

ХРОНИКА

УДК 541. 64:003

IV ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

IV Всесоюзная конференция по химии и физикохимии олигомеров состоялась 11–13 сентября 1990 г. в Чегете на базе Кабардино-Балкарского государственного университета (г. Нальчик).

В конференции приняли участие 210 специалистов, представляющие 80 различных организаций из 30 городов страны. Работало три секции. Заслушано и обсуждено 10 пленарных и 120 стендовых докладов, посвященных синтезу традиционных и новых олигомерных соединений, а также химии превращения олигомеров в полимеры и получению на их основе композиционных материалов. Эти проблемы в «союзном масштабе» в последний раз подробно обсуждались на Всесоюзной конференции по олигомерам в Алма-Ате в 1979 г., и теперь, спустя 11 лет, IV конференция подвела итоги состояния исследований, выполненных за эти годы, и дала оценку перспектив их дальнейшего развития.

Доклады, представленные на конференции, показали, что химические методы модификации известных классов олигомеров далеко не исчерпаны, однако работы, которые показали бы возможность синтеза соединений «за пределами» уже известных классов реакционноспособных олигомеров, не было.

Обсуждение докладов подтвердило, что дальнейшее развитие химии олигомеров должно ориентироваться прежде всего на изучение реакций превращения олигомеров в полимеры с регулируемыми характеристиками (молекулярная структура сетки, ММР цепей между узлами сеток, морфология, надмолекулярное строение и т. д.). Особое значение приобретает знание химии превращения олигомеров в реальных технологических процессах. Здесь открываются новые возможности использования композиций из смесей олигомеров и полимер-олигомерных систем. К сожалению работы в этом направлении на конференции были представлены крайне мало.

Работа секции «Синтез новых олигомеров и новые методы синтеза» шла в основном в двух направлениях. Одно затрагивало общие вопросы синтеза олигомеров независимо от их природы, другое касалось особенностей синтеза олигомеров разных классов.

Первому направлению было посвящено два пленарных доклада – С. М. Батурина и А. И. Кузакова (ОИХФ АН СССР). В них развиты подходы к синтезу олигомеров с заданным строением молекулярного уровня структурной организации: тип функциональности, место расположения функциональных групп по цепи, ММ олигомерного блока, ММР, а также РТФ.

Показано, что процессы синтеза олигомеров, кроме основной реакции, сопровождаются целым рядом сопутствующих реакций, которые, как правило, препятствуют получению олигомеров целевой структуры. На примере анализа закономерностей, выявленных при изучении комплекса реакций, протекающих при катионной и анионной олигомеризации циклических эфиров, а также при синтезе олигобутадиенов с концевыми функциональными группами, эпоксидных и фенолформальдегидных олигомеров, были рассмотрены кинетические и термодинамические возможности подавления побочных реакций, приводящих к образованию дефектных молекул. К сожалению, детализация и конкретные разработки этого направления не нашли отражения в стендовых докладах.

Анализ ситуации с отдельными классами олигомеров открыл пленарный доклад А. П. Синеокова (НИИПолимеров, Дзержинск), посвященный состоянию и перспективам развития полифункциональных соединений акрилового ряда. Констатировано, что технология отечественного промышленного производства ОЭА уже не соответствует современным требованиям, докладчик основное внимание уделил

работам по усовершенствованию существующих технологий, а также разработке оригинальных процессов синтеза известных и новых марок ОЭА. В частности, отмечалась возможность использования в качестве катализаторов сульфокатионитов, успешно опробованных при получении пентаэритритовых ОЭА по малоотходным технологиям. Обсуждены также варианты синтезов азот-, фосфор- и серосодержащих ОЭА. Детали этих работ были представлены в стеновых докладах сотрудников того же института В. Я. Киселева, Л. П. Киреева и В. А. Фомина с соавторами.

В пленарном докладе Б. Г. Задонцева (УкрНИИПМ, Донецк) были освещены различные аспекты синтеза, свойств и применения олигоэпоксиакрилатов – сравнительно нового класса полимеризационноспособных олигомеров, характеризующихся наличием концевых (мет-)акрилоил- β -оксиэтиленовых групп. Особый интерес вызвал раздел доклада, в котором анализировались преимущества и ограничения разных методов синтеза, используемых для получения этих соединений: олигомераналогичные превращения, этерификация в массе и растворе, в присутствии катализаторов разных типов и т. д.

