

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том III

1961

№ 2

## ХРОНИКА

### МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ В МОСКВЕ

14—18-го июня 1960 года в Москве состоялся очередной четырнадцатый симпозиум по макромолекулярной химии, работа которого была посвящена одному из основных разделов науки о полимерах — процессам синтеза высокомолекулярных соединений и химическим превращениям в полимерных цепных молекулах.

По предложению СССР на одном из предыдущих симпозиумов Комиссия по макромолекулярной химии Международного Союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) вынесла решение о проведении 14-го очередного симпозиума в Москве с указанным профилем его научной программы.

Начало организации таких международных научных съездов по проблемам науки о полимерах было положено по инициативе Комиссии по макромолекулярной химии ИЮПАК в 1947 г., когда состоялся первый Лондонский симпозиум, собравший около 150 участников. Последующие десять симпозиумов, созываемых ежегодно, состоялись затем в Бельгии, Голландии, Соединенных Штатах Америки, Франции, Швеции, Италии, Израиле и Швейцарии. Число участников таких симпозиумов составляло не более 100—400 ученых и специалистов в области полимерной науки и промышленности. Существенное расширение научной программы, числа докладов и сообщений, а также числа участников имело место на одиннадцатом Пражском симпозиуме, собравшем свыше 800 участников, Ноттингемском (Англия) двенадцатом симпозиуме, собравшем 700 участников, и Висбаденском (Федеративная Республика Германии) тринадцатом симпозиуме, в работе которого приняло участие 800 представителей различных стран<sup>1</sup>.

Однако, наиболее крупным по числу докладов и сообщений и по числу участников оказался Московский четырнадцатый симпозиум, собравший 1136 участников. Если добавить к этому участие в работе симпозиума в качестве гостей еще 279 научных работников и специалистов, то общее количество участников было равно фактически 1415 чел. Из них 596 чел. составили иностранные делегаты и 846 чел. делегаты СССР. Кроме СССР большие группы ученых и специалистов представляли следующие страны: по 85 участников Чехословацкую и Венгерскую Народные республики, по 81 участнику Соединенные Штаты Америки и Германскую Демократическую Республику; 58 участников Великобританию; 53 участника Францию; 34 участника Федеративную Республику Германию и т. д. Таким образом Московский симпозиум по макромолекулярной химии, в работе которого приняли участие большие группы ученых и специалистов 27 стран мира, явился наиболее крупным международным научным съездом, продемонстрировавшим состояние химических проблем полимерной науки и пути их дальнейшего развития и способствовавшим расширению и углублению контактов между учеными разных стран.

На четырнадцати перечисленных симпозиумах рассматривались все стороны развития полимерной науки. В общей сложности было заслушано и обсуждено около 2500 докладов и сообщений.

Работа Московского симпозиума состояла из двух пленарных заседаний и 18 заседаний трех секций. Кроме того один из дней работы симпозиума был посвящен свободным дискуссиям по разнообразным вопросам химии полимеров. В этот день состоялось 8 заседаний различных групп участников симпозиума, обсудивших отдельные актуальные проблемы химии полимеров.

Всего в период работы симпозиума на его пленарных и секционных заседаниях было заслушано 170 докладов и сообщений, из которых 64 были сделаны советскими исследователями и 106 — зарубежными.

\* \* \*

Московский международный симпозиум по макромолекулярной химии открылся пленарным заседанием 14 июня 1960 года в Актовом зале Московского государственного университета. Участников симпозиума приветствовали: Председатель Государственного Комитета Совета Министров СССР по химии В. С. Федоров, Президент Академии наук СССР акад. А. Н. Несмеянов, ректор Московского университета акад. И. Г. Петровский.

<sup>1</sup> Изложенные сведения были любезно предоставлены нам Г. Марком, за что мы выражаем ему свою признательность.

Председатель Оргкомитета Московского международного симпозиума по макромолекулярной химии акад. В. А. Каргин в своем вступительном слове дал обоснование научной программы симпозиума и рассмотрел состояние основных проблем науки о полимерах. Выбор тематической направленности настоящего симпозиума, как отметил акад. В. А. Каргин, связан с тем большим научным интересом и практической значимостью, которые характеризуют современные работы по синтезу новых полимеров с известным и регулируемым строением их молекул. Однако не следует забывать, что в будущем основное внимание исследователей может перейти на другие разделы полимерной науки и, прежде всего, на разделы, связанные с исследованием структур, возникающих в полимерах.

