

## ПАМЯТИ ПРОФЕССОРА ВАЛЕРИЯ НИКОЛАЕВИЧА КУЛЕЗНЁВА

Эта статья – дань памяти выдающемуся ученому и педагогу, профессору Валерию Николаевичу Кулезнёву, который ушел из жизни летом 2016 года.

Я был близко знаком с этим человеком более 50 лет – с тех пор, как пришел к нему студентом 4-го курса в научный студенческий кружок в 1966 году. Под его руководством я защитил дипломную работу, потом – кандидатскую диссертацию. В последующие годы мы всегда были вместе – обсуждали различные вопросы, спорили, иногда ругались и ссорились, ездили на конференции, встречались семьями, общались неформально как близкие люди. Как один из его учеников, считаю своим долгом почтить светлую память Валерия Николаевича, проследив вкратце основные вехи его жизни в науке.

Валерий Николаевич родился 13 апреля 1933 года в городе Нижний Тагил Свердловской области, в 1950 году поступил и в 1955 году с отличием окончил факультет технологии резины МИТХТ им. М.В. Ломоносова. Руководителем его дипломной работы был известный ученый, сотрудник кафедры профессор Д.М. Сандомирский. В 1955 году В.Н. Кулезнёв поступил в аспирантуру при кафедре химии и физики полимеров, где работал под руководством основателя и заведующего кафедрой профессора Б.А. Догадкина. Кандидатская диссертация была посвящена исследованию структуры и свойств гетерогенных смесей каучуков, содержащих сополимерные добавки.



*В.Н. Кулезнёв*

Очень важно напомнить, как в то время международное научное сообщество оценивало перспективы развития гетерофазных полимерных систем. К середине 1950-х годов многие ученые перестали интересоваться этими материалами, поскольку большинство полимеров не растворялись друг в друге, образовывали при смешении коллоидные или более грубые дисперсии и характеризовались низким уровнем упруго-прочностных свойств в сравнении с исходными компонентами. Считалось, что вследствие взаимной нерастворимости и термодинамической неравновесности фазовая структура смесей полимеров должна быть неустойчивой во времени, приводить к сегрегации (разделению) фаз и, как следствие, низким механическим свойствам. Следует отметить, что формально подобные оценки были вполне обоснованными и подтверждались результатами многочисленных экспериментальных (Слонимский, Струминский и др.) и теоретических (Добри, Флори, Хаггинс, Скотт и др.) работ. Я хорошо помню, что в 1960–70 годы многие известные отечественные ученые посмеивались над В.Н. Кулезнёвым (чаще за глаза), выражая недоумение, как можно всерьез заниматься такой «ерундой». Таким образом, полимерные материалы на основе смесей полимеров были почти единодушно признаны неперспективными.

В этой связи нужно отдать должное научной прозорливости Б.А. Догадкина и одновременно посочувствовать молодому аспиранту, получившему столь «провальную», как тогда считалось, тему работы. Основная идея исследований состояла в попытке усиления адгезии между фазами путем введения в смесь двух несовместимых полимеров родственных привитых сополимеров. Последние получали по механизму механосинтеза смешением натурального (НК) и бутадиенстирольного (БСК) каучуков на вальцах в отсутствие кислорода. Впервые было показано, что привитые сополимеры НК-БСК (их называли интерполимерами или межполимерами), нанесенные в виде клеевой прослойки на поверхность образцов этих полимеров, на несколько десятичных порядков увеличивают адгезионную прочность на границе раздела фаз двух каучуков, в том числе, в режиме многократных деформаций. Кроме того, вулканизаты смеси указанных полимеров показали многократное увеличение числа циклов до разрушения по сравнению с резинами из индивидуальных каучуков. Аспирант блестяще справился с труднейшей задачей; результаты этой пионерской работы были опубликованы в его первой научной статье (Коллоидный журнал, 1958, т. 20, № 1, с. 43–51). Это была первая демонстрация эффекта взаимоусиления в гетерофазной смеси по сравнению с гомофазными системами. По существу, была открыта дорога к получению широчайшей гаммы новых материалов путем сочетания (смешения) существующих многокомпонентных полимеров. Важно отметить, что в настоящее время введение сополимеров в гетерогенные смеси соответствующих гомополимеров стало одним из основных способов расширения сырьевой базы полимерных материалов и радикального улучшения свойств смесей полимеров.