Группа докладов касалась особенностей реакций эпоксидных олигомеров. Так, в интересном сообщении Н. И. Коротких с соавторами (Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР) показан способ получения гетероциклических олигомеров, содержащих одновременно эпоксидные и тиированые функции. В докладах М. Х. Беканова и др. (Кабардино-Балкарский государственный университет), Д. Р. Шрафтдиновой и др. (Институт органической и физической химии Казанского филиала АН СССР) и М. Я. Хилько и др. (Иркутский ИОХ СО АН СССР) описаны фосфорсодержащие эпоксисоединения, но если в первых двух работах фосфор вводили в олигомерный блок, то в последнем докладе показана возможность фосфорилирования эпоксидных групп.

Структура и свойства эпоксифенилкарборановых олигомеров, полученных взаимодействием бороксиарomaticских производных карборана с избытком эпихлоргидрина, были представлены в докладе А. И. Калачева и др. (ИНЭОС АН СССР, НПО «Пластмассы»).

Реакция глицидиловых эфиров с двуокисью углерода, приведшая к образованию олигоэфирциклокарбонатов, описана В. Ф. Строгоновым и В. Н. Савченко (УкрНИИПМ). Полученные олигомеры использованы для синтеза уретановых полимеров по безызоционатной технологии.

В. В. Онищенко и др. (УкрНИИПМ) предложили путем взаимодействия эпоксиолигомеров с избытком пропаргилового спирта в присутствии третичного амина получать олигомеры с концевыми этинильными группами – олигоэпоксипаргилаты, которые при полимеризации, активированной ацетилацетонатом никеля, образуют термостойкие полимеры.

В работах, представленных А. В. Олениным, В. Б. Голубевым и др. (МГУ) показано, что использование инициаторов позволяет при проведении полимеризации таких классических мономеров, как стирол и метилметакрилат, получать непредельные олигомеры с регулируемой ММ. Так, фенилазотрифенилметан (инициатор), будучи введенным в зону реакции термоинициированной полимеризации метилметакрилата, распадается и образует, с одной стороны, активные фенильные радикалы, инициирующие рост полиметилметакрилатной цепи, а с другой – трифенилметильные радикалы, принимающие участие в ее обрыве. Подобраны оптимальные температурные и концентрационные режимы, обеспечивающие получение монофункциональных олигомеров метилметакрилата с заданной ММ.

Иной подход к получению олигомеров с функциональными группами (не полимеризацией мономеров, а деструкцией полимеров) был рассмотрен в докладе В. В. Береснева (Казанский химико-технологический институт), посвященном озонолизу диеновых каучуков. Особое внимание докладчик уделил озонолизу полизобутиленов в присутствии бифункциональных протонодоноров, что обеспечивает регулирование целевой функциональности олигоизобутиленов.

К сожалению, это был единственный доклад на конференции по этому важному направлению, хотя работы по получению олигомеров деструкцией полимеров ведутся и в других научных центрах страны.

Группа докладов была посвящена уретанобразующим и уретансодержащим олигомерам.

В двух сообщениях от ИХВС АН УССР обсуждались особенности синтеза олигомеров методами ионной и радикальной соолигомеризации изоцианатов с пенасыщенными соединениями. При радикальной соолигомеризации образующийся олигомер обогащен виниловыми фрагментами, а изоцианат входит в цепь с участием связи N=C. Анионная соолигомеризация приводит к образованию продукта, обогащенного изоцианатными группами, причем практически равновероятна реакция по связям N=C и C=O. Катионное активирование способствует раскрытию связи C=O изоцианата и преимущественному образованию олигомеров с ацетальной структурой.

Новые возможности катализа реакции уретанообразования оловоорганическими соединениями были рассмотрены в докладе Н. В. Птицыной и др. (ИХФ АН СССР). Авторами разработан метод получения оловосодержащих катализаторов, иммобилизованных на полимерном носителе. Их использование позволяет подавлять (исключать) многие побочные реакции, неизбежные в классической схеме катализа уретанообразования низкомолекулярными оловоорганическими соединениями.

