

ХРОНИКА

КАРГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ

23 января 1991 г. на химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова состоялись XXI Каргинские чтения. Их открыл академик В. А. Кабанов. Он охарактеризовал выдающуюся роль В. А. Каргина в развитии науки о полимерах в нашей стране, отметив огромную предсказательную силу его идей, в которой мы все более убеждаемся с годами. Двадцать предыдущих Чтений сыграли существенную роль в консолидации наших ученых в области полимеров и воспитании научной молодежи.

Академик В. А. Кабанов от имени Оргкомитета Каргинских чтений сердечно поздравил присутствовавших на заседании двух новых членов-корреспондентов АН СССР – проф. Ю. Б. Монахова и А. Р. Хохлова, избранных в декабре 1990 г.

Доклад чл.-кор. АН СССР Ю. Б. Монахова (Институт химии БНЦ УрО АН СССР, г. Уфа) был посвящен полимеризации диенов в присутствии лантаноидных катализаторов. Лантаноидные катализаторы проявляют хорошую активность и обеспечивают получение полибутадиена и полиизопрена с высоким содержанием цис-1,4-извеньев (до 98–99%). В каучуках, получаемых с использованием указанных катализаторов, отсутствуют олигомеры и развитленные структуры. Это определило развитие работ по всестороннему выявлению возможностей лантаноидных катализаторов, проводимых в последние годы в ряде стран.

На примере систем $\text{LnHal}_3 \cdot 3\text{L} - \text{AlR}_3$ (где L – электронодонорный лиганд, например трибутилфосфат, сульфоксиды, ТГФ) выявлены основные факторы, влияющие на активность и стереоспецифичность катализаторов, а также на молекулярно-массовые характеристики образующихся полидиенов. Зависимость константы скорости реакции роста (как и активности в целом) от природы лантаноида имеет сложный характер, причем максимум соответствует неодиму. Стереоспецифичность изученных катализаторов при полимеризации бутадиена практически не зависит от состава лантаноидной компоненты (природы лантаноида, галогена, органического лиганда), однако при переходе к изопрену и особенно пипериллеру (т. е. с усложнением структуры полимеризующегося диена) влияние указанных факторов на микроструктуру соответствующих полидиенов возрастает.

Совокупность полученных данных показывает, что в таком сложном и динамичном конгломерате, каковым является активный центр лантаноидного катализатора, его устойчивость, реакционная способность и стереоспецифичность определяются температурными условиями, природой углеводородного растворителя и составом исходных компонентов, образующих каталитическую систему.

Доклад о кинетике и механизме радикальной полимеризации в присутствии инифильтров * был прочитан канд. хим. наук А. В. Олениным, авторами которого кроме докладчика являлись В. Б. Голубев, М. Ю. Заремский, Е. С. Гарина, М. Б. Лачинов и С. И. Кучанов (химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова).

Были сформулированы общие подходы к изучению полимеризации в присутствии инифильтров, рассмотрены все стадии полимеризации с их участием и на основе выявленных общих особенностей полимеризации с участием инифильтров показано, каким важным практическим следствием это приводит.

Типичной системой является система бензилдиитиокарбамат (БДК) – стирол, в которой под действием УФ-света протекает инифильтровная полимеризация. Установлено, что в данной системе полимеризация протекает по механизму реинициирующих цепей: распад низкомолекулярного инифильтра – БДК и макроинифильтра – ПС, полученного в присутствии БДК и содержащего на одном из концов цепи дитиокарбаматную группу, происходит по одинаковому механизму с константой скорости, зависящей, вопреки классическому принципу Флори, от степени полимеризации макроинифильтра, а концентрация растущих цепей совпадает с концентрацией введенного инифильтра. Рост цепей полистирола осуществляется дискретным ступенчатым образом, при этом с момента инициирования или реинициирования полимеризации активными соответственно бензильными или полистирольными радика-

* Наименование «инифильтры» происходит от трех английских сокращений слов: initiator – инициатор, transfer – передатчик, terminator – обрыватель.

лами до момента обрыва на «чужих» малоактивных дитиокарбамильных радикалах присоединяется некоторое количество молекул мономера, зависящее от условий полимеризации. При этом вклад классического бимолекулярного обрыва цепи в реакцию полимеризации несуществен.

Инифтерты дают уникальную возможность – в рамках радикальной полимеризации легко осуществлять на практике молекулярный дизайн полимеров, получать функциональные олигомеры и полимеры с необходимой степенью полимеризации и узким ММР, а также вести управляемый синтез привитых, блок- и градиентных сополимеров. Кроме того, инифтерты позволяют проводить полимеризацию виниловых мономеров до глубоких конверсий без гель-эффекта.

Рассмотрены условия, при которых радикальная полимеризация виниловых мономеров может осуществляться по инифтерному механизму.

