

Классики российской науки

Николай Михайлович Чирков (1908—1972)



22 мая 2001 года исполнилось бы 93 года со дня рождения выдающегося учёного, лауреата Государственной премии СССР 1972 года, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, профессора, доктора химических наук Николая Михайловича Чиркова.

Сегодня, когда наша страна находится в процессе сложнейших преобразований, переживает структурно-организационные, правовые, этические и хозяйственные трудности, когда к руководству страной, наукой, культурой и производством приходит поколение людей с новым идейно-этическим мировоззрением, чрезвычайно важно на примере биографий выдающихся, кристально чистых во всех отношениях патриотов, профессионалов, организаторов и руководителей показать, как непросто создавались и утверждались высочайший научный авторитет и могущество нашей Родины.

Н.М. Чирков родился 22 мая 1908 г. в деревне Константиновке Козловского уезда Тамбовской губернии в бедной крестьянской семье.

Во время учебы в школе Н.М. Чирков проявил способности к физике и математике и после окончания школы у него было огромное желание поступить в Высшее техническое училище им. Баумана на инженерно-строительный факультет, стать мостостроителем. Однако мечта оказалась неосуществимой по простой причине: не было денег на билет до Москвы. Поэтому в 1927 г. он едет в более близкий Воронеж и поступает сразу в два вуза: сельскохозяйственный институт на землеустроительный факультет и в Воронежский государственный университет на физико-техническое отделение педагогического факультета. Со временем увлеченность математикой побудила Николая Михайловича остаться в университете.

На последнем курсе Н.М. Чирков вел научную работу на кафедре физики, и в этом же, 1930 г. в связи с обращением в провинциальные вузы Н.Н. Семёнова, бывшего тогда директором Ленинградского физико-технического института, послать на работу к нему студентов, имеющих склонность к исследовательской работе, Чирков был откомандирован в Ленинград.

По окончании Воронежского университета Н.М. Чирков в 1931 году был зачислен в аспирантуру только что созданного под руководством Н.Н. Семенова Института химической физики (ИХФ). С этого момента он становится ближайшим учеником, единомышленником и соратником Николая Николаевича Семёнова.

Первые работы Н.М. Чиркова в ИХФ были посвящены изучению кинетики и механизма цепных разветвленных реакций окисления водорода и низших углеводородов — метана, этана и этилена. Исходя из представлений о цепном механизме процесса горения, Чиркову удалось объяснить природу перехода медленного окисления водорода, а также метана и других газообразных углеводородов во взрыв. Результаты этих исследований были использованы при разработке теории окислительных процессов и составили основу кандидатской диссертации Н.М. Чиркова, которую он защитил в 1935 году.

Главный принцип, которым руководствовался Н.М. Чирков на протяжении всей своей научной деятельности, — практическая направленность исследований. Уже на первых этапах своей работы он активно участвует в постановке и решении актуальных в то время задач, имеющих важное прикладное значение. Так, в 1935 году им были выполнены работы по флегматизации водорода в связи с использованием этого газа в дирижаблестроении. Результаты исследования им кинетики и механизма реакции восстановления серосодержащих газов химических заводов Кировограда и Медногорска и изучения реакции прямого окисления азота воздуха стали основой для выбора оптимальных условий для промышленного получения высококачественной серы.

В годы Великой Отечественной войны, когда ИХФ находился в эвакуации в г. Казани, Н.М. Чирков принимал активное участие в организации и проведении исследовательских работ, направленных на укрепление оборонной способности страны, в частности, он участвовал в создании новых видов огнестрельного оружия.

В период с 1945 по 1958 гг., после перевода ИХФ в Москву, Н.М. Чирков работает в области гомогенно-гетерогенного кислотного катализа. Началом этих исследований послужила высказанная академиком Н.Н. Семёновым идея об особо благоприятных условиях образования ионов в полимолекулярных адсорбционных слоях (в среде двумерной жидкости) и о возможности осуществления

на поверхности многих химических процессов, протекающих по ионному механизму. Для проверки этой идеи Н.М. Чирковым с сотруд. были разработаны тонкие по тем временам методы количественного измерения электропроводности поверхности диэлектрика (монокристалла мусковита) с адсорбированной на нём соляной или уксусной кислотой. Вслед за этим была исследована кинетика образования этилацетата из этилового спирта и уксусной кислоты на поверхности частиц кварца, покрытых тонкими полимолекулярными слоями реагентов и катализатора — хлористого водорода. Количественные измерения показали, что константа скорости реакции, как и электропроводимость поверхности, возрастает пропорционально отношению равновесного давления HCl к давлению насыщенных паров. Таким образом, была установлена количественная связь между поверхностной электропроводностью катализатора и его каталитической активностью. Найденная корреляция обусловлена тем, что симбатно с изменением указанного отношения давлений изменяется и объём адсорбированной поверхностью жидкой фазы, в которой проходит реакция этерификации. Отсюда следует, что по месту локализации этерификация осуществляется как гетерогенный процесс. В действительности по своему механизму — это классическая жидкофазная реакция этерификации, протекающая в среде двумерной жидкости.