Меньше, чем обычно, на конференции были представлены работы, посвященные поликонденсионноспособным олигомерам. Кроме пленарного доклада А. К. Микитаева (Кабардино-Балкарский государственный университет), в котором были суммированы результаты комплексного изучения методов синтеза и свойств олигомеров, содержащих ариленсульфоновые, эфиркетонные, арилатные и другие группы, в стеновой сессии были представлены сообщения П. Г. Баевского с сотр. (Московский авиационно-технологический институт) о синтезе фенолформальдегидных олигомеров, содержащих координационно связанные ионы ферромагнитных металлов; М. А. Аскарова и А. И. Петрова (Институт химии и физики полимеров АН УзССР) об особенностях химических реакций ацетоноформальдегидных олигомеров в электрическом поле, а также Г. И. Мухамедова и др. (Ташкентский институт инженеров ирригации и механизации сельского хозяйства) о перспективах, которые открывает синтез мочевиноформальдегидных олигомеров в полимерной матрице карбоксиметилцеллюлозы.

Отдельный раздел был посвящен олигомерам, предназначенным для получения термостойких материалов. Здесь доминировали два направления. Одно из них – это синтез реакционноспособных олигомеров с полисопряженной ароматической или гетероароматической структурой блока, другое – синтез металлоорганических олигомеров, например олигоорганосилоксанов, способных к дальнейшим химическим превращениям.

Стржневым докладом первого блока сообщений был пленарный доклад Б. И. Западинского (ИХФ АН СССР). В нем был рассмотрен ряд фундаментальных положений, дающих теоретическое обоснование конструирования химической структуры реакционноспособных олигомеров, обеспечивающей высокую термостабильность будущих продуктов полимеризационного отверждения, а также возможность получения олигомеров, совмещающих в своей структуре две и более полимеризационноспособные группы различного типа. В ряде стеновых докладов этой лаборатории были затронуты специфические особенности синтеза подобных олигомеров, в частности полимеризационноспособных олигомидов, карборансодержащих олигокарбонатметакрилатов и олигокарбороанпропаргилатов, растворимых олигофениленсульфидов с реакционноспособными амино-, циано-, маленинимидными, эпоксидными и другими группировками; линейных ароматических олигоэфиров с винильными группами; диаллипимидов ароматических полиядерных тетракарбоновых кислот – и некоторых других.

Из второго направления отметим сообщение С. В. Зилева, Р. Г. Мирского и М. Г. Воронкова (Иркутский ИОХ СО АН СССР) о синтезе кремнийорганических олигомидов. Один вариант синтеза приводит к получению олигомеров с кремнийорганическими концевыми группами, а имидные группы встроены в олигомерный блок, второй – к олигомерам, у которых органические фрагменты в основной цепи, а на концах молекулы имидные группировки.

Важные результаты, свидетельствующие о возможности синтеза неорганических олигомеров, со связью сурьма – азот (олигостибазены), были представлены в докладе О. С. Сироткина и др. (Казанский химико-технологический институт). Интересны свойства олигостибазенов: сами по себе они обладают свойствами антиприренов, а полимеризуясь, могут образовывать негорючие неорганические эластомерные материалы.

Заключил работу секции обстоятельный пленарный доклад С. А. Воронова (Львовский политехнический институт) о гетерофункциональных олигопероксидах. Доклад включал собственно синтетическую часть, в которой были проанализированы закономерности ингибирования полимеризации пероксидных мономеров, обеспечивающей необходимую («олигомерную») ММ продуктов реакции, а также раздел о физико-химических свойствах олигопероксидов – их способность к ассоциации и иммобилизации, следствия бифильности строения, инициирующая активность и т. д.

Доклады, представленные в секции «Химия и технология превращения олигомеров», группировались вокруг трех проблем:

а) роль кинетических и термодинамических факторов в процессах химических реакций компонентов, микрофазового разделения в системе и, как следствие, в формировании надмолекулярной структуры полимеров;

б) влияние структурной организации олигомерных молекул в жидкой фазе на характер реакций отверждения и структуру образующихся полимеров;

в) особенности химических реакций отверждения при разных механизмах инициирования и катализа.