Исследование структуры и свойств гетерогенных смесей полимеров, начатое В.Н. Кулезнёвым в аспирантуре, стало делом всей его жизни, которому он никогда не изменял. После блестящей защиты кандидатской диссертации в 1959 году В.Н. Кулезнёв был избран по конкурсу на должность ассистента в Уральском государ-

ственном университете (г. Свердловск), где в течение двух лет работал на кафедре, руководимой знаменитым физико-химиком профессором Анной Александровной Тагер. Здесь В.Н. Кулезнёвым были начаты работы по исследованию взаимодействия макромолекул несовместимых полимеров в общих растворителях. В результате была обнаружена повышенная ассоциация родственных макромолекул и сформулировано правило, согласно которому каждый из полимеров смеси может рассматриваться как плохой растворитель по отношению к другому. Это следовало из опытов по измерению вязкости и светорассеяния растворов полимерных смесей. Позднее эти результаты легли в основу одного из главных научных направлений автора.

Вернувшись в МИТХТ в 1961 году, Валерий Николаевич продолжил работу на кафедре Б.А. Догадкина сначала в должности старшего научного сотрудника, а затем доцента, создал группу физики полимеров, что позволило существенно расширить диапазон научных исследований в области полимерных смесей. Были продолжены работы по изучению молекулярной ассоциации в растворах (1962 г., совместно с Андреевой В.М.). Установлено, что большое избыточное рассеяние света по сравнению с аддитивными значениями в однофазном растворе смеси полимеров связано с повышенной степенью ассоциации макромолекул каждого полимера в смеси. Ассоциация увеличивалась с повышением концентрации раствора вплоть до момента возникновения поверхности раздела между ассоциатом и окружающей средой, когда ассоциат становится частицей новой фазы, т.е., когда происходит разделение фаз. Следует упомянуть работу по изучению влияния различных добавок на процессы фазового разделения в растворах смесей полимеров (1962 г., совместно с Игошевой К.М.). Было показано, что из 23 исследованных жидких добавок, введенных в бензолные растворы смеси полистирол (ПС) – полиметилметакрилат (ПММА), одна часть приводила к переходу расслаивающегося раствора в однофазный, тогда как другая часть инициировала фазовое разделение изначально гомогенных систем. Различное действие добавок объяснили разным их влиянием на степень ассоциации полимеров в растворе. Более фундаментальные результаты исследования эффектов избыточной ассоциации методом светорассеяния были опубликованы в 1964 году (совместно с Крохиной Л.С., Лякиным Ю.И. и Догадкиным Б.А.). При добавлении полимера Б в раствор полимера А второй вириальный коэффициент полимера А снижался практически до нуля, указывая на то, что действие полимера Б было подобно действию нерастворителя. В этой работе был впервые использован оригинальный метод «полимера-невидимки», когда в толуольном растворе смеси полистирол (ПС)–полиизобутилен (ПИБ) растворитель и ПИБ имели одинаковые показатели преломления, поэтому свет рассеивался только макромолекулами ПС, что позволяло избавиться от помех, связанных с рассеянием другого компонента.

В 1964–65 гг. В.Н. Кулезнёв проходил научную стажировку в Торонтском университете (Канада) под руководством профессора Джима Гиллета, известного в мире специалиста в области полимерной фотохимии и биодеструктурируемых полимеров.

