

УДК 541.64

БУДУЩЕЕ ПОЛИМЕРНОЙ НАУКИ*

Г. Мелвилл

Прошло почти 20 лет с тех пор, как по инициативе Комиссии по макромолекулярной химии ЮПАК, в Льеже собрался первый симпозиум (1947 г.). На этом собрании небольшая группа энтузиастов четко сформулировала мысль о том, что наука о полимерах должна сыграть жизненно важную роль в чистой и прикладной химии, и что необходимо создать официальную организацию, чтобы придать международный характер некоторым проблемам, которые возникнут даже в таких основных вопросах, как номенклатура полимеров и стандартизация методов исследований полимерных материалов. Конечно, многое было сделано уже до этого собрания. Пластические материалы многих видов были использованы в промышленности сравнительно в широких масштабах, производственные процессы были основаны на хорошо обоснованных научных принципах. Были также группы ученых — теоретиков, которые первыми начали исследования фундаментальных проблем. Эта деятельность яростно критиковалась, а идеи были неохотно приняты теми, кто с трудом представлял себе макромолекулу как нечто реально существующее.

Многое произошло за эти 20 лет, осуществилось кое-что из предсказанного, появилось что-то и совершенно незаданное. Много надежд возлагается и на будущее, хотя некоторые из них могут оказаться и сверхоптимистичными в том смысле, что потребитель зачастую ожидает свершения чудес. Поэтому в этом докладе, посвященном открытию симпозиума, следует попытаться подвести итог тому, что было сделано, для того чтобы яснее увидеть, какие фундаментальные проблемы должны еще быть разрешены и на чем должны быть сконцентрированы дальнейшие усилия. Следует рассмотреть три аспекта этой проблемы: синтез макромолекул, характеристика макромолекул, как таковых, и изучение свойств вещества, состоящего из макромолекул. Эти проблемы, конечно, в большой степени взаимосвязаны, особенно, если требования к свойствам материала точно определены, и проблема должна быть решена путем синтеза нужных соединений.

Синтез

В науке не часто можно сказать, что проблема фактически полностью решена, но что касается радикальной полимеризации в гомогенной, гетерогенной и в двухфазных системах, таких как эмульсии, механизм полимеризации с участием одного, двух и даже трех компонентов изучен количественно. Несмотря на такое положение дел, предстоит еще многое сделать в открытии новых систем и создании систем с регулируемым инициированием.

* Доклад на Международном Симпозиуме по макромолекулярной химии в Праге, 1965 г., перев. с англ.

Иногда проблема может стать противоположной. Полнота сведений о полимеризации такова, что из нее можно почерпнуть сведения о химии реакции инициирования, включающей промежуточные переходные продукты. Более того, может возникнуть необходимость в присоединении определенных концевых групп, таких как OH, COOH и галоид, и тогда необходимо полное понимание химии инициирования роста цепи и его обрыва, т. е. тогда требуется точный контроль.

Эти исследования сделали возможным проведение синтеза в очень широком интервале температур, и теперь можно определить, как влияет температура на структуру полимера.

Столь же быстро был достигнут прогресс и в области катионной полимеризации, хотя на внедрение катионных катализаторов потребовалось много времени, например, в производстве бутилкаучука и полизобутилена.

Уже на первых этапах изучения механизмов было найдено, что вполне возможно специально ориентировать мономер при проведении полимеризации. Попытки применения оптически активных инициаторов полностью провалились, и мы должны были ждать появления систем Циглера — Натта, не имея в то время ни малейшего представления о том, что стереоспецифическая полимеризация явится наиболее важным следствием этой работы. Точно так же никто не мог предвидеть, что алкилметаллические катализаторы будут оказывать такое влияние на структуру полидиенов, хотя опять таки необходимо сказать, что проведенная ранее работа по синтезу эластомеров показала возможность получения разнообразных продуктов из одного и того же мономера. Этим было ясно показано, что какая-то ориентация мономера действительно может быть достигнута. Однако следует отметить, что в то время еще не было точных методов определения структуры, и вследствие этого прогресс был приостановлен. Поистине за очень короткий срок в этой области была совершена настоящая революция, особенно, если принять во внимание трудности обращения с особо чувствительными веществами. Стереоспецифичность контролируется полностью эмпирически. Была сделана попытка осуществить такой контроль, и при наличии некоторого опыта выбор инициатора уже не был случайным. Другим результатом этой работы явилось открытие того факта, что неполимеризовавшиеся до того времени мономеры, например α -олефины, и даже β -олефины и другие, могут быть причислены к соединениям, способным полимеризоваться. По этому же механизму могут легко получаться статистические сополимеры, хотя, конечно, отношения активностей в этом случае отличаются от отношения активностей в радикально инициированных системах.

