

**ХРОНИКА****МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ 1959 г.  
(Висбаден, ФРГ)**

В работе Международной организации по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) стали традицией ежегодные международные симпозиумы по макромолекулярной химии — одной из самых бурно развивающихся отраслей современной химической науки. В октябре текущего года такой симпозиум был создан в Висбадене. В работе симпозиума принимали участие около 1200 ученых, представляющих 22 страны. Естественно, что наиболее полно были представлены немецкие химики и физики — свыше 600 человек.

Советская делегация, возглавляемая акад. В. А. Каргиным, состояла из 29 человек, значительная часть которых является учеными — руководителями крупных лабораторий, занимающихся разработкой теоретических и практических проблем в области химии и физики полимеров.

Основными направлениями работы симпозиума являлись следующие:

1. Физика высокомолекулярных соединений.
2. Высокомолекулярные соединения в растворах.
3. Элементарные акты и кинетика полиреакций.
4. Химия органических и неорганических высокомолекулярных соединений.
5. Природные высокомолекулярные соединения и модели.

По этим важнейшим вопросам на заседаниях симпозиума было сделано 35 плenaryных и главных секционных докладов и 158 кратких сообщений.

В кратких сообщениях рассматривались основные вопросы по отдельным экспериментальным исследованиям, полное содержание которых было изложено в специальных сборниках, изданных перед симпозиумом.

С советской стороны с докладами выступили В. А. Каргин и Г. П. Михайлов, а краткие сообщения были доложены С. С. Медведевым, Б. А. Кренцелем, С. Р. Рафиковым и Х. У. Усмановым. Советские ученые также принимали активное участие в дискуссии по отдельным вопросам химии и физики полимеров.

Остановимся подробнее на основных направлениях работы симпозиума.

**Физика высокомолекулярных соединений.** С докладами по вопросам физики высокомолекулярных соединений выступил ряд ведущих в этой области ученых. В первом докладе на этой секции Михайлов (СССР) подробно рассмотрел результаты исследования молекулярной релаксации в полимерах диэлектрическим методом. На примере ряда сополимеров автором было показано влияние строения цепи на дипольно-радикальную и дипольно-эластическую релаксацию. Было показано, что в случае дипольно-радикальной релаксации превалирующим молекулярным воздействием является межмолекулярное, а в случае дипольно-эластической — внутримолекулярное.

Доклад Мак-Крума (США) был посвящен изучению внутреннего трения в сополимерах тетрафторэтилена и гексафтормонитрила. Существенно новым результатом, изложенным в данном сообщении, являются экспериментальные данные о процессе релаксации у гексафтормонитрила в области низких температур ( $-260^{\circ}$ ) при частоте 1 Гц и ниже, а также данные о релаксации у политетрафторэтилена вблизи температуры плавления полимера, которая, по-видимому, связана с разрушением кристаллической структуры.

Каргин (СССР) в своем докладе рассмотрел принципиальные вопросы упорядочения и кристаллизации полимеров. Было показано, что первичными элементарными структурными единицами являются либо сферические образования — глобулы, либо пачки параллельно расположенных цепей, представляющие собой своеобразные нитевидные рои. Несмотря на то, что эти образования носят статистический характер, упорядочение цепей в них может быть столь велико, что они принимают правильные геометрические формы. Кристаллизация является заключительным актом процесса упорядочения и может осуществляться только в том случае, если полимеры имеют пачечную, а не глобулярную структуру.

В докладе Слихтера (США) были рассмотрены вопросы изучения теплового движения в полимерах при помощи ядерного магнитного резонанса.

Изучение протонного резонанса в полимерных системах при различных температурах является одним из прямых методов определения подвижности различных групп макромолекул, содержащих протоны, независимо от того, являются эти группы полярными или неполярными. Это обстоятельство является существенным преимуществом метода ядерного магнитного резонанса перед другими. Как показал автор, при помощи ядерного магнитного резонанса можно определять степень кристалличности полимера. Многочисленные примеры, приведенные автором, характеризуют возможности, которые открывает метод ядерного магнитного резонанса для детального исследования теплового движения в полимерах.