В 1965–68 гг. совместно с Клыковой В.Д. и др. были опубликованы результаты обширного исследования эффектов взаимоусиления в вулканизатах смесей бутадиенового (СКД) и бутадиеннитрильного (СКН-18) каучуков, в те времена считавшихся «совершенно несовместимыми» и, следовательно, ни на что не пригодными. Были подтверждены выводы, полученные в кандидатской диссертации В.Н. Кулезнёва, в соответствии с которыми усталостные свойства вулканизатов смесей СКД–СКН-18 многократно превосходят свойства индивидуальных полимеров. По результатам этих исследований был впервые сформулирован тезис о том, что микронеоднородная структура несовместимых смесей полимеров не является принципиальным недостатком и позволяет получать полимерные материалы с улучшенными качествами, а выигрыш в свойствах микронеоднородных смесей полимеров возникает не вопреки их микронеоднородности, а благодаря ей.

В 1967–71 гг. была опубликована серия статей (совместно с Крохиной Л.С. и др.), в которых была впервые сформулирована фундаментальная идея «сегментальной растворимости» в переходных слоях, внесшая принципиальный вклад в понимание закономерностей формирования границ раздела, фазовой морфологии и свойств гетерогенных полимерных систем. В ее основе лежали следующие три экспериментальных явления, обнаруженные в этих работах. Во-первых, очень низкое межфазное натяжение на границе раздела альтернативных полимерных фаз, благоприятствующее взаимодиффузии разнородных макромолекул в зонах их контакта. Во-вторых, резкое увеличение растворимости полимеров в области молекулярных масс ниже 10000 (значительная часть карбоцепных олигомеров растворимы друг в друге). В-третьих, низкая молекулярная масса кинетического сегмента, колеблющаяся от 280 у ПЭ до 1300 у ПММА. Эти факты позволили высказать идею о том, что несмотря на отсутствие взаимной растворимости больших макромолекул, их сегменты, контактирующие на границе раздела фаз, могут «растворяться» друг в друге с образованием переходного межфазного слоя (или слоя сегментальной растворимости). Толщина сформировавшегося переходного слоя, зависящая от величины межфазного натяжения, в существенной мере определяет величину межфазной адгезии и конечные физико-механические свойства композиции. Адекватность идеи формирования переходных сегментальных слоев была подтверждена тем, что она была положена в основу появившихся позже современных теорий Гелфанда, Тагами, Запса, Рое, Каммера, Ву и др.

В 1968 году В.Н. Кулезнёв предложил аспиранту Л.Б. Кандырину тему диссертационной работы по реологии смесей полимеров, которая в последующем вылилась в серию важнейших исследований в этой области. Было изучено влияние напряжения сдвига при течении растворов полимеров на их фазовое состояние и параллельно с работой Зилберберга и Куна установлено, что с ростом напряжения сдвига растет концентрация раствора, при которой однофазная система смеси переходит в двухфазную. Концентрация расслаивания повышалась, стремясь к пределу, сверх которого напряжение сдвига уже не влияло на фазовый переход, а происходило лишь диспергирование капель дисперсной фазы в потоке. При проведении этих работ впервые было обнаружено резкое падение вязкости системы в момент ее распада на отдельные фазы (Коллоидный журнал, 1969, т. 31, № 2, с. 245–249).

В последующие годы критические явления в области расслаивания смесей полимеров были изучены более предметно и продемонстрированы в многочисленных публикациях (при участии Кандырина Л.Б., Клыкковой В.Д., Крохиной Л.С. и др). Результатом этой серии работ явилось получение Диплома об Открытии, номер регистрации № 374 от 20.01.92: Кулезнёв В.Н., Липатов Ю.С., Кандырин Л.Б., Лебедев Е.В. «Свойство жидких смесей полимеров в области расслаивания». Резкое снижение вязкости смесей полимеров наблюдалось в области метастабильного состояния системы (интервал между бинодалью и спинодалью на фазовой диаграмме), когда формировались стабильные во времени микроэмульсии дисперсной фазы с размером капель порядка 50–150 нм (для растворов). При этом максимальное падение вязкости в 2–10 раз соответствовало области, примыкающей к бинодали, где фиксировали образование максимального количества микрокапель эмульсии в единице объема смеси. Ближе к спинодали отмечалось укрупнение капель и возвращение вязкости к прежним более высоким значениям. Аномальные эффекты снижения вязкости были зафиксированы и для гетерогенных смесей в отсутствие растворителя.