Исходя из этих представлений Н.М. Чирковым с сотруд. были разработаны эффективные кислотные катализаторы пленочного типа, применение которых позволило устранить диффузионные ограничения и интенсифицировать ряд промышленно важных процессов. В частности, был создан и внедрен на Московском нефтеперерабатывающем заводе новый, весьма эффективный промышленный катализатор для получения высокооктанового топлива путем димеризации изобутилена из крекинг-газа.

Продолжением работ в этом направлении было изучение термодинамики, кинетики и механизма кислотно-основного катализа ряда реакций: этерификации, гидратации олефинов, декарбонилирования, гидролиза, обмена хлора в β -ненасыщенных кислотах, поликонденсации в растворах и в жидких тонких пленках. Результаты исследований по каталитической гидратации пропилена явились научной основой промышленного процесса производства изопропанола.

Исследования, начатые Н.М. Чирковым в 1945 г. по инициативе Н.Н. Семёнова, привели к созданию нового вида катализа, который впоследствии стал называться ионным, пленочным, кислотно-основным, а точнее — ионно-гетерогенным катализом в полимолекулярных адсорбционных слоях.

Организованная в 1947 году под руководством Н.М. Чиркова лаборатория стала центром исследова-

дований кислотно-каталитических процессов, а созданная им школа ионного катализа, включающая таких выдающихся учёных, как В.И. Гольданский, Г.Б. Манелис, С.Г. Энтелис, М.И. Винник, В.И. Цветкова и другие, получила широкое международное признание. Наиболее полно результаты исследований ионного катализа в тот период изложены в обзорной статье Н.М. Чиркова и В.И. Гольданского «Гетерогенный ионно-кислотный катализ и его связь с полимолекулярной адсорбцией и поверхностной электропроводностью» (сборник «Проблемы кинетики и катализа», т. VI, 1949 г.) и в диссертации Н.М. Чиркова на ту же тему.

В связи с правительственным решением об ускорении развития химической промышленности в СССР Н.Н. Семёнов в 1958 г. настоятельно рекомендовал многим ученым в ИХФ начать заниматься процессами синтеза полимеров. В числе специалистов, которые с энтузиазмом восприняли этот призыв, был и Н.М. Чирков. Среди многочисленных проблем, имеющих важное значение для промышленности, Н.М. Чирковым с сотруд. рассматривались получение нейлона и других полиамидов путём реакции поликонденсации дихлорангидридов с диаминами; получение полиоксипропилена методом катионной полимеризации; получение сверхвысокомолекулярного полимера этиленоксида — «полиокса» на гетерогенных катализаторах; радикальная полимеризация тетрафторэтилена.

Наибольший интерес у Н.М. Чиркова вызвала открытая в 1954 г. К. Циглером и Дж. Натта стереоспецифическая полимеризация олефинов. В результате этого открытия сформировалась и фантастически быстро развилась новая область гомогенного и гетерогенного катализа, а химия высокомолекулярных соединений приобрела принципиально новый метод синтеза полимеров, сополимеров и олигомеров. Для исследований и разработок в этой бурно развивающейся области науки в ИХФ АН СССР Н.М. Чирковым при поддержке директора института Н.Н. Семёнова была организована «Лаборатория катализа полимеризационных процессов». В эту лабораторию вошли В.И. Цветкова, А.П. Фирсов, О.Н. Пирогов, Ю.В. Киссин, Л.А. Новокшонова, Д.М. Лисицын, Э.А. Фушман, Л.Н. Распов, И.Н. Мешкова, Г.П. Белов, а позже П.Е. Матковский, А.Д. Помогайло и ряд других сотрудников.