Уже в настоящее время совершенно очевиден тот факт, что наши прежние структурные представления об аморфных полимерах, как о системах перепутанных гибких цепей, являются очень грубым приближением к истине и что, если подобные системы реализуются, то лишь как исключение из общего правила и только в случае полимерных веществ с высокой гибкостью цепных молекул. Поражают своей бедностью и существовавшие у нас до недавнего времени представления о кристаллических полимерах, как о системах, характеризующихся местным упорядочением отдельных участков цепных молекул. Такие упорядоченные области рассматривались как единственная форма кристаллического состояния полимеров. Известно, насколько бурно развивается в настоящее время учение о структурах полимеров, в корне изменившее упомянутые выше представления. Совместное применение структурных методов и электронной микроскопии показало исключительное богатство и разнообразие структурных форм полимерных веществ, начиная от высокоупорядоченных образований в аморфных полимерах и кончая сферолитами и единичными кристаллами, впервые обнаруженными для кристаллизующихся полимеров в самое последнее время. Поэтому наряду с важной областью направленного синтеза самих макромолекул возникает не менее актуальная проблема направленного синтеза всего многообразия структур полимеров, в значительной степени определяющих свойства полимерных материалов и изделий. Более того, по-видимому, эта проблема имеет исключительную важность и в случае биологически активных полимеров, разнообразие структур в которых непосредственно связано со специфической ролью таких полимеров в животных и растительных организмах. Структурные проблемы, сказал в заключении В. А. Каргин, не вошли в рамки научной программы настоящего Симпозиума, но мы не должны забывать, что и эта область полимерной науки имеет большой научный интерес и важную практическую значимость.

В день открытия Симпозиума на пленарном заседании состоялся также доклад проф. Г. Марка (США) «Синтез и применение новых полимеров». Обстоятельный доклад проф. Г. Марка, прослушанный с большим интересом участниками Симпозиума, состоял по существу из трех самостоятельных разделов. Первый раздел доклада явился обзором наиболее важных полимерных соединений, синтезированных в последнее время. Второй раздел был посвящен новым методам синтеза полимеров и, наконец, третий раздел — некоторым методам исследования полимеров. В области новых типов полимеров докладчик подробно остановился на полимерах этилена, отличающихся степенью разветвленности макромолекул, на полимерах а-олефинов, поликарболеине, новых типах полиацитатов и полиэфиров и указал пути их синтеза и основные характерные свойства, а также пути расширения их промышленного выпуска, в значительной степени зависящего от разработки экономически эффективных методов производства соответствующих мономеров. Второй раздел доклада был посвящен, в основном, процессам полимеризации в результате окисления мономеров и поликонденсации на границе раздела фаз. Была дана также краткая характеристика гомополимеризации меноизоцианатов. Разработка методов полимеризации низкомолекулярных веществ в результате окислительных процессов, которые могут быть осуществлены в мономерах, представляет большие экономические преимущества, так как уменьшают стадийность переработки мономеров в полимерные продукты. Типовым примером в этом отношении является образование поли-*n*-ксиллена, происходящее при пиролизе *n*-ксилола. Докладчик подробно остановился на химической сущности таких совмещенных процессов и дал краткую характеристику новых полимерных соединений, полученных указанными методами. Значительное место в докладе было уделено поликонденсации на границе раздела фаз. Докладчик подробно рассмотрел механизм такой поликонденсации и преимущества, связанные с использованием этого процесса при получении полимеров и полимерных материалов. По ходу доклада, проф. Г. Марк на примере получения полигексаметиленсебацинамида продемонстрировал аудитории образование полимера поликонденсацией дихлорангидрида себациновой кислоты, растворенного в четыреххлористом углероде, с гексаметилендиамином, растворенным в воде, на границе раздела двух жидких фаз. Были также рассмотрены вопросы очистки полимерных продуктов, образующихся на границе раздела фаз, от солей и непрореагировавших исходных веществ. В третьем разделе доклада были рассмотрены некоторые новые методы изучения полимеров. Из таких методов, по мнению докладчика, представляют большой интерес методы исследования структуры молекул полимеров с различным характером их стереорегуляризации. Оценка применимости методов рассеяния рентгеновских лучей и дифракции быстрых электронов для изучения структуры молекул стереорегулярных полимеров