Концепция блок-сополимеров также обсуждалась в литературе задолго до того времени, когда были разработаны методы их получения. Так называемые «живые» полимеры — полихлоропрен и полиметакрилат сделали возможной попытку синтеза блок-сополимеров еще в 1938 г., но реальный подход к решению этой проблемы стал возможен только тогда, когда сумели ввести в полимер определенные концевые группы и использовать очень трудный метод инициирования в проточной системе, позволяющий полностью удалять из одной среды и переносить в другую полимерные радикалы. Однако только живые полимеры с системой ионных пар по Шварцу привели к полному разрешению этой проблемы, хотя и не для всех мономеров, и позволили контролировать структуру с такой точностью, какая была невозможна при применении других трудоемких методов. Разочаровывает здесь то, что до сих пор такие блок-сополимеры не проявили каких-либо специфических свойств, что оправдало бы более интенсивное исследование.

Большое внимание было уделено также получению разветвленных сополимеров бесконечно разнообразных типов. Принципы синтеза здесь уже определены, а контроль длины и частоты разветвлений может проводиться с достаточной точностью. Но и в этом случае продукты не проявляют интересных свойств, которые можно было ожидать от молекулярных структур, не имеющих себе подобных среди природных полимеров любого типа. Обычно наблюдается резкое изменение свойств как блок-, так и разветвленных сополимеров, например, состоящих из гидрофобных и гидрофильных компонентов, когда состав сополимера несколько изменяется около критической точки. Возможно, это и является реальной причиной отсутствия какого-либо практического применения их. Аналогичное положение наблюдается и в случае полимеров, которые впоследствии претерпевают химические изменения, особенно в результате соответствующих реакций.

Другие новые структуры, такие как молекулы в форме звезды, т. е. макромолекулы с центром и отходящими от него ветвями, теперь могут быть относительно легко синтезированы по сравнению с очень трудоемкими и не поддающимися контролю методами прошлых лет. До сих пор такие полимеры не проявили каких-либо выдающихся свойств, возможно, просто потому, что поведение гибкой цепи атомов, присоединенной к одному какому-то концу, не очень отличается от поведения отдельных цепей.

Одним словом, каждый раз, чтобы синтезировать какую-то возможную структуру, надо было провести огромное количество опытов. Даже теперь взаимосвязь между структурой и свойствами установлена не настолько хорошо, чтобы определить и, следовательно, синтезировать структуру, которая действительно обладала бы особо ценными свойствами.

Другим способом изменения свойств является структурирование полимеров. Этот способ был применен ранее для вулканизации каучука, но даже и здесь только в последние несколько лет достигнуто настоящее понимание химии вулканизации. В этом случае эмпирическое развитие было столь интенсивным, что человек, получающий каучук, мог достичь желаемого результата, практически не имея представления о химии процесса. Структурирование взаимодействием с дивинильными соединениями было достаточно хорошо исследовано, но оно не нашло применения главным образом из-за трудности контроля свойств конечного продукта. Более хорошо контролируемое структурирование насыщенных сложных полиэфиров сополимеризацией со стиролом представляет собой пример успешного использования поперечных связей.

Структурирование за счет образования поперечных связей снова привлекло внимание после синтеза полимеров, содержащих COOH группы («иономеры»); соседние цепи связываются по этим группам ионами двухвалентных металлов. До этого с помощью $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ в каучук вводили COOH группы, при этом никакого влияния на эластомерные свойства они не оказывали. Это делали с целью получения эффективного, но не постоянного структурирования. Преимущество в этом случае заключается в том, что содержание и расположение полярных групп может легко контролироваться в процессе сополимеризации и что связывающий ион металла можно изменять в зависимости от обстоятельств. Удивительно, что эта идея не была развита в области каучука, где тоже может быть достигнут точный контроль. Самовосстанавливающиеся поперечные связи должны быть особенно ценными в полимерах, подверженных повторяющимся механическим воздействиям, особенно, если есть опасность деструкции макромолекул, приводящей к постепенному ухудшению механических свойств полимера.