Все фундаментальные исследования, руководимого им коллектива учёных, так или иначе были направлены на изучение стадийных механизмов процессов, а также на выяснение природы и строения активных центров полимеризации олефинов под действием комплексных металлоорганических и металлоценовых катализаторов. Основным средством получения информации о стадийных механизмах процессов полимеризации и

сополимеризации этилена и других олефинов под действием таких катализаторов первого поколения в работах Н.М. Чиркова и его учеников были кинетические исследования. В качестве объекта изучения была выбрана относительно простая каталитическая система $(C_5H_5)_2TiC_2H_5Cl + C_2H_5AlCl_2$ (система 1). Исследования полимеризации этилена под действием этой системы и аналогичной метильной системы $(C_5H_5)_2TiCH_3Cl + CH_3AlCl_2$ привели в 1977 году (уже после безвременной смерти Н.М. Чиркова в 1972 г.) к открытию классических металлоценовых катализаторов (растворимых и нанесённых катализаторов четвёртого поколения).

При изучении полимеризации этилена с использованием системы (1) и пропилена под действием катализатора Дж. Натта $(TiCl_3 + (C_2H_5)_3Al)$ были выявлены пути ограничения цепи и сформулированы идеи о механизмах стереорегулирования. Было доказано, что алкильные производные переходных металлов являются основой активных центров полимеризации олефинов, а рост цепи в ходе полимеризации олефинов под действием катализаторов на основе металлоорганических комплексов и металлоценов происходит путём многократного внедрения молекул олефина по σ -связи металл—углерод ($M-C$ σ -связь) в активном центре. Вместе с тем в лаборатории Н.М. Чиркова (и в других лабораториях) было получено много алкильных производных, которые содержат $M-C$ σ -связи, но в обычных условиях совершенно неактивны как катализаторы полимеризации олефинов. Отсюда следовало, что наличие $M-C$ σ -связей в катализаторах полимеризации олефинов является желательным, но недостаточным условием для проявления каталитической активности этих соединений. Впоследствии было показано, что в неактивных в отношении полимеризации алкильных, бензильных и аллильных соединениях переходных металлов могут формироваться активные центры в результате направленной активации $M-C$ σ -связей (термической, фотохимической и химической — основаниями и кислотами Льюиса, галогеналкилами, кислородом, протонами, карбокатионами, свободными радикалами). В 1969 г. Н.М. Чирков сформулировал гипотезу о координационно-радикальном механизме каталитической полимеризации олефинов: «.....специфика механизма полимеризации под действием комплексных металлоорганических катализаторов, предположительно заключается в том, что во всех контролируемых процессах полимеризации актах — иницировании, росте и всех видах ограничения цепей (H_2 , AOC, ZnR_2 , M) участвуют слабо связанные с металлом ковалентной связью сильные алкильные радикалы. Отличие этого типа механизма от свободно радикального носит исключительно количественный характер. Рассматриваемый механизм можно было бы назвать катализом радикальной парой или парой слабо связанных радикалов». Из

этой гипотезы вытекает много следствий. Одно из них состоит в том, что все факторы, которые ведут к гомолизу М—С σ -связей должны приводить к повышению активности катализаторов на основе металлоорганических комплексных соединений. Наоборот, все факторы, которые ведут к повышению активности катализаторов, должны приводить к гомолизу М—С σ -связей. Специальные исследования, выполненные в последние годы, полностью подтверждают это следствие.

Основополагающие работы Н.М. Чиркова в области полимеризации на комплексных металлоорганических катализаторах внесли большой вклад в мировую науку о катализе и полимерах и в развитие соответствующих отраслей промышленности. Н.М. Чирковым с сотруд. был разработан и освоен промышленностью оригинальный метод получения изотактического полипропилена. В 1972 г. были созданы научные основы и технологическое оформление первого в мире оригинального процесса полимеризации этилена под действием растворимого в среде этилхлорида и дихлорэтана титаноцеенового катализатора $(C_5H_5)_2TiCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl$. Производительность катализатора в процессе полимеризации этилена при концентрации 10^{-6} моль титаноцена/л этилхлорида при мольных соотношениях $Al/Ti = 1000—2000$ (т.е. в условиях классического металлоцеенового катализа) достигает 400 кг ПЭ/г Ti в час при 30 °С и давлении этилена 2,5 ат.

Результаты выполненных Н.М. Чирковым с сотруд. исследований, а также основные достижения мировой науки в области полимеризации под действием комплексных металлоорганических и металлоцееновых катализаторов первого поколения обобщены в двух монографиях: «Сополимеризация на комплексных катализаторах» (авторы Н.М. Чирков, П.Е. Матковский. М.: Наука, 1974) и «Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах» (Н.М. Чирков, П.Е. Матковский, Ф.С. Дьячковский. М.: Химия, 1976).

Н.М. Чирков никогда не рассматривал свои исследования как самоцель. Он сам ориентировался и ориентировал других на конечный продукт полимеризации — полимер и изготовленное из него изделие. При этом данные о строении и характеристиках полимеров рассматривались им как важнейший источник информации о механизме и особенностях процесса полимеризации. Такой подход ученого заслуживает особого внимания.

