

V КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

© 1995 г. С. М. Межиковский

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косягина, 4

Очередная V Конференция по химии и физикохимии олигомеров, организованная Научным Советом по высокомолекулярным соединениям Российской академии наук, Институтом химической физики РАН (ИХФ РАН), Институтом химической физики в Черноголовке РАН (ИХФЧ РАН) и Институтом технической химии Уральского отделения РАН (ИТХ УрО РАН), состоялась 4 - 6 октября 1994 г. в Черноголовке на базе Ногинского научного центра РАН. В финансировании Конференции приняли также участие Российский фонд фундаментальных исследований и Научно-производственное объединение "Поликом".

В работе Конференции участвовало 190 специалистов, представлявших около 40 научных учреждений 20 городов России и ближнего зарубежья, в том числе Азербайджан, Армению, Казахстан, Латвию, Узбекистан, Украину и Туркменистан. Было заслушано и обсуждено 12 пленарных и 108 стендовых докладов.

На открытии Конференции в выступлениях председателя Оргкомитета Ал.Ал. Берлина, а также Ю.С. Липатова, Ф.И. Дубовицкого и С.Г. Энтелиса отмечалась выдающаяся роль Альфреда Анисимовича Берлина (1912 - 1978) в формировании олигомерной области как самостоятельного направления в науке о полимерах.

В отличие от предыдущей Конференции (Нальчик, 1990 г.), которая была посвящена вопросам синтеза олигомеров, на V Конференции были подведены итоги исследований в области физикохимии олигомерных систем, выполненных в последнее десятилетие. Обсуждалось состояние исследований в следующих направлениях: структура олигомерных систем в жидким состоянии; термодинамика, фазовая организация, морфология и надмолекулярная структура олигомерных смесевых систем; химические и структурные превращения олигомеров при переходе жидкость → твердое тело; физико-химические свойства олигомерных систем; физико-химические аспекты технологий и материаловедения олигомерных систем.

Доклады, представленные на Конференции, показали большие возможности, которые открывает знание физико-химических закономерностей процессов, протекающих в олигомерных сис-

темах, для целенаправленного регулирования структуры и свойств полимерных материалов, получаемых на их основе. Для решения практических задач особое значение приобретает знание параметров молекулярной и надмолекулярной неоднородности олигомеров, фазовой организации исходных олигомерных композиций, кинетики установления в них термодинамического равновесия, механизмов фазового разделения в процессах химического отверждения и других физико-химических особенностей, присущих олигомерным системам, которые и определяют выбор природы и дозировки исходных компонентов, пределы регулирования скоростей химических реакций и как результат возможность оптимизации структуры и свойств конечных полимерных материалов.

Пленарные доклады С.М. Батурина (ИХФЧ РАН) "Молекулярная неоднородность олигомеров и свойства сшитых полимеров" и С.Г. Энтелиса (ИХФ РАН) "Критическая хроматография как метод изучения молекулярной неоднородности олигомеров" были важны прежде всего тем, что промышленные, как и лабораторные синтезы олигомеров, кроме основной реакции всегда сопровождаются целым рядом сопутствующих реакций, которые усложняют процесс получения олигомеров целевой структуры. Реальные олигомерные продукты представляют собой смесь соединений близкого химического строения, но разной ММ, ММР и функциональности. К сожалению, зависимость свойств систем от параметров молекулярной неоднородности, в частности от РТФ исходных олигомеров, до недавнего времени практически не была исследована еще и потому, что не было надежных экспериментальных методов одновременного определения ММР и РТФ. Такая возможность появилась в связи с открытиями критической хроматографии и разработкой методологии ее применения для олигомеров.

В докладе С.М. Батурина были рассмотрены возможные пути проведения реакций, которые позволяют преодолеть дефектность молекул олигомеров по функциональности и получать олигомеры с заданными параметрами ММ, ММР и РТФ. На примере полиуретанов был проведен анализ влияния дефектных молекул на функцию

ММР и деформационно-прочностные характеристики сшитых полимеров.

Это направление применительно к разным классам олигомеров, например к олигоэпихлоргидринам (С.И. Соломко и др., ИХФЧ РАН), эпоксиленолам (Л.Л. Бозаджиева и др., РХТУ им. Д.И. Менделеева), олигоэфирдиолам (А.И. Кузев и др., ИХФЧ РАН) и т.д., было также представлено и на стеновой сессии.