Из кратких сообщений, относящихся к физике высокомолекулярных соединений, наиболее существенными являются следующие: Л е ш е, Исследование ядерного магнитного резонанса в полимерах, подвергнутых облучению; П а у э л с а, Оценка энергии активации в полимерах при помощи ядерного магнитного резонанса; Р е д и ш а, Изучение потерь низкочастотной релаксации в окисленном полизтилене высокой плотности; В а р д а, Интерпретация явлений перехода в полизтилентерефталатах. Все эти сообщения содержат оригинальные данные.

Оценивая в целом доложенные на симпозиуме теоретические и экспериментальные материалы, касающиеся вопросов физики высокомолекулярных соединений, следует отметить, что они содержат мало принципиально новых теоретических и экспериментальных исследований, а преимущественно — некоторые уточнения и дополнения в освещении уже известных явлений в этой области. Впрочем, это замечание может быть отнесено к большинству секций симпозиума.

**Высокомолекулярные соединения в растворах.** Доклады, посвященные исследованию растворов высокомолекулярных соединений, в основном носили обзорный характер, хотя и содержали некоторые оригинальные данные. Краткие сообщения содержали главным образом новые экспериментальные данные по исследованию термодинамических, гидродинамических и оптических свойств растворов и методам определения молекулярных характеристик полимеров. Краткие сообщения были удачно подобраны и по своему содержанию дополняли главные доклады.

В докладе «Молекулярное взаимодействие и методы определения размеров молекул полимеров в растворах» Д е б а й (США) предложил теорию, связывающую кривую углового распределения светорассеяния с размерами частиц и величиной линейной корреляции в «флуктуации концентраций». Аномальная асимметрия должна наблюдаться тем в большей области температур вблизи критической, чем больше размеры рассеивающих частиц. В обычной теории светорассеяния этот эффект в расчет не принимается. К сожалению, экспериментальных данных, доказывающих преимущества новой теории, в докладе не было приведено.

Доклад Ш т о к м а и е р а (США), посвященный проблемам статистической термодинамики разбавленных растворов полимеров, не содержал новых идей. Однако доклад представляет интерес, так как является систематическим изложением теоретических работ по межмолекулярному взаимодействию, размерам цепных молекул в растворах, теории второго вириального коэффициента и гидродинамическим свойствам макромолекул.

В докладе «Определения молекулярных размеров из реологических данных» П е т е р л и н (Югославия) сопоставил экспериментальные данные по изучению вязкости растворов с известными теоретическими положениями. Как было показано, экспериментальные данные значительно расходятся с теоретическими, что, по мнению автора доклада, является следствием того, что существующие теории не учитывают взаимодействие полимерных цепей между собой и с растворителем так называемое дальнодействие. Автор предложил новую теорию, учитывающую это взаимодействие и хорошо согласующуюся с опытными данными.

Доклад К у р а т т а (Япония) содержал изложение оригинальной теории объемных эффектов и предельного вязкостного числа. Автор показал хорошее согласование его теоретических данных с результатами вискозиметрии.

П о т а т (ФРГ) в своем докладе рассмотрел сравнительную оценку мембран для осмометрических измерений. Этот весьма важный практический вопрос был изложен довольно подробно, и рекомендации автора, основанные на огромном экспериментальном материале, заслуживают серьезного внимания.

Доклад К р а т к и (Австрия) содержал теоретические и экспериментальные основы разработанного метода исследования размеров и формы макромолекул в растворах при помощи рентгеноскопии под малыми углами. В докладе было показано, что предложенный метод пригоден как для изучения глобулярных белков и вирусов, так и для исследования более гибких молекул целлюлозы и каучуков.