Известно, что полимер характеризуется такими базисными свойствами, как молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, разветвленность молекулярных цепей, длина ответвлений и, наконец (в случае полипропилена), тактичность. Разумеется, Николай Михайлович и его сотрудники прекрасно владели приемами управления этими базисными свойствами. Но нужно было еще пред-

видеть, к каким физическим и механическим последствиям приведут эти базисные свойства.

Чирков, пожалуй, первым в «химфизике» увидел весь путь от полимеризации α -олефина до изделия из поли- α -олефина: из порошкообразной или каучукоподобной массы полиолефина нужно получить твёрдое индивидуальное или смесевое полимерное тело, из него — образец, затем образец подвергнуть физическим исследованиям и механическим испытаниям и, наконец, на основании совокупности полученных результатов дать ответ — «жить» данному полимеру в будущем или быть похороненному в лабораторных анналах. Недостающие звенья в цепи «полимеризация—изделие» Николай Михайлович восполнял путем исследования молекулярного строения, надмолекулярной структуры, физических, механических, в том числе и реологических, свойств полимера, а также исследования его последующей модификации. Более того, из круга его научных интересов никогда не выпадали вопросы сохранения (стабилизации) полимера, причем не только на этом участке исследовательской цепи, но и на протяжении всей «работы» полимера в изделии (его долговечность, структурное старение, работоспособность в различных атмосферных условиях и даже грызуностойкость).

Полимеризация пропилена по методу Н.М. Чиркова ведется в среде жидкого пропана, и получающийся полимер представляет собой механическую смесь изотактического и атактического полипропилена. Тесное сотрудничество Н.М. Чиркова с директором МНПЗ Демидом Васильевичем Иванюковым привело в 1970 г. к созданию небольшой пилотной установки, а уже после его смерти, в 1975 г. был открыт цех по производству полипропилена мощностью 10 тыс. тонн полимера в год.

Среди многообразия свойств полимера в качестве базисного свойства Н.М. Чирков выбрал прочность, и как наиболее просто определяемую — прочность одноосно деформированного полимера.

Поэтому приступая к разработке нового полимера, Николай Михайлович ставил перед сотрудниками задачу получения его с таким набором молекулярных цепей и с таким их строением, а также с таким строением надмолекулярных образований, которые в совокупности обеспечивали бы полимерному изделию максимально возможную прочность.

И такой полимер был создан. Им оказался высокопрочный полиэтилен ПЭРК — линейный полиэтилен с узким молекулярно-массовым распределением цепей, полученный с использованием растворимого в хлорсодержащих растворителях комплексного катализатора $Cr_2TiCl_2 + AlEt_2Cl$ — предшественника современных металлоцееновых катализаторов четвёртого поколения. Полученный с

широким спектром молекулярных масс (от нескольких тысяч до десятков миллионов) этот уникальный модельный полимер дал возможность проявиться и келлеровским складчатым кристаллитам, и каргинским пачкам (кристаллитам с выпрямленными цепями), что позволило по-новому взглянуть на такие фундаментальные полимерные свойства, как температура стеклования, морозостойкость и прочность неполярного полимера в ориентированном состоянии.

Как известно, при одноосном деформировании образца кристаллического полимера с келлеровскими складками кривая «напряжение—деформация» на начальном участке растяжения проходит через максимум — «предел текучести», при достижении которого кристаллит начинает разрушаться. Если при разрушении кристаллита, как предположил Николай Михайлович, за счёт межмолекулярного трения выделяется тепло и оно не успевает рассеиваться, то процесс разрушения, который должен бы происходить при постоянном усилии, будет сопровождаться уменьшением растягивающей силы до некоторой равновесной величины, при этом на образце образуется характерная шейка. Здесь уместно рассказать, каким остроумным и простым экспериментом Николай Михайлович подтвердил тезис о выделяющемся тепле в момент образования на полимерном образце шейки.

На мощной разрывной машине маятникового типа растягивался объёмистый образец полипропилена. В момент образования шейки, когда стрелка машины «падала» и останавливалась на отметке 180 кгс, Николай Михайлович слегка дул на разрастающуюся шейку, т.е. на то место, где больше всего выделялось тепла, — стрелка из-за увеличения теплоотвода, как и предполагалось, «подскакивала» до 220 кгс.