Отдельное заседание было посвящено другому важному направлению – исследованию структуры олигомерных систем в жидким состоянии и влияния последней на процессы отверждения и свойства конечных продуктов. Эффекты влияния структуры жидкости на кинетику химических реакций структурно-регулярных олигомеров, выявленные впервые в работах тридцатилетней давности, сейчас нашло новую интерпретацию и рассматриваются на ином уровне теоретических и экспериментальных исследований.

В докладе С.М. Межиковского (ИХФ РАН) были обобщены результаты экспериментальных исследований кинетики и термодинамики процессов самоорганизации в олигомерных смесевых системах. Автор привел результаты термодинамических расчетов, отражающие характер изменения параметров структуры в разных областях фазовой диаграммы. С использованием разных физических методов (импульсный ЯМР, калориметрия, ИК-спектроскопия, интерферометрия и другие) было экспериментально показано, что равновесие в олигомерах устанавливается постадийно на разных уровнях структурной иерархии – молекулярном, надмолекулярном и фазовом. Выявлены движущие силы самоорганизации на каждой из стадий. В рамках сиботаксической модели жидкости выполнена оценка времен установления термодинамического равновесия в высоковязких олигомерных системах.

Доклад Г.В. Королева и М.П. Березина (ИХФЧ РАН) "Кинетические проявления ассоциативной структуры жидких олигомеров в процессах полимеризации и сополимеризации" был посвящен в основном анализу кинетических констант реакций трехмерной полимеризации акриловых олигомеров, "аномальные" значения которых есть следствие разной степени упорядочения молекул в жидкой фазе – формирования "кинетически выгодных заготовок" или "антизаготовок". Методами ЭПР и ЯМР были определены условия, при которых времена жизни "заготовок" могут быть соизмеримы с временами элементарных актов роста полимерной цепи.

В докладе Ю.С. Липатова и Т.Э. Липатовой (ИХВС АН Украины) были рассмотрены четыре аспекта роли предварительного упорядочения олигомерных молекул в формировании полимеров. На примере синтеза линейных полиуретанов

из олигоэфирдиолов показано влияние конформационного упорядочения молекул на константы скорости реакций групп NCO с группами OH. При трехмерной полимеризации внимание акцентировалось на роли "микрогетерогенности" жидкости. В катализитических реакциях отверждения олигомеров отмечена координирующая роль катализаторов в формировании упорядоченных катализитических комплексов. Была рассмотрена также ориентирующая роль поверхности в перераспределении межмолекулярных связей при формировании полимеров из наполненных олигомерных систем. Значительный интерес слушателей вызвал также приведенный в докладе пример ориентирующего влияния магнитных полей на структуру жидкости и наблюдающееся при этом повышение скорости реакций отверждения олигомеров.

Основные положения, представленные в указанных пленарных докладах, детализировались и развивались в дискуссии при обсуждении многих стеновых сообщений, в которых были приведены данные о влиянии структуры конкретных жидких олигомеров на различные свойства отверженных полимеров. Среди них отметим доклады М.П. Гафурова и др. (ИХФЧ РАН) "Роль молекулярной организации гидроксиолигобутадиенов в реакции уретанообразования", В.В. Рябинина и др. (Ярославский политехнический институт) "Исследование структуры жидкого состояния *n*-фторалкилметакрилатов методами ПМР и ИКС" и "Влияние ассоциативной структуры жидких *n*-фторалкилметакрилатов на их структурно-физические превращения", В.В. Шилова и др. (ИХВС АН Украины) "Структурные особенности олигоуретаномочевин с краун-эфирными фрагментами в основной цепи", В.М. Михальчука и др. (Украинский Научно-исследовательский институт пластических масс – УкрНИИпластмасс) "Структурообразование в эпоксидно-аллиловых полимеролигомерных смесях", А.Г. Чарнецкой и др. (ИХВС АН Украины) "Формирование структуры в сегментированных полиуретанах в присутствии ЖК-полиэфиров", Н.В. Андреева и др. (Чебоксарский государственный университет) "Надмолекулярная структура олигоуретанакрилатов" и др.

