

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2004, том 46, № 4, с. 565–568

ПОЛИМЕРЫ В ИНЭОС РАН

(К 50-летию Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова РАН)

Институт элементоорганических соединений РАН, носящий имя академика А.Н. Несмейнова, был создан по его инициативе в 1954 г. и уже давно по праву заслужил себе репутацию одного из крупнейших и известнейших мировых научных центров в области металло-, кремний-, бор-, фтор-, фосфорорганических веществ и высокомолекулярных соединений. Ниже будут кратко рассмотрены основные достижения ИНЭОС в области полимеров. Исследования развиваются по двум основным направлениям – химия и физика органических и элементоорганических макромолекул, характеризуясь гармоничным сочетанием фундаментальной теории, лабораторного эксперимента и практического приложения полученных результатов.

В ИНЭОС впервые разработан ряд основополагающих теоретических подходов и концепций, касающихся различных сторон современной химии высокомолекулярных соединений (академик В.В. Коршак). Обнаружено, что в поликонденсации большую роль играют обменные реакции, создающие вместе с основной реакцией подвижную систему синтетических и деструктивных реакций, обозначаемую как “поликонденсационное равновесие”.

Открыт ряд принципиально новых методов синтеза высокомолекулярных соединений, в том числе радикальная (полирекомбинация), ион-радикальная поликонденсация. Широкое распространение получили каталитические методы синтеза конденсационных полимеров. Значительное внимание обращено на изучение механизма и закономерностей образования таких полимеров.

Всестороннее изучение акцепторно-катализической полиэтерификации показало, что процесс описывается двумя конкурирующими механизмами – нуклеофильным и общим основным катализом. Сформулированы основные законы формирования сополимеров неравновесной сополиконденсацией, открывшие эффективные возможности направленного макромолекулярного дизайна полимерных систем.

В ИНЭОС РАН разработаны и подробно исследованы разные классы конденсационных полимеров, в ряду которых сложные полиэфиры, и прежде всего их ароматические представители – полиарилаты, полиамиды, полифенилены, полиефиркетоны и полиефирсульфоны, полиимиды, поли(бенз)азолы, полинафтоилен-бис-бензимидазолы, полихиноксалины и другие. В их ряду выделяются кардовые полимеры (В.В. Коршак, С.В. Виноградова с сотр.). Простые и сложные полиэфиры, полиамиды, полиимиды, поли-1,3,4-оксадиазолы и т.д., содержащие различные кардовые группы (например, фталидные и флуореновые), характеризуются сочетанием повышенной теплостойкости с прекрасной растворимостью в органических растворителях. Созданы научные основы синтеза тепло- и термостойких полимеров реакцией поликликотримеризации мономеров с кратными связями $C\equiv C$ и $C\equiv N$. Разработан своеобразный метод синтеза термореактивных полифениленов тримеризационной поликликлоконденсацией кеталей, ди- и монаацетила-ароматических соединений.

Среди полимеров, впервые полученных в ИНЭОС, следует также отметить карбин

(В.В. Коршак, А.М. Сладков, Ю.П. Кудрявцев) – продукт окислительной дегидрополиконденсации ацетилена. Карбин представляет ранее не известную аллотропную форму углерода, по своим физическим свойствам отличающуюся от графита и алмаза. Эти исследования были признаны открытием и послужили основой для правильной интерпретации ряда проблем химии и физики углерода.

На стыке металлоорганической, элементоорганической и макромолекулярной химии фактически оформилось новое научное направление, связанное с исследованием синтеза и свойств металлоорганических и элементоорганических полимеров, многие из которых (производные металлоценов, карборанов, металlosилоксанов и другие) впервые получены в Институте. Интенсивные исследования в области элементоорганических полимеров привели к синтезу высокомолекулярных соединений, содержащих порядка 50 элементов таблицы Д.И. Менделеева. Наибольшее развитие получила химия кремнийорганических полимеров (академик К.А. Андрианов, А.А. Жданов). Получен ряд новых кремнийорганических полимеров с функциональными группами в органическом обрамлении цепи. Несомненный интерес представляют исследования высокотеплостойких лестничных полиорганосилесквиоксанов. Степень упорядоченности структуры последних оказывает заметное влияние на термические характеристики этих полимеров.

Большое внимание в Институте уделяется исследованиям, связанным с синтезом и изучением свойств полиэлементооргансилоксанов. Детально исследованы различные методы образования металlosилоксановой связи – гетерофункциональная или гидролитическая поликонденсация, реакция обменного разложения. Освоено промышленное производство полиалюмофенилсилоксана, используемого в теплостойких лаках, эмалях и других материалах.

Большой научный и практический интерес представляют разработанные в Институте полимеры с карборановыми фрагментами, клеи и другие материалы из которых работоспособны при температурах выше 500°C.

Широкое распространение получили также полимеризационные методы синтеза высокомолекулярных соединений, в частности, полимери-

зация лактамов с раскрытием цикла, в том числе на многоцентровых инициаторах.

Реакции в цепях полимеров интенсивно развиваются на примере ряда полимеров, в том числе полифосфазенов. Разработан метод синтеза высокомолекулярных, линейных, гидролитически устойчивых полифтораллоксифосфазенов, представляющих практический интерес для материалов, применяемых в сердечно-сосудистой хирургии.

Исследования зависимости свойств полимеров от их строения привели к созданию расчетных схем и компьютерных программ, позволяющих по химическому строению элементарного звена полимера рассчитывать самые различные характеристики полимеров и решать обратную задачу определения химической структуры полимера с заданными свойствами.