К л а с с е н (Швеция) в своем докладе рассмотрел проблемы физико-химических измерений в сильно разбавленных растворах. В результате весьма тщательных исследований автор показал, что явление повышения характеристической вязкости в сильно разбавленных растворах в действительности не существует и объясняется лишь результатом экспериментальных ошибок. Он считает, что для изучения гидродинамических свойств молекул в растворах при сильном разбавлении вискозиметрический метод слишком груб и поэтому не пригоден. В этом случае следует использовать метод диффузии с применением интерферометрической аппаратуры. Следует заметить, что, по мнению некоторых специалистов, участвовавших в дискуссии по этому вопросу,

нельзя полностью согласиться с утверждением автора об отсутствии краевого эффекта при измерении вязкости. Этот достаточно сложный вопрос требует дальнейшего теоретического и экспериментального исследования.

Как в рассмотренных выше докладах, так и в кратких сообщениях совершенно не обсуждались вопросы изучения растворов полимеров разветвленной структуры, несмотря на то, что в настоящее время полимерные вещества такого строения приобретают большое техническое значение. По-видимому, отмеченное положение связано с тем, что экспериментальное исследование свойств таких структур весьма затруднено вследствие отсутствия надежных методов синтеза модельных соединений с известным числом разветвлений определенной длины.

**Элементарные акты и кинетика полиреакций.** Значительная часть докладов и кратких сообщений на симпозиуме была посвящена вопросам образования высокомолекулярных соединений. Были рассмотрены многие вопросы радикальной, ионной и катализической полимеризации, а также специфические особенности полимеризации капролактама и полимеризации в гетерогенных системах. В некоторых из кратких сообщений были освещены также вопросы деструкции полимерных цепей и закономерности полимеризационного равновесия.

Три главных доклада касались проблемы радикальной полимеризации, в том числе вопросов реакционной способности радикалов.

Доклад Б е в и г т о н а (Англия) «Коццевые группы в полимерных молекулах» в значительной мере представлял обзор уже опубликованных исследований, в которых при помощи инициаторов (преимущественно органических перекисей) с меченными атомами изучалось включение первичных радикалов в состав полимерных цепей. На основе полученных экспериментальных данных автором были сделаны заключения относительно реакционной способности радикалов в реакциях полимеризации различных мономеров.

М о р а в е ц (США) в своем докладе рассмотрел кинетику и механизм полимеризации акриламида в кристаллическом состоянии. Автор изложил результаты своих экспериментальных исследований по облучению акриламида  $\gamma$ -лучами при  $-78^\circ$ , последующее нагревание до  $0^\circ$  приводило к полимеризации. В дискуссии, возникшей по этому докладу, были затронуты вопросы, касающиеся возможности образования стереорегулярных полимеров на кристаллической поверхности.

В докладе У и л ф е н а (Англия), посвященном применению электронного парамагнитного резонанса к исследованию полимеров, были изложены результаты использования этого метода для определения в полимерах концентрации свободных радикалов, возникающих под действием различных инициаторов, в частности  $\gamma$ -излучения. При помощи электронного парамагнитного резонанса автору удалось проследить кинетику убыли концентрации свободных радикалов в полимерах, что дополняет наши сведения о поведении радикалов в вязких средах.

В кратких сообщениях, затрагивающих вопросы радикальной полимеризации, были рассмотрены различные стороны этого процесса: роль первичных радикалов, влияние растворителя на отдельные элементарные акты полимеризации, ингибирование полимеризации стабильными свободными радикалами. Были доложены некоторые новые данные о термической полимеризации, в частности о молекулярных весах полимеров, образующихся в этих процессах.

Несмотря на то что содержащиеся в кратких сообщениях экспериментальные данные внесли некоторые дополнения и уточнения в область радикальной полимеризации, в целом не было сообщено принципиально новых экспериментальных фактов и развитых теоретических представлений.

В области ионной полимеризации существенный интерес представлял доклад Ш в а р ц а (ФРГ), рассмотревшего некоторые аспекты анионной полимеризации. В этом докладе был приведен значительный экспериментальный материал по процессам анионной полимеризации и систематически рассмотрены: реакции инициирования и обрыва цепей, природа конечных групп макромолекул, а также процессы образования блок-сополимеров как примера использования принципов анионной полимеризации. Особенно подробно были изложены вопросы, связанные с так называемыми «живущими» полимерами, что является главным направлением экспериментальных исследований автора этого доклада. Некоторые положения доклада имеют дискуссионный характер, что объясняется новизной проблемы и отсутствием в настоящее время подобных экспериментальных данных.