С большим интересом был воспринят пленарный доклад А.Е. Чалых (ИФХ РАН) "Диффузия и структура олигомеров и полимеров", который открывал серию сообщений, посвященных макроскопическим свойствам олигомерных систем. Отталкиваясь от обнаруженного докладчиком эффекта, проявляющегося в соизмеримости энергии активации трансляционной подвижности олигомерных молекул с энергией активации поверхности диффузии в адсорбционном слое, который имеет место в определенном температурном интервале, автор пришел к выводу, что в термодинамических расчетах фазового равновесия

необходимо учитывать не только концентрационные равновесия, но и равновесия по "свободному объему". В докладе было показано, что в определенном диапазоне температур происходит изменение механизма диффузионного транспорта по сравнению с механизмами массопереноса, наблюдаемыми в областях вязкого течения и высокоэластичного состояния диффузионных сред. Здесь коэффициенты диффузии перестают зависеть от лобового сечения диффундирующих молекул, энергии активации перестают определяться работой образования "дырок", что имеет место при классической диффузии. Кроме того, длина свободного пробега значительно (в 2 - 4 раза) превышает размер диффузанта, что также не характерно для традиционных моделей диффузии. Объяснение этих "аномалий" сводится к тому, что при определенных условиях происходит сегрегирование микрообластей свободного объема в крупные (превышающие размеры диффундирующих молекул с $M > 500$) образования, названные "мерцающими кластерами". Через них и осуществляется транспорт молекул. Такой вывод потребовал уточнения термодинамических представлений о расплавах и растворах олигомеров. В докладе они рассматриваются как вакансационные среды, и в этом приближении получено, в частности, выражение для свободной энергии "смещения" сегментов макромолекул с микрообластями свободного объема.

Проблемы термодинамики смещения олигомерных компонентов широко обсуждались и в других докладах. Они были в центре внимания участников второго дня работы Конференции. Отметим принципиально новый результат, представленный в докладах С.М. Межиковского, А.В. Котовой и др. (ИХФ РАН). Ими обнаружена инвариантность относительно ВКТР фазовых диаграмм и всех термодинамических параметров для систем олигомер (полимер)-гомологический ряд растворителей. Практическая важность этого ранее не известного явления состоит прежде всего в том, что теперь для построения всех фазовых диаграмм для гомологического ряда растворителей с каким-либо олигомером достаточно знать бинодаль (спинодаль) только для одной пары. Остальные рассчитываются по ВКТР, экспериментальное определение которой не сложно. Выделим также доклад С.К. Данчинова, Ю.Л. Шибанова и Ю.К. Годовского (ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова), в котором была приведена и проанализирована полная фазовая диаграмма смесей олигостирола и олигобутадиена. Оценке совместимости разных компонентов с олигомерами были посвящены стеновые доклады Т.Б. Репиной и др. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), А.П. Грекова и др. и В.В. Шилова и др. (ИХВС АН Украины), Е.Г. Атовмян и Т.И. Федотовой (ИХФЧ РАН),

Л.А. Абдрахмановой и В.Г. Хозина (Казанский инженерно-строительный институт) и др.

Пленарный доклад Л.И. Маневича и Ш.А. Шагиняна (ИХФ РАН) был посвящен рассмотрению теории спинодального распада бинарных смесей олигомеров в условиях протекания химических реакций, а экспериментальные результаты фазообразования по спинодальному и нуклеационному механизмам в реагирующих олигомерных системах, в частности полимодальное распределение фазовых частиц по размерам при отверждении каучук-эпоксидных систем, были представлены в обстоятельный докладе Б.А. Розенберга (ИХФЧ РАН).

В.И. Иржак (ИХФЧ РАН) представил новые расчеты топологической структуры полимеров, формируемой из олигомеров по реакциям полимеризации и поликонденсации. Используя представления о "блоках связей" и значения констант роста, обрыва и циклизации, известные для конкретных систем, докладчик предложил систему уравнений, по которой проанализировал закономерности формирования ММР линейных и циклических фрагментов, образующихся при отверждении олигомеров. В результате удалось выявить корреляции между топологической структурой линейных и соответствующих сетчатых полимеров.

Проблемам отверждения олигомерных систем по разным механизмам были посвящены также пленарные доклады В.В. Иванова (ИХФ РАН) "Закономерности нетепловых фронтальных реакций в применении к высоковязким олигомерным системам" и И.М. Баркалова и Д.П. Кирюхина (ИХФЧ РАН) "Роль молекулярной динамики в процессах радиационного отверждения". В них были обобщены оригинальные и литературные данные о роли агрегатного состояния среды в реакциях вещественного, фото- и радиационного инициирования реакций отверждения олигомеров.

