

## VI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ И ФИЗИКОХИМИИ ОЛИГОМЕРОВ

8–12 сентября 1997 г. в Казани состоялась VI Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. Она проходила под эгидой РАН, Министерства науки РФ, Министерства образования РФ, Академии наук Татарстана и Научного совета по высокомолекулярным соединениям РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Конференция была организована Институтом химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институтом проблем химической физики РАН, Институтом технической химии Уральского отделения РАН, Казанским государственным технологическим университетом (КГТУ) и Казанской государственной архитектурно-строительной академией (КГАСА).

Научная программа конференции была посвящена важнейшим аспектам физикохимии олигомеров: молекулярной и надмолекулярной структуре; химическим и структурным превращениям олигомерных систем; анализу термодинамики и фазовой структуре смесей олигомеров, а также физико-химическим основам материаловедения и технологии получения огне- и термостойких материалов на основе олигомеров.

В адрес Оргкомитета конференции поступило свыше 500 тезисов, из которых 428 были отобраны для публикации и около 200 были включены в научную программу. Среди авторов докладов были ученые из России, Франции, Украины, Израиля, Белоруссии, Польши, Армении, Азербайджана, Узбекистана и других стран. Всего на 6 пленарных заседаниях и 5 стендовых сессиях конференции было заслушано и обсуждено 17 пленарных и более 100 стендовых докладов.

Период работы конференции совпал с двадцатилетним юбилеем олигомерных конференций, первая из которых была организована крупнейшим российским химиком, основоположником олигомерного направления Альфредом Анисимовичем Берлинским (1912–1978 гг.).

Научную программу конференции открыл доклад недавно скончавшегося С.М. Батурина “Кинетика и механизм формирования структуры олигоизоциануратов”, подготовленный в его память сотрудниками лаборатории и представленный Э.Р. Бадамшиной.

Еще одним напоминанием о недавних потерях был доклад многолетнего руководителя КГТУ, крупного ученого-полимерщика, чл.-корр. РАН

П.А. Кирпичникова. Этот доклад, посвященный проблеме самоорганизации в металлокоординированных полиуретанах, сделала его ученица и соавтор И.М. Давлетбаева.

Один из основоположников химии олигомеров С.Г. Энтелис посвятил свой доклад, подготовленный совместно с С.М. Батуриным, А.В. Горшковым, В.В. Евреиновым и Ю.А. Ольховым, чрезвычайно важной проблеме – связи физико-механических свойств сшитых полимеров с молекулярными характеристиками исходных олигомеров. В нем была предпринята попытка проследить возможные количественные корреляции между показателями РТФ олигомеров и прочностными свойствами сеток.

Роль физических сеток в процессах релаксации олигомерных и полимерных систем рассмотрена В.И. Иржаком. Теоретической основой предложенного им подхода является двухуровневая модель, учитывающая наличие двух временных масштабов релаксации: кратковременного, который отвечает установлению равновесия в цепях, составляющих физическую сетку, и долговременного, соответствующего процессу перестройки самой физической сетки. Косвенным подтверждением проявления сильных межмолекулярных взаимодействий в олигомерных системах служат экспериментальные результаты, которые приведены М.П. Березиным и Г.В. Короловым. Ими обнаружено, что на 5–15 К ниже  $T_{\text{пл}}$  скачкообразно происходит термическое расширение вещества при сохранении твердоподобной консистенции. Авторы связывают данный эффект с тем, что по мере повышения температуры в указанной точке происходит “размораживание” степеней свободы для ряда конформаций, ответственных за локальную подвижность молекул, но еще сохраняется физическая сетка, обеспечивающая веществу макроскопическую твердость.

Большой интерес вызвал доклад Ал.Ал. Берлина “Компьютерное моделирование процессов стеклования и плавления”, в котором развиты представления о микроскопических механизмах формирования механических и тепловых свойствах конденсированного состояния. Результаты, приведенные в докладе, показали, что подвижность элементов системы прежде всего определяется геометрическими параметрами структуры, и

решающая роль принадлежит здесь отталкивательной составляющей потенциала.

Различные модели эволюции надмолекулярных структур олигомерных жидкостей к равновесию (активационная, релаксационная, бистабильная) были рассмотрены в докладе А.Э. Аринштейна и С.М. Межиковского. В основе этих моделей лежит предположение, что в процессах релаксации самопроизвольно формируются агрегаты (ассоциаты, сиботаксисы) молекул с разной степенью внутреннего порядка (анизотропии), что предопределяет для каждой из структур существенно разный масштаб характеристических времен релаксации. О самоорганизации различных олигомерных жидкостей на надмолекулярном уровне структуры говорилось и в ряде стендов: самоассоциация молекул в системах олигоацетамидов и карбаматов и корреляция между структурой ассоциатов и динамикой водородных связей (В.Л. Фурье и Л.И. Маклаков); молекулярная ориентация и повышение молекулярной упаковки в полимер-олигомерных системах при электронном облучении (Н.В. Ломоносова); самоорганизация молекул в адсорбционных слоях смесей эпоксидных олигомеров с моноэпоксиэфирями жирных кислот, играющих роль ПАВ, и фиксации этого более высокого уровня порядка при отверждении (В.М. Рудой и В.А. Огарев); поверхностная сегрегация олигопропиленоксида в смесях с полистиролом (И.В. Волков и др.).