К области ионной полимеризации относится также доклад М а г а (Франция) об ионной полимеризации, вызываемой действием ионизирующих излучений. В этом докладе были рассмотрены вопросы, относящиеся к природе возникновения ионов и средней продолжительности их жизни в радиационно-химических условиях. В дискуссии по этому докладу, наряду с отдельными замечаниями относительно некоторых спорных положений, были сделаны существенные дополнения. Так, М е д в е д е в (СССР) сообщил результаты последних исследований, проведенных им и его сотрудниками по разделочной и совместной полимеризации стирола и акрилонитрила под действием  $\gamma$ -излучения в растворителях различной полярности. В этих исследованиях впервые были получены прямые доказательства возникновения процессов анионной полимеризации под влиянием ионизирующих излучений.

В выступлении О камура (Япония) было обращено внимание на полученные

им с сотрудниками новые факты возникновения ионных цепей в реакциях радиационной полимеризации в твердом состоянии.

Доклад Вихтерле (Чехословакия) «О полимеризации капролактама» содержал экспериментальные данные о кинетике и механизме быстрой полимеризации капролактама, протекающей в адиабатических условиях в присутствии натрийкапролактама и ацетилкапролактама. Такой метод полимеризации позволяет получать полиамид с очень высоким молекулярным весом (порядка  $10^6$ ). Экспериментальные данные этого доклада, наряду с теоретическим значением, могут представить и практический интерес для разработки способа получения крупных изделий из полiamида непосредственной полимеризацией в формах.

В нескольких кратких сообщениях, посвященных вопросам полимеризации капролактама, были рассмотрены некоторые детали общего механизма и кинетики процесса, роль конечных групп, влияние воды, аминов, кислот и других примесей на реакцию полимеризации и свойства получаемых полимеров.

На симпозиуме были рассмотрены также вопросы катионной полимеризации. В одном из докладов, касающихся этой темы, Пеппер (Ирландия) привел результаты исследований кинетики полимеризации стирола при помощи крепких кислот. Эти исследования дали возможность автору предложить количественное описание процессов полимеризации, возникающих при типичном «протонном» механизме инициирования.

Плеш (Англия) сообщил экспериментальные данные, касающиеся процессов полимеризации изобутилена в хлористом метилене в присутствии  $TiCl_4$ . В результате этого исследования была выяснена роль воды как необходимого сокатализатора.

В сообщении Медведева с сотрудниками были приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что возникновение катионных цепей существенно связано с явлениями комплексообразования и в первую очередь с образованием комплексов между катализатором и мономером.

Вихтерле выступил также с кратким сообщением, в котором рассказал о новом типе гетерогенной катионной полимеризации изобутилена.

Вызвали интерес также сообщения, посвященные своеобразному виду полимеризации диазоалканов в присутствии солей меди и изучению свойств полимеров, полученных из диазосоединений (Буй, Англия).

Из сообщений, посвященных вопросам деструкции полимеров, интерес представляет доклад Гордона (Англия), в котором была рассмотрена кинетика деполимеризации метилметакрилата, а также результаты исследований Грасси (Англия) по осмотическому поведению деструктированных полимеров.

**Химия органических и неорганических высокомолекулярных соединений.** В части химии органических высокомолекулярных соединений наибольший интерес представляли: доклад Натта (Италия) о стереоспецифической полимеризации и доклад Марка (США) о новых возможностях в реакциях поликонденсации.

Натта в своем докладе остановился на некоторых новых вопросах стереоспецифического катализа, изученных автором с сотрудниками в Миланском политехническом институте. В частности, было обращено внимание на синтез дизотактических и оптически активных полиолефинов. Заслуживает внимания синтез полностью синдиотактического полипропилена, полученного полимеризацией пропилена при низких температурах. Синтезирован также новый стереорегулярный полимер, исходя из 1-метил-2-изометоксибутилена. В докладе были приведены подробные данные, характеризующие спектральные и рентгеноструктурные исследования новых полимеров, синтезированных в последнее время.