Пленарный доклад В. И. Иржака и Б. А. Розенберга (ОИХФ АН СССР) был посвящен сравнительному анализу кинетики процессов формирования микрогетерогенной структуры сетчатых полимеров, образующихся по механизмам полимеризации и поликонденсации. Основной акцент авторы сделали на доказательстве того, что надмолекулярный уровень структурной организации образующихся полимеров прежде всего определяется соотношением скоростей зарождения и роста полимерных цепей (они в полимеризационных и поликонденсационных процессах существенно разнятся). Именно этот кинетический параметр, по мнению докладчиков, регламентирует формирование соответствующей надмолекулярной структуры.

Иной подход к формированию регулируемой структуры сеток предложен Л. З. Роговиной и др. (ИНЭОС АН СССР, МИТХТ им. М. В. Ломоносова). В докладе рассматривалось два варианта. Один – это сшивание смеси олигомеров с длинными и короткими цепями, приводящее к образованию так называемых бимодальных сеток. Другой – введение растворителя и изменение его качества по ходу протекания химической реакции (вариация соотношения растворитель : осадитель). Однако, как отмечалось в ряде сообщений (И. В. Голиков и др. из ЯПИ, Н. Е. Ращупкина и др. из ОИХФ АН СССР), использование нереакционно-способных сред в процессах отверждения олигомеров имеет принципиальные недостатки. В частности, возникает проблема «заличивания» последствий синерезиса.

Обсуждению третьего блока докладов предшествовал пленарный доклад А. Ф. Маслюка (ИХВС АН УССР), посвященный послойному характеру отверждения олигомеров и композиций на их основе при фотоинициировании химических реакций. В нем в рамках модели фронтального развития процесса фотополимеризации дается обоснование возникновению градиента степени превращения по толщине.

Проблемы радиационно-химического структурирования олигоэфиракрилатов, олигоэпоксиакрилатов, монофункциональных метакрилатов и их смесей с полимерами были предметом обсуждения в докладах И. С. Кочневой и др. (ОИХФ АН СССР), И. М. Баркарова и др. (ОИХФ АН СССР), В. М. Кузнецовой, М. И. Токарь и др. (Харьковский политехнический институт).

Доклады, отобранные Оргкомитетом для обсуждения на секции материалов на основе новых олигомерных систем, так же как и доклады на эту тему, дополнительно напечатанные в материалах конференции, не отразили все многообразие материаловедческих аспектов применения олигомеров, которые дискутируются сейчас в мировой литературе. С большей или меньшей степенью детализации в этих сообщениях олигомеры рассматривались лишь как компоненты композиций, для связывающих волокноармированных пластмасс, электроизоляционных компаундов, анаэробных герметиков, пленкообразующих систем и др. В целом же представленные в докладах эмпирические данные касались исключительно использования олигомеров как модификаторов, улучшающих те или иные свойства известных полимеров в конкретных композициях.

Пронеденные за последние годы работы в области химии олигомерных систем позволили установить важнейшие закономерности реакций получения основных классов олигомеров, которые открывают некоторые новые возможности в решении технических проблем, в частности улучшения промышленных технологий синтеза ряда олигомеров. Однако новых подходов, которые позволили бы выйти за пределы уже известных классов олигомерных соединений, в докладах сформулировано не было. Начаты исследования, позволяющие получать олигомеры с заданными значениями таких параметров структуры, как тип функциональности, ММ, ММР и РГФ, однако новые подходы, заключающиеся в создании олигомеров с заданным содержанием целевых групп разной химической природы, развиваются в недостаточной степени. Дальнейшее развитие химии олигомеров должно ориентироваться на углубленное изучение возможностей молекулярного дизайна в процессах синтеза олигомеров, поиска корреляций между молекулярными параметрами олигомерных систем, их физико-химическими особенностями, технологическими режимами переработки и структурой образующихся полимеров.

Для координации работ по проблемам олигомеров, экспертизы перспективных исследований и определения тематики семинаров, школ и конференций IV Все-союзная конференция обратилась в Научный совет по ВМС АН СССР с предложением организовать секцию по проблемам олигомеров.

Межиковский С. М., Западинский Б. И.