Доклад д-ра хим. наук Е. М. Антипова (ИНХС АН СССР им. А. В. Топчиева) был посвящен особенностям мезофазной структуры некоторых линейных полимеров. Речь шла об общих принципах и закономерностях формирования мезоморфных конформационно разупорядоченных структур в различных классах гибко-, полужестко- и жесткоцепных полимеров.

В докладе были изложены основные характеристики таких структур и особенностей фазовых переходов в широком температурном интервале на примере полиорганических сополимеров, поливинилорганосилианов и термотропных жидкокристаллических полимеров.

Была также рассмотрена классификационная схема полимерных конформационно разупорядоченных мезофазных структур, на основе которой оказалось возможным выделить два типа мезоморфных состояний – динамический и статический, каждый из которых подразделяется автором по структурным признакам на серии подвидов.

Для полностью ароматических жесткоцепных сополизифиров впервые удалось наблюдать весь спектр возможных физических состояний высокомолекулярных соединений на единой полимерной системе по схеме «кристалл – конформационно разупорядоченная мезофазная структура – жидкий кристалл – расплав».

Для композиционных полимерных материалов на основе полиэтилена проведен систематический анализ влияния степени дисперсности, природы второго компонента, уровня межкомпонентного взаимодействия, условий термоориентационной вытяжки, реологических особенностей формования композиции, термической предыстории, воздействия ионизирующего излучения и высоких давлений на способность полимера образовывать конформационно разупорядоченную мезофазу, характер перехода и специфику образующейся структуры, в результате которого предложены перспективные технологические схемы переработки композиционных полимерных материалов.

Последний доклад на этих Чтениях был прочитан чл.-кор. АН СССР А. Р. Холовым (физический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова) по конформационным превращениям в полизелектролитных системах.

Построение конформационной теории растворов полизелектролитов – одна из наиболее сложных проблем статистической физики макромолекул. Основные усложнения по сравнению с теорией растворов нейтральных макромолекул состоят в следующем.

1. В полизелектролитных системах присутствуют два типа объемных взаимодействий звеньев: дальнодействующее кулоновское и короткодействующее ван-дер-ваальсово.

2. Для полизелектролитных растворов необходимо учитывать ряд дополнительных параметров, которые отсутствуют для растворов нейтральных макромолекул: концентрацию низкомолекулярной соли, pH раствора и другие параметры.

3. Кулоновские взаимодействия не только вносят вклад в объемные эффекты, но и оказывают влияние на гибкость полимерной цепи (эффект «электростатической перистентной длины»).

4. Электростатические взаимодействия в полимерных системах во многих случаях не могут рассматриваться как слабые, так что линеаризованное приближение Дебая – Хюкеля оказывается неприменимым. Наиболее известное нелинейное явление в полизелектролитных растворах – конденсация противоионов.

5. Наконец, даже если линеаризованные уравнения могут быть использованы (например, для слабо заряженных полизелектролитов), электростатическое экранирование все равно происходит гораздо сложнее, чем в системе точечных зарядов, поскольку заряженные звенья связаны в цепь.

В докладе описан эффект улучшения совместимости полимерных смесей при слабом заряжении одного из компонентов. Этот эффект может быть использован для введения небольшой фракции гибкого полимерного компонента в жидкокристаллическую fazу, сформированную жесткоцепными полимерами. Также представлен ряд экспериментальных подтверждений того, что при введении даже небольшой доли заряженных звеньев совместимость полимерных смесей существенно улучшается.

Другая причина интереса к смесям слабо заряженных полизелектролитов состоит в том, что в таких системах возможно образование так называемой микродоменной структуры, когда области, обогащенные одним из компонентов, чередуются с областями, обогащенными другим компонентом. До сих пор подобные структуры наблюдались только в расплатах и концентрированных растворах блок-сополимеров с взаимно несовместимыми блоками. Теоретический расчет показал, что образование таких периодических структур возможно и в полизелектролитных системах, причем пространственный период структуры может варьироваться в широких пределах в.

зависимости от значений параметров – от десятков до тысяч ангстрем. Экспериментальное обнаружение микродоменных структур в полизелектролитных системах могло бы открыть путь к получению нового типа материалов с совершенной и легко варьируемой микроструктурой.

Еще один пример конформационных изменений в полизелектролитных системах – изменения, происходящие при образовании интерполизелектролитных комплексов. Один из основных вопросов теории таких комплексов в настоящее время следующий: структура комплекса ближе к абсолютно неупорядоченной смеси двух взаимно нерепутанных клубков или же имеет лестничный характер, когда две цепи идут приблизительно параллельно друг другу? Теоретические данные, а также результаты машинных расчетов говорят в пользу первой из перечисленных возможностей, однако окончательный вывод пока еще не может быть сделан.

Козлов П. В.