В дискуссии по докладу и в немногочисленных кратких сообщениях, посвященных стереоспецифической полимеризации, были рассмотрены некоторые вопросы, связанные с механизмом этого процесса (строение каталитического комплекса, влияние состава катализатора и т. п.).

Однако не было сделано сообщений, которые существенно дополняли бы наши сведения о закономерностях и механизме стереоспецифического катализа в реакциях полимеризации. В этой области значительно больший интерес представляли доклады на прошлогоднем симпозиуме в Ноттингеме (Англия).

Доклад Марка содержал рассмотрение различных аспектов реакций поликонденсации. Автором было указано, что объем мирового промышленного производства высокомолекулярных продуктов поликонденсации продолжает расти и в 1958 г. составил 2 млн. т. Современные тенденции в развитии реакций поликонденсации заключаются в применении новых мономеров и создании новых методов осуществления поликонденсационных процессов.

Среди новых мономеров Марк обратил внимание на дикарбоновые кислоты типа  $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{(CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ , на продукты восстановления фталевых и алкилфталевых кислот, дифенолы и диметилольные производные, а также на различные олигомеры (полигликоли, полифенилены, низкомолекулярные полизифиры).

В качестве наиболее яркого примера создания новых методов поликонденсации автор привел поликонденсацию дихлорангидридов с диамиинами на границе раздела фаз. Такой способ, по мнению докладчика, может быть использован для непосредствен-

ного получения пленок в процессе поликонденсации. Здесь совмещается химическая реакция и формование готового изделия. Метод поликонденсации на границе раздела фаз позволяет получать полиамиды, полиуретаны, полисульфамиды, полифениловые эфиры, а также сополимеры, имеющие регулярную структуру.

Что касается механизма реакций поликонденсации, то Марком не было высказано новых теоретических положений. Он лишь указал, что статистические расчеты (Флори) и обработка соответствующих кинетических данных приводят к одной и той же кривой распределения продуктов поликонденсации по молекулярным весам.

В кратких сообщениях были рассмотрены некоторые частные случаи экспериментального исследования реакций поликонденсации различных мономеров.

В отличие от предыдущих конференций по макромолекулярной химии на симпозиуме в Висбадене значительное внимание было уделено рассмотрению вопросов синтеза и свойств неорганических высокомолекулярных соединений, что в известной мере характеризует возросший интерес к этому классу полимерных материалов.

Доклад Т и л о (ГДР) «Реакции образования и разрушения высокомолекулярных неорганических соединений» был посвящен главным образом вопросам образования и распада полифосфатов. Автором были высказаны теоретические соображения относительно радикального механизма термического распада полифосфатов. Однако в дискуссии по докладу были высказаны сомнения относительно справедливости этого утверждения.

Г о ф м а н (ФРГ) считает, что процесс солюбилизации полифосфатов под действием ионов металлов предшествует гидролитическому расщеплению. Некоторые исследователи (например, Н о л л, ФРГ) высказали предположение, что закономерности, наблюдавшиеся при гидролитическом расщеплении полифосфатов, являются справедливыми и в случае гидролиза полисилоксанов.

Заслуживает внимания доклад Д и ц е л я (ФРГ), в котором были рассмотрены реакции силикатов с органическими соединениями. Интересным в этом докладе и последующей дискуссии было рассмотрение реакционной способности поверхностных ОН-групп, связанных с Si и Al в алюмосиликатах. По мнению некоторых из выступавших в дискуссии, Al—ОН-группа должна обладать большей реакционной способностью, а связь Al—OR должна быть менее устойчива. Было сообщено, что американская фирма Дюпона получила «привитый слой» полистирола на частицах  $\text{SiO}_2$ , размалывая последние под жидким стиролом.