Процесс поликонденсации, с точки зрения формального рассмотрения механизма, не требовал такого внимания. Принципы проще, и если надо получить продукты с высоким молекулярным весом, то следует соблюдать два условия: высокую чистоту мономеров и отсутствие побочных реакций. Так как большая длительность протекания реакций потребовала промышленного оформления в виде периодического процесса, то неудивительно, что энергичные попытки сократить время реакции закончились успешно и привели к открытию межфазной поликонденсации. Взаимодействие образующихся при поликонденсации олигомеров различного строения с динозицианатами, открыло путь к блок-сополимерам с вполне определенной структурой, но переэтерификация в процессе термической обработки может легко превратить продукт в статистический сополимер и, таким образом, нарушить все планы.

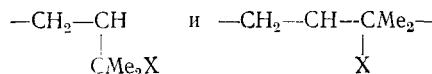
Действительно, трудные проблемы синтеза еще остались нерешенными. Точность, с которой природа синтезирует полимер и то, как некоторые из этих молекул могут принимать самые сложные, но воспроизводимые геометрические конфигурации, должны, очевидно, послужить стимулом для дальнейших работ. Химик, занимающийся синтезом полимеров, может использовать все большее число мономеров, и, следовательно, перспективы получения структур с совсем новыми свойствами также огромны. Начало этой фазы исследования становится очевидным, и лестничные полимеры служат тому примером. При образовании полимеров создаются такие большие стерические препятствия вращению вокруг ординарной связи, что молекула вынуждена образовывать спираль, повернутую вправо или влево, и оставаться в такой конфигурации. Налажен более точный контроль структур блок-сополимеров. Синтезированы полимеры, которые практически являются монодисперсными. Все это — еще относительно несовершенные методы, которые при дальнейшем усовершенствовании могут возвестить приход столь необходимой новой эры в области синтеза.

Характеристики макромолекулы

Средне-числовой и средне-весовой молекулярные веса представляют собой отправные характеристики макромолекулы. Механизация осмометрии и усовершенствование приборов для измерения светорассеяния сделали эти методы обычными. При наличии намного улучшенного разрешения электронных микроскопов стало возможным прямое наблюдение отдельных молекул, но только для полимеров в стеклообразном состоянии при комнатной температуре, таких как полистирол и поливинилацетат. Этот метод может позволить установить распределение по молекулярным весам, но он применим для полимеров с очень высокими молекулярными весами (сотни тысяч). Определение распределения молекулярных весов представляет еще большие трудности. Хотя некоторые методы и дают прекрасные результаты для некоторых полимеров, единого, годного для всех метода, не существует. Необходимы надежные автоматизированные методы, позволяющие непосредственно получать кривые распределения. Анализ концевых групп сильно облегчается возможностью применения метода меченых атомов (при условии знания механизма процесса инициирования). Обнаружение и оценка разветвления являются нелегким делом; если нет в том необходимости, то лучше избежать образования разветвленных макромолекул, создав такие условия, при которых образуются преимущественно линейные полимеры.

Наиболее неотложной задачей теперь является разработка точных методов определения внутреннего строения и структуры макромолекул, например голова к голове, голова к хвосту, стереоспецифичности всех

видов и возможных осложнений, которые могут возникать при использовании в качестве мономеров диенов. Сочетание изучения поведения полимеров в растворах и рентгеновского исследования полимеров дает хорошую информацию, но нужно дополнить его и другими методами. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР), особенно если разрешение приборов может быть еще улучшено, является очень многообещающим. Например, при полимеризации винилциклогексана, он может помочь различить структуры голова к голове и голова к хвосту. ЯМР может быть также применен для определения перегруппировок, если они происходят во время полимеризации. Например, при полимеризации $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CMe}_2\text{X}$ полимер состоит из равных частей структур —



Разработка методов определения внутренней структуры является самым настоятельным требованием химиков-полимерщиков, поскольку все внимание направлено на разработку методов, не слишком трудоемких для практического применения. Метод ИК спектроскопии, долгое время применявшаяся в случае диенов для определения *цис*- и *транс*-структур, не обладает желаемой точностью. Кроме определения осмотического давления и светорассеяния, другие методы изучения физических свойств растворов разработаны пока явно недостаточно.