Способы регулирования надмолекулярной структуры жидких олигомеров путем вибраакустических воздействий и при введении разбавителей разного термодинамического средства, позволяющие модифицировать структуру и свойства отверженных композиций, подробно проанализированы в докладе В.Г. Хозина и А.Г. Фарахова. На примере эпоксидных систем прослежена корреляция между характером изменения параметров надмолекулярной структуры (число и размер ассоциатов) жидкости и физико-химическими свойствами сетчатых продуктов отверждения.

Новые возможности метода ЯМР для анализа надмолекулярной структуры олигомеров и сетчатых полимеров на их основе были продемонстрированы в докладе Т.П. Кулагиной и И.И. Назаровой на примере изменения времен корреляции мелкомасштабных и крупномасштабных форм молекулярных движений в процессах эволюции систем при синтезе полиуретанов из олигомеров различной природы. Молекулярная подвижность в эпоксидных и аллиловых олигомер-полимерных системах, исследованная методом импульсного ЯМР, рассмотрена в докладе В.Ф. Строганова. Результаты измерений температурных зависимостей ядерной магнитной релаксации в наполненных эпоксидных системах, представленные В.С. Дериновским и др., показали их значительную кинети-

ческую неоднородность и позволили оценить вклад наполнителя в уширение спектра времен корреляции молекулярного движения олигомерных молекул. Совместное использование ЯМР-спектроскопии и ЯМР-релаксометрии для изучения процессов структурирования уретановых и сульфидных олигомеров было продемонстрировано П.П. Сухановым, В.И. Кимельблатом и А.В. Косточко.

В докладе А.Э. Аринштейна, Л.И. Маневича и С.М. Межиковского "Статистика олигомерной цепи в зависимости от ее длины, межзвенной жесткости и температуры" было показано, что конформационная статистика цепей может существенно отличаться от гауссовой. Определены границы существования негауссового распределения звеньев цепи и предложены четкие "структурные" критерии деления гомологических рядов на низкомолекулярные, олигомерные и полимерные вещества.

Естественно, что большое место в тематике конференции занимали доклады, посвященные образованию и свойствам сетчатых полимеров на базе олигомеров.

Новый подход к синтезу полиэтиленоксидных сеток путем радикальной полимеризации макромономеров был представлен в интересном докладе К.С. Казанского и Г.В. Раковой. В данной работе состояние набухших гидрогелей характеризовалось как стандартными термодинамическими методами, так и с помощью разного типа зондов. Предложенный авторами подход с успехом использован для получения гель-иммобилизованных ЖК-дисперсий ДНК, состояние которых весьма чувствительно к процессам, протекающим в гелях.

Структурно-кинетические аспекты трехмерной радикальной сополимеризации олигодиметакрилатов были предметом содержательного доклада В.П. Рошупкина и С.М. Курмаз. Авторы, в частности, рассмотрели влияние реакционной способности олигомеров и длины их олигомерного блока на кинетику сополимеризации, а также взаимосвязь кинетики и термодинамики трехмерной полимеризации с неравновесным состоянием образующихся полимеров. Экспериментальной основой представленного материала послужили данные, полученные с помощью разработанного авторами метода раздельного ИКС-мониторинга кинетики превращения каждого из сомономеров.

Новые данные об особенностях ингибирования трехмерной радикальной полимеризации олигомеров в сильно вязких средах представлены М.П. Березиным. Анализ сложного многоцентрового механизма ингибирования с учетом регенерации и реакций первичных радикалов позво-

лил оценить комбинации констант скорости элементарных стадий процесса.

Варианты нелинейной теории процессов набухания эластомерных сеток в олигомерных жидкостях обсуждались в докладе Е.Я. Денисюка и В.В. Терешатова. Они предложили описывать набухание как совокупность процессов деформирования матрицы и массопереноса в ней диффузанта, определили соответствующие алгоритмы.

Значительное внимание на конференции было уделено проблеме фазообразования в процессах отверждения олигомерных систем. Открывший обсуждение этого направления доклад Б.А. Розенберга касался в основном кинетических аспектов. Он обобщил теоретические и экспериментальные данные о взаимосвязи кинетики отверждения с механизмами фазового разделения и морфологией образующихся полимеров, а также связи кинетики с природой адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз.