К р е б с (ФРГ) в своем докладе рассмотрел неорганические полимеры с деформированной кубической решеткой. В докладе, как и в дискуссии по нему, основное внимание было сосредоточено на выяснении пределов применимости понятия высокомолекулярного вещества в кристаллическом состоянии с последовательной деформированной элементарной ячейкой. В результате обмена мнениями по этому вопросу был сделан вывод, что использование понятия высокомолекулярного вещества (применительно к рассматриваемым в докладе соединениям) допустимо в том случае, когда силы взаимодействия между элементарными ячейками имеют ионный характер или по своей величине близки к силам химического сродства.

**Природные высокомолекулярные соединения и модели.** Природные высокомолекулярные соединения и модели занимали в программе симпозиума 1959 г. значительно большее место, чем на большинстве предыдущих.

В. К у н (Швейцария) посвятил свой доклад принципам возникновения механической энергии в полимерных системах. Автор изложил экспериментальные данные прямого измерения механической энергии деформации полимерных объектов (в виде нити). Были рассмотрены два принципиально отличных случая; в первом — деформация сополимера винилового спирта и акриловой кислоты, а следовательно, и образование механической энергии происходит вследствие изменения pH среды за счет нейтрализации акриловой кислоты; во втором случае деформации подвергаются сополимеры диаллуровой кислоты и аллоксана, процесс происходит практически при постоянном и малом значении pH. Во втором случае полимерная система может рассматриваться как полимерная модель, иллюстрирующая сокращение белковых молекул в мышцах живого организма.

В докладе В и л а н д а (ФРГ) была дана сравнительная оценка различных методов активации карбоксильной или амино-группы аминокислоты, обеспечивающей дальнейшую реакцию полимеризации. Автор привел также физико-химические характеристики получающихся полимеров.

В и л а н д высказал интересное соображение относительно возможной роли реакции трансамидирования между низкомолекулярными пептидами для синтеза высокомолекулярных полипептидов в условиях живого организма.

Подробный анализ кинетики реакций полимеризации при образовании синтетических полипептидов был дан в докладе Б а м ф о р д а (Англия). На примере  $\alpha$ -амино-N-карбоксигидридров автор наблюдал резкое автокатализическое увеличение скорости реакции.

Примером, характеризующим перспективность исследований синтетических полимеров, моделирующих некоторые свойства природных белков, служит доклад П а л - л и т а (Индия) о ряде общих закономерностей в «денатурации» протеинов и поведении синтетического полиамфолита.

В докладе Х у з е м а н (ФРГ) рассказывалось о получении синтетической ами-

лазы с длинными цепями и со степенью полимеризации порядка нескольких тысяч. Эта работа представляет интерес для развития наших представлений в области синтеза целлюлозы.

Доклад Ситола (Финляндия) «химические свойства модифицированной целлюлозы» содержал по существу лишь экспериментальные данные об окислении целлюлозы.

Ватсон (Англия) выступил с докладом по механо-химическим реакциям в полимерах, в котором сообщил некоторые новые экспериментальные данные в этой области, мало чем дополняющие результаты работ советских ученых, на которые он часто ссылался в докладе.

Среди отдельных экспериментальных сообщений следует отметить работу Мора и Шпа (США), которые для торможения гидролитического распада энзимов использовали полисахариды, синтезированные ими из глюкозы. Авторам удалось получить в вакууме в присутствии соляной кислоты нерастворимую полиглюкозу большого молекулярного веса. Однако строение этого вещества еще не удалось доказать. Остальные сообщения не содержали принципиально новых результатов и касались лишь дальнейших исследований уже известных явлений.

Во время симпозиума состоялся ряд встреч и частных научных дискуссий, способствующих укреплению существующих и созданию новых контактов между учеными различных стран, занимающимися проблемой синтеза и исследований синтетических и природных высокомолекулярных соединений.

Следует отметить исключительно четкую и рациональную организацию работы симпозиума, чему способствовала большая предварительная деятельность Оргкомитета, возглавляемого Керном и Маусом (ФРГ).

Советские ученые сейчас готовятся к встрече своих зарубежных коллег в июне 1960 г. на очередном Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, который состоится в Москве.

*Б. А. Кренцель, М. И. Роклин, В. С. Смирнов*