Б. П.* Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс. Л., 1982. 264 с.
117. *Rübler J.* // Spectrum. 1989. B. 20. № 6. S. 25.
118. *Selvi C., Baboulene M.* // Chem. Technol. and Biotechnol. 1985. V. B35. P. 282.
119. *Matsumura S., Takahashi J.* // Makromolek. Chem. Rapid. Commun. 1986. V. 7. P. 369.
120. *Куниока Масао* // Кагаку то коге. 1988. Т. 62. № 8. С. 761.
121. *Кацарава Р. Д.* // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 9. С. 1549.
122. *Любарева М. Л., Барштейн Р. С.* // Пласт. массы. 1987. № 7. С. 30.
123. Управление, информация, интеллект/Под ред. Берга А. М. М., 1976. 383 с.
124. *Дмитриев В. И.* // Прикладная теория информации. М., 1989. 320 с.
125. *Малкин А. Я., Рендар Б. М.* // Пласт. массы. 1977. № 5. С. 43.
126. *Дубинский М. Б., Лактионов Б. М., Сабсай О. Ю., Мжельский А. И., Фридман М. Л.* // Пласт. массы. 1986. № 3. С. 20.
127. *Дубинский М. Б.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1991.
128. *Brunell D. J., Evans T. L., Shannon T. G., Boden E. P., Stewart K. R., Fontana L. P., Bonauto D. K.* // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1989. V. 30. P. 569.
129. *Stewart K. R.* // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1989. V. 30. P. 575.
130. *Kahana N., Arad-Yellin R., Deche A., Warshawsky A.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1990. V. 28. P. 3303.
131. *Розенберг Б. А., Иржан В. И., Ениколопян Н. С.* Межцепной обмен в полимерах. М., 1975. 238 с.
132. *Тейшев А. Е., Карапян О. М., Андрианова З. С., Черкасов М. В., Аганов О. А., Гурьяннова В. В., Павлов А. В., Малкин А. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 3. С. 578.
133. *Bulai A. Kh., Kluchnikov V. N., Urman Ya. G., Slonim I. Ya., Bolotina L. M., Kozhina V. A., Golder M. M., Kulichikhin S. G., Beghishev V. P., Malkin A. Ya.* // Polymer. 1987. V. 28. P. 1349.

134. Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Луи-нань // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 7. С. 984.
135. Конюхова Е. Б., Годовский Ю. К., Малинский Ю. М., Володина Л. В., Медведева Ф. М., Филина Т. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 642.
136. Cortazar M., Eguiarzabal J., Truin J. J. // Brit. Polymer J. 1989. V. 21. Р. 1989.
137. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 328 с.
138. Виноградов Г. А., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., 1977.
139. Малкин А. Я., Дукор А. А., Участкин В. И., Яковлев Н. Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 910.
140. Малкин А. Я., Кулличихин С. Г., Павлов А. В. // Полиамидные конструкционные материалы. М., 1986. С. 87.
141. Adduci J. M., Kuskoff E. J. // J. Appl. Polymer Sci. 1990. V. 41. P. 129.
142. Otsuki T., Takimoto M. A., Imai Y. // J. Appl. Polymer Sci. 1990. V. 40. P. 1433.
143. Biswas M., Mitra P. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1990. № 2. P. 488.
144. Choi K.-J., Jung J. C., Yi M. N., Lee B. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1990. V. 28. P. 3479.
145. Materie Plastiche et Elastomeri. 1989. № 11. P. 550.
146. Saegusa Y., Kuriki M., Kawai A., Nakamura S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1990. V. 28. P. 3327.
147. Corfield G. C., Wheatley G. W., Parker D. G. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1990. V. 28. P. 2821.
148. Nye S. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1990. V. 28. P. 2633.
149. Balanda P. B., Cummings D., Mohanty D. K. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1990. № 2. P. 671.
150. Bhatnagar A., Robarge M., Bohanty D. K. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1990. № 2. P. 673.
151. Tseng T.-Y., Chi N.-J., Lee Y.-D. // J. Appl. Polymer Sci. 1990. V. 41. P. 1654.
152. Feiring A. E., Wonchoba E. R., Arthur S. D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. 1990. V. 28. P. 2809.
153. Andoh H., Teramoto T. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1990. № 2. P. 677.
154. Friedman M. L., Sevruk V. D. // Advances Polymer Sci. 1990. V. 93. P. 1.
155. Menges G., Berghaus U., Kulwa M., Spenser G. // Kunststoffe. 1989. B. 79. S. 1344.
156. Bristoe B. J., Khan M. B., Richardson S. M. // Polymer. Engng Sci. 1990. V. 30. P. 162, 167.
157. Modern Plastics Intern. 1985. № 8. Р. 42.
158. Кобунси ромбунсу. 1990. Т. 47. С. 331.
159. Lamba M., Yu R.-Z., Lorek S. // Polymer Mat.: Sci. and Engng. V. 58. 3rd Chem. Congr., N. Amer. Toronto — Washington (D. C.), 1988. P. 882.
160. Malkin A. Ya. // Polyamide-based Plastics. Pt. II, 1991. Boca Raton. Florida, USA.
161. Yamashita Y. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1990. № 2. P. 452.
162. Пурасутиккусу. 1990. Т. 41. С. 90.
163. Пурасутиккусу. 1990. Т. 39. С. 45, 50.
164. Курбаналиев М. К., Тагер А. А., Древаль В. Е. // Механика полимеров. 1968. № 2. С. 358.
165. Слонимский Г. А., Коршак В. В., Виноградова С. В., Китайгородский А. И., Аскадский А. А., Салазкин С. И., Белавецева Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 402.
166. Курбаналиев М. К., Дустов И. К., Малкин А. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2291.
167. Malkin A. Ya., Kurbanaliev M. K., Begishev V. P. // Polymer Process Engng. 1983. V. 1. P. 93.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

A. Ya. Malkin, M. I. Siling

**SCIENTIFIC PRINCIPLES OF MODERN AND FUTURE TECHNOLOGY
OF POLYCONDENSATIONAL POLYMERS**

S u m m a r y

Scientific principles of modern and future technology of polycondensational polymers are discussed, the new ideas in this field are critically reviewed. The studies of the physico-chemical bases and mathematical simulation of the synthesis processes, usage of methods of the artificial intellect and of conceptions and methods of other (nonchemical) sciences are assumed to play the important role in the creation of bases of the new generation of polymer technologies. The outlooks of such studies are discussed. The bases of the technology of processing of polycondensational polymers are analysed from the viewpoint of living systems changing their composition and structure in the course of the process. This approach is especially important to regulate the properties of a material by means of preparation of copolymers and mixtures and to develop the technology of the «chemical» formation with combination of the stages of polymer synthesis and preparation of the device of the given shape.