В том же 1968 году я, как и Л.Б. Кандырин (мы учились в одной студенческой группе и одновременно поступили в аспирантуру к В.Н. Кулезнёву) получил свою тему диссертации «Изучение структуры и свойств трехкомпонентных смесей полимеров». Планировалось исследование структуры и физико-механических характеристик трехфазных полимерных систем как в растворах, так и в отсутствие растворителей. В.Н. Кулезнёв уже в те годы понимал, что использование смесей полимеров не ограничится бинарными системами, а будут востребованы материалы, сочетающие в себе свойства многих компонентов, что может существенно расширить как полимерную материальную базу, так и комплекс свойств таких систем. Помню, что одно из его предположений, которое он много раз высказывал в беседах, состояло в том, что увеличение числа полимерных компонентов в смеси должно привести к повышению их взаимной растворимости. Это предположение не оправдалось в случае смесей в отсутствие растворителя. Этот факт можно объяснить тем, что в результате смешения фазы компонентов контактируют только вдоль поверхностей раздела. Диспергирование полимеров на молекулярном уровне, когда ожидаемый эффект мог бы в принципе реализоваться, в данном случае не представляется возможным. Напротив, в растворах тройных смесей этот эффект был уверенно зафиксирован при анализе тройных диаграмм фазового состояния, построенных по точкам помутнения.

Были исследованы основные физико-механические свойства тройных гетерогенных смесей на основе эластомеров и термопластов в отсутствие растворителей с использованием математического метода планирования эксперимента на симплексе (так называемые планы Шеффе) и полиномов 4-го порядка. Полученные результаты, рассчитанные с помощью ЭВМ, выражали в виде зависимостей свойство–состав в плоскости треугольников состава Гиббса (Коллоидный журнал, 1972, т. 34, № 6, с. 884–888). Это было первое систематическое исследование свойств многокомпонентных полимерных систем. Анализ полученных результатов привел к формулированию оригинального «Принципа парной аддитивности», впервые позволявшего прогнозировать физико-механические свойства тройных систем на основе свойств соответствующих бинарных композиций (Коллоидный журнал, 1971, т. 33, № 3, с. 390–395). Этот способ прогнозирования оказался достаточно адекватным: погрешность в среднем не превышала 10%, а для неразрушающих свойств была намного меньше.

В 1973 году В.Н. Кулезнёв блестяще защитил докторскую диссертацию на тему «Структура и свойства смесей полимеров», основу которой составляли упомянутые выше работы. В последующие годы его идеи получили дальнейшее развитие. В соавторстве с Крохиной Л.С. была опубликована работа «Структурообразование в растворах смесей полимеров» (Высокомолек. соед., 1972, т. А15, № 4, с. 906–916), в которой была установлена связь между концентрацией перекрывания клубков и концентрацией расслаивания полимеров в растворе. В статье «Исследование реологических свойств двухфазных смесей полимеров с различной гибкостью макромолекул» (Коллоидный журнал, 1975, т. 37, № 2, с. 273–279) было показано, что для полимеров с узким ММР как для индивидуальных полимеров с примерно одинаковой гибкостью цепи (полиизопрен и полибутadiен (ПБ)), так и для их смесей характерно отсутствие явления аномалии вязкости, тогда как для смесей ПБ–ПС с различной гибкостью цепей этот эффект присутствует. За период 1977–79 гг. были опубликованы работы по определе-



нию избыточной свободной энергии по результатам измерений свободного объема в гетерофазных смесях полимеров методом аннигиляции позитронов, позволившие установить пониженную плотность переходного межфазного слоя, обусловленную низким межмолекулярным взаимодействием на границе раздела, и ряд других.