Чтобы получить основные данные о таких свойствах, как вязкость, двойное лучепреломление в потоке, необходимы хорошо охарактеризованные полимеры. К сожалению, большая часть была проделана без точного определения аутентичности исследуемых образцов. Это, в свою очередь, затрудняет применение таких методов для характеристики вновь полученных полимеров. Например, хотя и предполагается, что вязкость раствора для данного средне-числового молекулярного веса будет зависеть от того, будет ли молекула разветвленной или прямой, удовлетворительные корреляции еще только начинают устанавливаться. Это, конечно, вызвано отсутствием сведений о полидисперсности, которая так легко может влиять на результаты. Силы, вложенные в такие исследования, вряд ли оправдываются полученными результатами. С другой стороны, для разветвленных полимеров анализ концевых групп является исключительно трудным просто потому, что так трудно присоединить количественно к каждому разветвлению специфические концевые группы.

Свойства

В настоящее время накоплен достаточный опыт, чтобы, имея какую-то структуру, можно было сказать, является ли данный полимер аморфным твердым веществом, твердым веществом, способным к кристаллизации, или эластомером. Вероятно, даже можно предсказать температуру плавления и, может быть, точки перехода. Предположения эти, однако, основаны на знании того, как будут себя вести в сравнимых условиях сходные структуры: они не основываются на точном знании путей, по которым может идти упаковка молекул, сил взаимодействия между параллельными цепями и внутреннего движения самих цепей. Типичным примером удивительного результата служит сополимер этилена и пропилена, являющийся каучуком, в то время как гомополимеры представляют собой кристаллические твердые вещества. Эти вопросы достаточно хорошо поняты качественно, и, если нужно изменить свойства полимера в желаемом направлении, то это может быть сделано в определенных пределах. Но опять-таки это приближение основано на сведениях, по-

лученных в результате изучения полимерного ряда, например точки плавления полиамидов были выведены из данных по дикарбоновым кислотам и диаминам. Прочность на разрыв и модуль эластичности также нельзя предсказать даже на основании точного знания молекулярной структуры. Здесь качественным показателем может служить то, что хорошая когезия должна была бы вызвать увеличение разрывной прочности. Но для волокна лимитирующими являются и многие другие свойства, например удлинение при разрыве и устойчивость к многократным изгибам, что не всегда совместимо с высокой прочностью на разрыв.

Даже теперь мы не можем предусмотреть, какая молекулярная структура соответствует определенной цели. Следует заметить, что металлург не может *ab initio* предугадать, какой сплав подойдет для определенной цели, несмотря на громадные теоретические предпосылки, сделанные на основе знания физики металлов. Чтобы понять эти явления важно обладать хорошим способом измерения степени внутреннего движения полимерных молекул в твердом состоянии. Для достаточно полярных полимеров методы измерения диэлектрической постоянной при подходящей частоте, температуре и давлении позволяют оценить энергетические барьеры такого движения.

Сопротивление удару, одно из многих свойств, интересующих инженера, не так просто выразить, как функцию структуры. Никто не мог предсказать, что поликарбонаты будут в этом отношении из ряда вон выходящими материалами. Сомнительно, чтобы кто-либо взялся предугадать, что полистирол, модифицированный эластомерами, мог дать материал, обладающий высоким сопротивлением удару. Подобным же образом, мало изучена деструкция полимеров, подвергаемых механическому напряжению, хотя в области вулканизованных эластомеров с наполнителем или без него, значение этой проблемы для прочности автомобильных шин послужило стимулом для большого количества исследований, а энергетика и механика распространения трещин гораздо полнее изучены, чем для любого другого полимера.