Следует отметить, что фотохимическая проблематика, включая создание оптически прозрачных и оптически активных материалов, была широко представлена на стеновых сессиях, причем кроме докладов, поступивших из организаций, в которых этим направлением занимаются уже традиционно давно, на сей раз было много докладов от организаций, начавших работать в этой области сравнительно недавно. Среди последних отметим доклады Р.З. Александрина ("Полимерклей", Ванадзор, Армения), который был посвящен hv -отверждению эпоксиакрилатов в отсутствие фотоинициаторов; С.А. Чеснокова и др. (Нижегородский государственный университет) о кинетике фотоинициирования ОЭА при послойном синтезе; В.П. Бегишева и др. (ИТХ УрО РАН), в котором показана возможность нарушения послойного характера синтеза при

фотополимеризации эпоксидов; Р.И. Перникис и др. (Латвийский институт химии древесины, Рига) о возможности получения рельефонесущих материалов на основе олигокарбонатакрилатов; В.Р. Дуфлота и др. (Обнинский филиал НИФХИ им. Л.Я. Карпова) о новой технологии изготовления оптических светофокусирующих элементов; А.В. Евсеева и др. (Научно-исследовательский центр по технологическим лазерам РАН, Шатура), в котором обсуждались особенности фотоинициирования отверждения олигомеров лазерным излучением и метод лазерной стереолитографии.

В меньшем объеме, чем на предыдущих олигомерных конференциях, в нынешней программе был представлен раздел "Физико-химические свойства олигомерных систем", тем не менее в материалах докладов можно выделить несколько интересных и важных результатов.

Доклад О.Н. Шмалий и др. (ИФХ РАН) содержал подробные экспериментальные данные о диффузии и вязкости эпоксидных олигомеров, которые обсуждались в упомянутом выше пленарном докладе А.Е. Чалых. В докладе Е.И. Васильченко и др. (ИХФ РАН) было дано описание обнаруженного авторами на примере течения олигобутадиенуретанакрилата температурного гистерезиса вязкости олигомеров. И наконец, в докладе М.В. Беляева и др. (Санкт-Петербургский технологический университет) приведено объяснение сорбционным аномалиям, проявляющимся в экстремальном характере кинетических кривых набухания акриловых и аллиловых сетчатых матриц в олигомерах той же природы.

Физико-химические аспекты олигомерных технологий и олигомерного материаловедения так или иначе затрагивались во многих из цитированных выше докладах, но целенаправленно, применительно к конкретным техническим задачам они были сформулированы и рассмотрены в пленарном докладе Ю.Л. Морозова и Е.В. Хабаровой (Научно-исследовательский институт эластомерных материалов) "Формирование эластомерных сеток из многокомпонентных олиго-

мерных систем" и ряде стендовых докладов из УкрНИИпластмасс (Т.И. Пилиенко и др. "Эпоксидные связующие для пленочных композиционных материалов", Б.Г. Задонцев и др. "Клеевые композиции на основе акриловых олигомеров и полимерно-олигомерных смесей"), из Научно-технического центра "Оргстекло" (Е.Ю. Николаев и др. "Применение акриловых олигомеров для мебельных покрытий"), из ИТХ УрО РАН (М.С. Федосеев и др. "Электроизоляционные лаки на основе полиуретаноксазолдиолов"), из фирмы "Селетон ЛТД" (Е.И. Синдеев "Покрытия из уретанакрилатов для волокнистых световодов"), из Башкирского государственного университета (К.С. Минскер и др. "Бензилиденаминопиренилфенолы – модификаторы лакокрасочных покрытий") и др.

В целом Конференция показала, что знание физико-химических особенностей олигомеров и их смесей с мономерами и полимерами открывает широкие перспективы для оптимизации технологических режимов переработки олигомеров в полимерные материалы и регулирования эксплуатационных свойств последних в широком диапазоне. Вместе с тем возможности физико-химических методов для модификации структуры и свойств материалов, получаемых по олигомерной технологии, далеко не исчерпаны, и работа Конференции позволила выявить наиболее важные направления фундаментальных исследований в этой области.

Материалы Конференции в виде сборника тезисов пленарных и стендовых докладов, а также препринтов некоторых пленарных докладов заинтересованные лица и организации могут приобрести, обратившись с гарантийным письмом к ученному секретарю Оргкомитета М.П. Березину (142432 Московская обл., п/о Черноголовка, ИХФЧ РАН, "Олигомеры – 94").

Принято решение очередную Конференцию по химии и физикохимии олигомеров провести в 1997 г. в Казани.