Совместно с Мирошниковым Ю.П. были поставлены новые работы по изучению механизмов смешения полимеров. Было установлено, что зависимость размера частиц дисперсной фазы в модельных смесях ПМ-МА-ПС, полученных в камере внутреннего смесителя фирмы Брабендер, в зависимости от соотношения вязкостей фаз (СВФ) выражается кривой с минимумом в области СВФ $\approx$ 1 (Коллоидный журнал, 1976, т. 38, № 2, с. 249–254). Оказалось, что эти результаты сопоставимы с модельными опытами по самопроизвольному распаду жидких полимерных нитей (жидких цилиндров), помещенных в несмешивающуюся среду другого жидкого полимера. В соответствии с рэлеевским механизмом распада статических жидких цилиндров и теорией Томотики зависимость размера образовавшихся капель дисперсной фазы от ССФ также выражалась кривой с минимумом при СВФ $\approx$ 1 (Коллоидный журнал, 1979, т. 41, № 6, с. 112–119; 1979, т. 41, № 6, с. 120–128). На основании этих результатов был сделан вывод о том, что при получении композиций в смесителях образование частиц в результате самопроизвольного распада жидких анизометричных капель дисперсной фазы должно быть существенным фактором наряду с чисто механическим их разрушением под действием сдвиговых сил.

В 1978 году В.Н. Кулезнёв принял предложение ректора МИТХТ профессора С.С. Кипарисова возглавить кафедру технологии переработки пластмасс, где он и проработал практически все последующие годы. Здесь, наряду с традиционными работами кафедры в области технологии переработки пластических масс, продолжались исследования гетерогенных полимерных систем. В соавторстве с Власовым С.В. вышла первая публикация, посвященная получению шероховатых (бумагоподобных) пленок при вытяжке гетерофазных смесей полимеров (Пластические массы, 1981, № 8, с. 52–55). Шероховатая поверхность пленок формировалась при условии, что вязкость частиц дисперсной фазы в условиях вытяжки была выше вязкости матрицы. Для нескольких пар полимеров была проанализирована зависимость размера частиц от соотношения вязкости фаз (СВФ), выражавшаяся однотипными кривыми с минимумом при СВФ $\approx$ 1, позволявшая прогнозировать степень шероховатости пленок. Вслед за этой работой вышла серия публикаций в отечественных и зарубежных изданиях, направленных на развитие этого важнейшего направления. В частности, был обнаружен эффект значительного увеличения предельной степени вытяжки смеси при введении в твердую матрицу эластичного наполнителя, представлявшего собой селективно пластифицированный ПС.

В соавторстве с Кандыриным Л.Б. и Щеуловой Л.К. была опубликована работа «Реологические свойства высококонцентрированных полифракционных дисперсий с частицами неправильной формы» (Коллоидный журнал, 1983, т. 45, № 4, с. 657–664; *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1989, v. 28, p. 267–286; *Adv. Polym. Sci.*, 1991, № 3, p. 105–145. Springer, Berlin). В этом исследовании на основе аналогии структуры высококонцентрированных суспензий и молекулярных жидкостей («плотная упаковка», «незанятый объем») получено уравнение вязкости полифракционных систем, где, как и в уравнении Дулиттла, единственным параметром, определяющим вязкость, является свободный объем системы. Под «свободным объемом» понималась разность между предельно плотной упаковкой и реальной объемной долей твердых частиц в суспензии. Предложенное уравнение хорошо описывало зависимость вязкость–концентрация полифракционных суспензий. Концепция «свободного объема», которую можно также трактовать как (свободный) объем матрицы, не занятый частицами другой фазы, была с успехом использована и в работах других авторов.