Поведение изделий из полимеров при эксплуатации зависит не только от механических свойств исходного полимера, но и от условий его переработки. Пластикация каучука представляет собой механо-химический процесс, вызывающий расщепление молекул на радикалы в атмосфере, содержащей кислород. Механическая деструкция смеси разнородных макромолекул, в отсутствие кислорода, может привести к возникновению блок-сополимеров, если получившиеся таким образом радикалы рекомбинируются. На механическую деструкцию эластомеров особенно сильно влияет кислород. Окислительная деструкция ускоряется механическим воздействием, и, таким образом, эта разновидность механического разрушения материала в своей основе является механо-химическим процессом. Это еще более заметно, если атакующим агентом является озон. Более эффективный контроль этого процесса имеет большое практическое значение. Вместо эффективного сопротивления такой деструкции необходимо использовать метод присоединения небольших молекул антиоксидантов, разработка которого не доведена до конца. Однако сравнительно большая подвижность небольших молекул может оказаться достаточной, чтобы они в нужный момент находились в месте атаки.

Другим мало понятым свойством является гистерезис. Конечно, он является свойством, зависящим от химического состава, как это наглядно видно на примере высокого гистерезиса бутилкаучука и низкой его величины для *цис*-полибутадиена. Но гистерезис может быть изменен в случае поливинилхлорида просто путем подбора подходящего пластификатора или введением в каучуки мягчителей, то есть окружение макро-

молекул может оказывать сильное влияние на механические свойства всей системы. Мы еще не знаем никаких теоретических основ, чтобы понять эти явления. Полимер обладает запасом энергии, но не обязательно она немедленно освобождается обратимо. Необходимо разработать методы определения того, при каком процессе накапливается энергия и как она рассеивается через совсем короткие промежутки времени, например за 10^{-3} сек. Это превращение проливает слабый свет на отношение между гистерезисом и коэффициентом трения шины, находящейся в контакте с поверхностью дороги.

Сопротивление истиранию имеет большое значение не только для автомобильных шин, но и в строительстве и в других областях применения полимеров как конструкционных материалов. Оно имеет значение и для искусственных волокон. Это должно быть связано с механической работой по удалению осколков макромолекул или с деструкцией полимеров до такой степени, что механические свойства ухудшаются очень быстро. Сопротивление истиранию является либо внутренним свойством полимера, например поливинилхлорида, либо может быть ему придано, например путем введения подходящих типов сажи в различные эластомеры. Однако этот факт был установлен эмпирически, и не имеет под собой научных основ, хотя поливинилхлорид применяется в широких масштабах.

Все это только некоторые случайные наблюдения относительно полного отсутствия у нас фундаментальных знаний не только в вопросах взаимосвязи между механическими свойствами и химическим составом, но и в отношении основных физических причин проявления этих особых механических явлений. Если бы можно было установить такие связи, можно было бы надеяться на более правильное понимание отношения между основными физическими свойствами и химическим строением и, следовательно, на возможность более правильного выбора пути получения полимера.

Ионо- и электронообменные полимеры также имеют большое значение. Что касается ионообменных полимеров, то их применение гарантировано и увеличивается в силу их селективности. Исследование ионообменных мембран происходит гораздо медленнее. Кроме того, в биологических процессах господствуют мембранны, которые должны выполнять очень специфические функции. Многим должно показаться, что для большого числа промышленных процессов разделения они неэкономичны, а для научных целей еще не найдено уникального применения их. Ионообменные полимеры в виде волокон также представляют большой интерес благодаря зависимости их линейных размеров от pH среды, в которую они погружены. Они могут образовать элемент химико-механической системы, в которой можно энергию химической реакции превратить непосредственно в механическую работу. Они также не оправдали возложенных на них надежд или, может быть, им не было найдено дальнейшего интересного применения. Вероятно, они станут предметом интенсивного изучения с точки зрения электрохимии поверхности раздела. Таким образом, разнообразие возникающих проблем велико и, в случае необходимости они могут быть разработаны. Ионообменные полимеры еще не нашли достаточного применения и перед нами открывается широкое поле деятельности в этой области.

Затронутые здесь проблемы представляют собой только часть всех разнообразных проблем. Они выделены главным образом для того, чтобы показать пробелы в наших знаниях во многих областях. Иногда может показаться, что полимерная наука достигла плато своей активности, но это не надолго. Может быть, всесторонний, всеобъемлющий обзор, сделанный на этой конференции, укажет направления дальнейших интенсивных исследований.