Увеличение плотности аморфных прослоек ПЭРК с ростом молекулярной массы (это явление можно назвать самоармированием полимера) приводит к усилению его ударной прочности даже при криогенных температурах, т.е. при температурах значительно ниже температуры стеклования (для полиэтилена она равна $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), когда любой полимер разрушается как стекло. Для демонстрации этого явления при обсуждении проблемы со специалистами полимерной школы Каргина Н.М. Чирков провел такой эксперимент: предварительно замороженный образец-параллелепипед полимера в термосе с жидким азотом он быстро извлек из термоса, чтобы тот не успел нагреться, положил его на наковальню и ударил по нему молотком — кусок полимера, который как стекло должен был разлететься вдребезги, получил лишь неглубокую вмятину и слегка изогнулся. Можно сказать, что с этого эксперимента началось сотрудничество ИХФ с предприятиями текстильной промышленности СССР.

Кроме проблем текстильной промышленности Н.М. Чиркова интересовали нужды химиков, связанные с транспортировкой горячей азотной кислоты и с долговечностью электролитических ванн, а попутно — с возможностью сварки полимеров; как страстного охотника, его интересовали проблемы ружейной гильзы, а как бывшего «оборонщика» — гильз для снарядов. На основании стабильности геометрических размеров изделий из высококристаллического ПЭРК, Н.М. Чирков рекомендует применять его в качестве СВЧ-диэлектрика, и этот полимер, а точнее, изделие из него, отправляется в космос, где он не нашёл себе равных среди 80-ти испытанных полимерных диэлектриков. Высокая ударная прочность ПЭРК позволяет использовать его в качестве высоковольтного изолятора при взрывном электроискровом бурении скважин, и Николай Михайлович начинает сотрудничество с Томским институтом высоких напряжений. Высокая прочность полиэтилена и полипропилена в ориентированном состоянии реализуется в волокнах, нитях и канатах, разрабатываемых совместно с Тверским ВНИИСВ.

Словом, везде, где появлялся случай найти утилитарное применение новому полимеру, в чём ученый видел основной критерий своей работы в полимерной химии, Николай Михайлович не упускал ни малейшей возможности. Разумеется всё это решалось не в ущерб глубокому изучению процессов каталитической полимеризации α -олефинов.

Встреча с Н.М. Чирковым и последующая работа под его руководством — это главная удача жизни его учеников и сотрудников. Именно он был и остается для нас достойным подражания идеалом учёного, гражданина, человека. Судьба подарила нам удовольствие общаться с исключительно интересной во всех отношениях феноменальной личностью. Жизнь и деятельность Н.М. Чиркова — это не только он сам, это та эпоха, в которую мы все живём, и та увлекательная наука, которую мы сообща создаём, и это наш удивительный Институт.

Для наших встреч с Н.М. Чирковым были характерны прежде всего динамизм и содержательность. Содержательность бесед с Николаем Михайловичем определялась его умением посмотреть на предмет разговора шире, чем сам предмет того стоит, выявить и обсудить теоретический аспект, практическую значимость проблемы, увязать её с другими проблемами. При этом рассматривались аналогии из богатого опыта Н.М. Чиркова, предлагались альтернативы, а нередко исходные предпосылки отвергались вообще. Н.М. Чирков любил подробно обсуждать с коллегами свои идеи, замыслы, внимательно прислушивался к мнению собеседника и тут же развивал свои концепции, иногда отбрасывая их и соглашаясь с противоположной точкой зрения. Нам очень импонировала его деловитость. Если это было необходимо для

дела, Н.М. Чирков тут же подключал к работе нужных специалистов. При этом создавалось впечатление, что он лично знаком со всеми учёными, хозяйственниками, политиками, деятелями культуры. Он любил и уважал людей, а поэтому люди любили и уважали его. Нам очень нравился его богатый образный язык, знание множества притч, поговорок, анекдотов, историй. Всесторонние знания и научная интуиция Николая Михайловича создавала у собеседника ощущение общения с ЭВМ.

Одновременно с плодотворной научно-исследовательской деятельностью Н.М. Чирков вел большую работу по воспитанию научных кадров. Им создана обширная школа специалистов в

области кинетики и катализа полимеризационных процессов, продолжая творчески развивать его идеи и замыслы.

Исследования Н.М. Чиркова высоко оценены научной общественностью и правительством нашей страны. За них он был удостоен почетных званий профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, лауреата Государственной премии СССР 1972 года и награжден орденами и медалями СССР.

22 июля 1972 г. тяжелая болезнь безвременно унесла Н.М. Чиркова из жизни, но память о нем навсегда останется в сердцах всех, кто его знал.

Доктор химических наук, профессор **П.Е. Матковский**
Кандидат химических наук **Л.Н. Распопов**

Институт проблем химической физики РАН (Черноголовка)