показывает, что использование обоих методов дает достоверные результаты только при высокой степени стереорегулярности цепных молекул. Эти методы совершенно не эффективны при исследовании полимеров со средней и низкой степенями регулярности. Для исследования последних типов полимеров разрабатываются иные подходы, используется ряд других методов. К первой группе таких методов относятся физико-химические и физические методы, например, кинетические измерения свойств полимерных молекул в разбавленных растворах. Изучается также возможность определения степени стереоспецифичности молекул полимеров по величинам второго вириального коэффициента в разбавленных растворах путем измерения осмотического давления и светорассеяния. В последнее время для определения типа и степени стереорегулярности винильных полимеров в разбавленных растворах был с успехом применен метод измерения дипольных моментов. Для отдельных полимеров результативен метод дифференциального термического анализа, а также исследование релаксационных спектров при измерении величин динамических модулей, как функций температуры. Различие в расположении заместителей в отдельных сегментах можно определить также, изучая сигналы ядерного магнитного резонанса в разбавленных растворах. Докладчик подробно изложил сущность этого метода и его применение для определения степени стереорегулярности макромолекул полимеров. Наконец, ко второй группе методов следует отнести химические методы, например, исследование процессов гидролиза эфиров полиакриловой и полиметакриловой кислот или измерение скоростей поглощения формальдегида поливиниловыми спиртами различной степени стереорегулярности.

На втором пленарном заседании были заслушаны доклады проф. П. Доти (США) «Полинуклеотиды и нукleinовые кислоты» и акад. Н. Н. Семенова (СССР) «Коллективное взаимодействие в процессах полимеризации при низких температурах и в полимерах с сопряженными связями».

Доклад проф. П. Доти явился весьма интересным и содержательным обзором состояния вопроса об исследовании строения и состава важнейших биологически-активных полимеров — белков и нукleinовых кислот. Особенно подробно докладчик остановился на строении, свойствах и биологической значимости дезоксирибонукleinовой кислоты. В начале доклада была дана краткая характеристика современному состоянию молекулярной биологии, объектами изучения которой являются основные группы биологически-активных полимеров: белки и нукleinовые кислоты. Докладчик рассмотрел последние работы в области изучения структуры белка на примере миоглобина и гемоглобина. Структуры этих белков характеризуются достаточно устойчивой свернутой конформацией линейных макромолекул, обуславливающей возникновение активных участков, так называемых гемов, где осуществляется связывание белком молекулярного кислорода. Таким образом именно возникновение специфической структуры белковой молекулы, определяемой подходящей устойчивой конформацией, приводит к созданию в молекуле того или иного активного центра, выполняющего соответствующие функции в живом организме. Говоря о другой группе биополимеров — нукleinовых кислотах, докладчик дал вначале общую характеристику двум типам рибонукleinовых кислот (РНК) и дезоксирибонукleinовой кислоте (ДНК), а затем подробно остановился на последних работах по изучению их свойств и выяснению их функций в живых организмах. Чрезвычайно интересным фактом является то, что все эти биологически-активные полимерные соединения, столь мало отличающиеся по химической структуре, оказываются весьма различными по молекулярным свойствам и биологическим функциям. Особенно подробно были рассмотрены в докладе последние работы автора доклада и других исследователей, приведшие к открытию ряда новых свойств ДНК. Основываясь на известных представлениях Уотсона и Крика о двухходовой спиральной структуре ДНК, докладчик рассмотрел новые работы, дополнительно обосновывающие и развивающие эти структурные представления. Были исследованы также свойства самих молекул ДНК, их переходы из спиральных в глобулярные конформации, т. е. процессы денатурации, и механизм разделения двойных спиралей ДНК. Особое внимание было удалено в докладе интереснейшим работам в области специфической рекомбинации разделенных цепей ДНК. Разделение двойных спиралей ДНК сопряжено с раскручиванием витков спирали. Когда это происходит, быстрое броуновское движение, в котором находятся цепи с момента расщепления водородных связей, делает этот процесс возможным. Однако, обратное явление, требующее точного нахождения местоположения одной цепи по отношению к другой так, чтобы они были дополнительными друг к другу, кажется, на первый взгляд, невероятным. Но работы автора доклада в этой области показали, что этот процесс возможен и что его механизм состоит из ряда отдельных этапов. Докладчик подробно остановился на этих работах и указал на их существенное значение в деле направленного изменения видовых особенностей живых организмов.

Доклад акад. Н. Н. Семенова был посвящен новым представлениям о механизме важнейших элементарных химических актов, которые предопределяют характер протекания некоторых типов полимеризационных процессов и возникновение особых свойств ряда синтетических и биологически-активных полимеров. Основная идея доклада заключалась в признании важной роли коллективизации электронов как в процессах полимеризации при низких температурах, так и в проявлении некоторых физических свойств полимеров, что, по мнению докладчика, приобретает,