В ИНЭОС интенсивно исследуются теории микрофазового расслоения в блок- и статистических сополимерах, ассоциирующих полимерах, стабилизации и флокуляции коллоидных частиц полимерами, поведения полимерных растворов в сверхкритических средах, компактизации полиэлектролитов (академик А.Р. Хохлов с сотр.). Построена теория коллапса одиночных линейных макромолекул в растворах солей при явном учете перераспределения противоионов в объеме молекулы и окружающем растворителе.

Опыт, накопленный в ИНЭОС в области структурно-физических исследований, успешно применяется для изучения структурообразования и формирования желаемого комплекса механических свойств искусственных пищевых продуктов. В частности, созданы физико-химические основы методов формования искусственной зернистой икры, круп (академик А.Н. Несмеянов, Г.Л. Слонимский с сотр.).

Предложен новый эффективный метод расщепления рацематов – лигандообменная хроматография на диссимметрических полимерных сорбентах. На основе блок-сополимеров разработаны новые наноструктурированные металлополимерные композиты с перспективными катализитическими свойствами.

Значительное развитие получили также работы по исследованию биополимеров. Детально изучены взаимодействие биополимеров между собой, со средой и с другими биогенными соеди-



Члены Ученого совета ИНЭОС АН СССР перед старым зданием института (1962 г.) (Б. Калужская, д. 31). Слева направо: И.В. Обреимов, К.А. Андрианов, А.П. Супрун, Е.С. Кронгауз, М.Е. Вольпин, Н.Э. Гельман, С.В. Рогожин, Г.С. Колесников, Л.И. Захаркин, В.Н. Сеткина, Д.Н. Курсанов, А.Е. Борисов, М.И. Кабачник, К.Н. Анисимов, Р.Х. Фрейдлина, А.Н. Несмиянов, В.В. Коршак, Г.Л. Слонимский.

нениями, распределение их в водных средах. Установлено, что при фазовом превращении среды существенно облегчается и ускоряется ряд процессов: полимеризация ненасыщенных мономеров, поликонденсация, "сшивание" полимеров, образование гелей за счет ассоциативных связей, растворение жесткоцепных, но хорошо гидратирующихся полимеров и т. п. Показано, что в большинстве термодинамически выгодных процессов фазовое превращение среды может играть существенную роль. Например, при полимеризации обеспечивается значительное повышение молекулярной массы полимера, а в случае сшитых структур – получение материалов с необычным комплексом свойств.

Уникальное сочетание в ИНЭОС фундаментальных исследований в области химии и физики высокомолекулярных соединений в значительной мере содействовало успешному развитию нового направления – научных основ создания антифрикционных наполненных полимерных систем (АСП-материалов). Проведенное исследование влияния химического строения термостойких полимеров на их термофрикционные свойства на

примере синтезированных в ИНЭОС полигетероариленов позволило установить связь между коэффициентом трения, износостойкостью и температурой размягчения. С увеличением термостойкости гетероциклов и уменьшением гибкости цепи возрастают температурные границы стабильного коэффициента трения и повышается износостойкость материалов. Эти результаты создали научную основу для получения материалов с заданным комплексом свойств. Совместно с рядом организаций разработаны оригинальные конструкции различных узлов трения на основе АСП-материалов. Пленки, волокна, фильтрующие материалы типа тканей Петрянова, пресс-материалы и т.п., изготовленные из полигетероариленов, синтезированных в ИНЭОС, отличаются уникальными эксплуатационными характеристиками.

При изучении характеристик карбина особенно ценной оказалась его тромборезистентность, что открыло возможность создания волокна **Витлан**, содержащего карбиновые фрагменты, для использования его в медицине в качестве биоло-

гически совместимых протезов кровеносных сосудов.

Применение различных полифункциональных активаторов полимеризации ϵ -капролактама позволило синтезировать полимеры, отличающиеся необычайно высокой ударной прочностью (Капролит). Ряд материалов получен на основе модифицированных фенолформальдегидных полимеров. Выпускаются в промышленном масштабе резолы на основе фенолфталеинсодержащих сополимеров (Смола ФФ-40).

Совместно с ВЭИ и ВИАМ разработаны технологии производства различных кремнийорганических мономеров и полимерных материалов. Примером практического применения разработанных в ИНЭОС новых материалов являются антиадгезионные кремнийорганические покрытия для смазки форм при выпечке хлеба. Внедрен в практику полимер Этилан, эффективно улучшающий механические свойства кремнийорганических резин. На основе новых блок-сополимеров совместно с рядом организаций созданы электроизоляционные материалы, покрытия, газоселек-

тивные мембранны и т.д. Внедрен в практику полиэфирисилоксануретановый блок-сополимер, применимый в насосах, перекачивающих абразивные и агрессивные жидкости.

Исследователями, работающими в ИНЭОС в области полимеров, опубликовано свыше 3000 научных статей, получено более 700 авторских свидетельств СССР, порядка 300 патентов РФ и зарубежных стран. Сотрудники Института – авторы большого числа российских и международных грантов (РФФИ, INTAS, МНТЦ, CRDF, Корегпикс и ряда других). Учеными Института написаны и изданы многочисленные монографии по высокомолекулярным соединениям и смежным областям науки, которые, безусловно, способствовали развитию перечисленных научных направлений и обучению молодых кадров.

В этом номере помещен ряд обзоров и экспериментальных статей сотрудников ИНЭОС РАН, являющихся на протяжении многих лет членами редакции и активными авторами журнала “Высокомолекулярные соединения”.