Детализации и новым аспектам решения этой проблемы посвящен и ряд стеновых докладов. Так, Г.М. Сигаловым рассмотрена ранняя стадия нуклеации при фазовом разделении полимер-олигомерных систем, происходящем в результате их отверждения с умеренными скоростями химических реакций. Влияние скорости отверждения на механизм фазового разделения обсуждалось Л.М. Богдановой, Э.А. Джавадян и А.Е. Чалых. В частности, показано, что при отверждении диглицидилового эфира дифенилолпропана третичным амином в присутствии диакрилата полиоксипропиленгликоля с малыми скоростями реализуется нуклеационный механизм, с высокими – спинодальный. Решение сложной экспериментальной задачи получения фазовых диаграмм в ходе отверждения предложено Л.М. Богдановой, Н.Ф. Сурковым и др. Термодинамический аспект формирования микронеоднородностей в процессах отверждения полимер-олигомерных систем был затронут Ш.А. Шагиняном и С.М. Межиковским, которые дали решение уравнения диффузии в аналитическом виде и провели анализ его кинетических, релаксационных и структурных аспектов.

Три пленарных доклада были посвящены проблеме создания термо- и огнестойких полимеров путем формования олигомеров.

Современные методы получения реакционноспособных олигоорганосилоксанов систематизированы в докладе Б.Г. Завина. Особое внимание было уделено полимеризационным методам, позволяющим получать олигомеры с контролируемым составом и узким РТФ. В обстоятельном докладе Б.И. Западинского и Б.Г. Задонцева "Экологически безопасный твердофазный метод синтеза олигогетероариленов для термостойких композитов" обобщен многолетний опыт автомо-

ров по разработке новых процессов получения высокопрочных термостойких материалов на основе олигоимидов, исключающих использование летучих органических растворителей. Доклад Н.А. Халтуринского с соавторами содержал анализ современных методов снижения горючести полимерных материалов. Основное внимание было уделено использованию реакционноспособных антиприренов многофункционального действия, которые позволяют получать материалы пониженной горючести, выполняя в них не только свою основную функцию, но и играя роль ПАВ, вспенивающих агентов и отвердителей.

Стендовая сессия по этому направлению развивала указанные подходы (сообщения В.Т. Шашковой, М.Ю. Яблоковой, И.С. Решетникова, Л.Н. Машляковского и др.), а также другие аспекты деструкции и стабилизации термостойких материалов на основе олигомеров (Ю.С. Клячин, В.С. Осипчик, Э.Т. Крутко, М.С. Федосеев и др.).

Материаловедение и технология олигомерных систем были представлены двумя пленарными докладами и отдельной стеновой сессией.

В докладе Ю.Л. Морозова "Псевдофорполимеры в химии и технологии олигомеров" на примере трехкомпонентной системы олигодиол-диол-диизоцианат рассмотрены преимущества и недостатки возможных вариантов уретанобразующих композиций для жидкого формования: одностадийной, форполимерной и псевдофорполимерной. Показано, что последняя (смесь реакционноспособных олигомеров и мономеров с одинаковыми функциональными группами) позволяет в широких пределах направленно изменять технологические свойства композиций, а также физико-механические и эксплуатационные свойства полимерных материалов и изделий, образующихся при их отверждении.

Доклад Л.А. Абдрахмановой касался физико-химических и технологических проблем создания градиентных композитов на основе фурановых и эпоксидных олигомеров. В нем были сформулированы условия приготовления и отверждения полимер-олигомерных систем, при которых образуются взаимопроникающие сетки с изменяющейся по толщине структурой.

Технологические особенности применения олигомерных систем для получения различных типов материалов с улучшенными свойствами (клей, резины, модифицированная древесина, оптические линзы, пленки, антифрикционные смазки, крупногабаритные конструкции и т.д.) были предметом обсуждения в стеновых докладах Л.В. Косточки, С.А. Чеснокова, А.Е. Анохина, Ю.А. Сангалова, В.И. Будникова, В.С. Осипчика, В.И. Строганова, В.И. Редькина и Е.М. Готлиб с соавторами.

В целом доклады, представленные на конференции, и их обсуждение показали перспективность регулирования свойств материалов и изделий на основе олигомеров за счет целенаправленной вариации молекулярной, надмолекулярной и фазовой структуры олигомеров и их смесей как в процессах приготовления исходных композиций, так и при отверждении олигомеров. В ряде докладов были изложены новые подходы к решению основополагающих проблем физикохимии олигомеров и установлены фундаментальные закономерности превращения олигомерных систем, в частности, касающиеся эволюции надмолекулярных структур олигомерных жидкостей, роли физических сеток и пространственной самоорганизации олигомерных систем в процессах отверждения, корреляции между скоростью отверждения и

механизмами фазового разделения на разных стадиях процессов полимеризации и поликонденсации и др.

Участники конференции отметили большую плодотворную работу регионального оргкомитета и прежде всего коллектива КГАСА, сумевшего прекрасно организовать проведение научной и культурной программ.

Следующую VII Международную конференцию по химии и физикохимии олигомеров предполагается организовать в 2000 году на базе Института технической химии Уральского отделения РАН в Перми.

*С.М. Межиковский*

---

Сдано в набор 24.03.98 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 22.0

Тираж 338 экз.

Подписано к печати 29.05.98 г.

Усл. кр.-отт. 7.6 тыс.

—

Уч.-изд. л. 22.0

Зак. 3915

Формат бумаги 60×88<sup>1</sup>/<sub>8</sub>

Бум. л. 11.0