Большой практический и научный интерес представляет предложенный в соавторстве с Виноградовой Э.С. и Симоновым-Емельяновым И.Д. способ переработки природных смол (Сб. «Применение композиционных материалов в машиностроении». Гомель, 1988, с. 104). Дело в том, что до 90% добываемого природного янтаря не годится для производства изделий из-за малого размера частиц и наличия инородных включений. Авторами был разработан оригинальный способ литьевого прессования заготовок и готовых изделий из порошка янтаря с микродобавками специальных стабилизаторов и пластификаторов, не ухудшавшими ювелирных свойств отливок.

Следует упомянуть также работы В.Н. Кулезнёва по утилизации вторичных полимеров. В соавторстве с Ушаковой О.Б. и др. проведено систематическое исследование свойств вторичных полимеров и смесей на их основе. Сделан вывод о том, что в основе эффективной утилизации полимеров лежит правильный подход к составлению смесей. Так, повышенное содержание кислородсодержащих групп во вторичных полимерах облегчает их химическую модификацию и процессы смешения. Полученные при смешении в расплавах интерполимеры могут служить эффективными компатибилизаторами для смесей вторичных полимеров.

Научное наследие В.Н. Кулезнёва столь велико, что здесь удалось упомянуть лишь незначительную часть из более чем 350 публикаций. Не рассматривались также заявки на изобретения и патенты (их более 80), статьи в энциклопедиях и справочниках. Большинство работ было выполнено при участии учеников и сотрудников, среди которых 8 докторов наук, более 50 кандидатов наук.

В.Н. Кулезнёв является автором и соавтором 13 учебников и монографий, среди которых наибольшую популярность получили следующие издания:

- Гуль В.Е., Кулезнёв В.Н. Структура и механические свойства полимеров. Изд. 4-е перераб. и доп. М.: Высшая школа – Лабиринт, 1994.
- Кулезнёв В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
- Кулезнёв В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
- Основы технологии переработки пластмасс (Под ред. Кулезнёва В.Н. и Гусева В.К.). Изд. 2-е перераб. и доп. М.: Химия, 2003.
- Кулезнёв В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Изд-во НОТ, 2013.

Валерий Николаевич был простым в общении с людьми, был душой любых компаний и посиделок. Практически всегда оказывался в роли тамады, сыпал анекдотами и байками, умел вызвать у гостей смех и создать хорошее настроение.

Нельзя не упомянуть о педагогическом таланте В.Н. Кулезнёва. Студенты, аспиранты и коллеги отмечают высочайшее качество его лекций и научных докладов, а также внимательное, уважительное и отеческое отношение к молодым ученым. Как уже упоминалось, большая часть работ была выполнена при участии его студентов и аспирантов, ставших соавторами публикаций.

Валерий Николаевич Кулезнёв был удостоен многих званий и наград: Заслуженный деятель науки и техники РСФСР, Почетный химик Минхимпрома СССР, лауреат премии им. В.А. Каргина РАН и премии им. Г.В. Виноградова, Почетный работник науки и техники Российской Федерации, Почетный профессор МИТХТ им. М.В.Ломоносова.

Уверен, что один из «отцов-основателей» современной науки о структуре и свойствах смесей полимеров, Валерий Николаевич Кулезнёв, останется в памяти знавших его людей увлеченным, талантливым исследователем и педагогом, обладавшим широкой эрудицией, в высшей степени доброжелательным, скромным, тактичным, порядочным и по-настоящему интеллигентным человеком.

И последнее. Нас с Валерием Николаевичем попросили написать большую главу в Энциклопедию смесей полимеров (V.N. Kuleznev and Yu.P. Miroshnikov. Phase Morphology and Properties of Ternary Polymer Blends. In: Encyclopedia of Polymer Blends: Volume 3: Structure (ed. A.I. Isayev), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2016, Chap. 6, pp. 335-400). Работа длилась более двух лет. Сказать, что Валерий Николаевич с нетерпением ждал публикации этой работы, это не сказать ничего. К сожалению, он так и не увидел результата своих трудов. Поразительно, что печатная версия тома вышла в свет в день его кончины.

*Профессор Ю.П. Мирошников,  
МИТХТ им М.В. Ломоносова*