по-видимому, существенное значение для понимания биохимических процессов, протекающих в организмах. Первая часть доклада была посвящена кинетике полимеризационных процессов и реакциям свободных радикалов при сравнительно низких температурах. Из работ ряда исследователей известно, что вблизи точки плавления твердого мономера или при переходе мономера из аморфного в кристаллическое состояние в ряде случаев наблюдается бурная, часто взрывная реакция полимеризации. В одних случаях такая реакция осуществляется в присутствии катализаторов, но есть случаи, когда реакция полимеризации протекает сопротивимо со скоростью плавления мономера даже в отсутствие катализатора. Докладчик напоминает, что существование таких быстро протекающих реакций при плавлении смеси компонентов известно и для других более простых реакций между молекулами низкомолекулярных соединений. Кроме того в последнее время изучено также немалое количество реакций полимеризации мономеров, инициируемых различными способами, скорость которых значительно повышается при понижении температуры. В отдельных случаях понижение температуры способствует увеличению молекулярного веса полимера, получаемого в указанных условиях реакции полимеризации. Докладчик подробно рассматривает характер протекания всех этих типов реакций полимеризации при сравнительно низких температурах, используя для их интерпретации представления о коллективизации электронов. Для объяснения процесса полимеризации в мономерном кристалле следует предположить, что возбужденный уровень коллективизован и является уровнем возбужденного кристалла в целом. Электрон может свободно, с быстрой электронной волны, двигаться по всему кристаллу. Поэтому возникающий в процессе инициирования при низких температурах удачно ориентированный радикал в кристалле мономера мгновенно, с практически нулевой энергией активации, присоединяется к себе группу, состоящую из значительного числа молекул мономера, чем и объясняется взрывной характер полимеризации. Несколько труднее объяснимы подобные низкотемпературные реакции, протекающие в жидких мономерах и их растворах. Однако и в этих случаях, по мнению докладчика, есть основания полагать, что быстрые реакции обязаны своему возникновению правильно ориентированным группам молекул мономера, несомненно существующим в жидкости при низких температурах. Изложенные выше представления позволили также объяснить важные физические свойства у группы синтетических полимеров с сопряженными связями, а также у некоторых природных полимеров. Специфические электрические и магнитные свойства таких полимеров, по мнению докладчика, являются следствием коллективизации электронов и их кооперативных переходов в молекулах указанных полимеров. В докладе были приведены данные об исследовании ряда веществ, и в том числе полимеров, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволившим выяснить природу возникновения особых электрических и магнитных свойств этих веществ. Особенно интересны данные, приведенные докладчиком о магнитных свойствах нукleinовых кислот и их комплексов с белками, выявленные методом ЭПР. Природа этих явлений связана, по мнению докладчика, с существованием коллективных электронных уровней в макромолекулах, на которых находятся и делокализованы по всей системе электроны, и с существованием областей (свообразных доменов) с сильным взаимодействующим облаком коллективизованных электронов. В свете изложенных работ отдельные молекулярные цепи полимеров и их упорядоченные вторичные образования, с точки зрения электронной структуры, надо рассматривать как единую целостную систему. Несомненно, такие особенности электронной структуры должны влиять, по мнению докладчика, на физические и химические свойства подобных веществ. Эти явления при дальнейшем их развитии представляют, по-видимому, большой интерес для понимания биохимических процессов. Оригинальность изложенной концепции, которую докладчик охарактеризовал как рабочую гипотезу и притом пока еще в качественном виде, вызвала большой интерес среди участников симпозиума.

\* \* \*

Работа первой секции была посвящена вопросам синтеза полимеров. На первом заседании вводный доклад «Новые полимеры и перспективы их развития» сделал Х. Хопфф (Швейцария). Основываясь на статистических данных (по капиталистическим странам), докладчик убедительно показал рост производства основных видов полимерных материалов и их глубокое проникновение в важнейшие отрасли промышленности. Далее в докладе были рассмотрены особенности и перспективы производства некоторых новейших пластмасс. По мнению Хопffa, полимеры из ненасыщенных углеводородов, например, этилена, пропилена, изобутилена и др. олефинов, в ближайшем будущем станут важнейшей группой пластических материалов. Прогресс в этой области в первую очередь связан с открытием и эффективной разработкой методов стереоспецифической полимеризации на катализаторах Циглера — Натта, которые позволяют получать полимеры, обладающие высокой тепло- и хемостойкостью и прекрасными механическими свойствами. Большой интерес представляют каучукоподобные сополимеры пропилена с этиленом, характеризующиеся повышенной устойчивостью к старению и действию озона. Относительно низкая стоимость и высокие механические показатели открывают перед этими материалами весьма широкие области применения. В связи с достигнутым в последние годы коренным улучшением свойств поливинилхлорида производство этого многотонажного пластика про-

должает непрерывно возрастать. Большой интерес представляет новый тип полимера (хосталлен-2), разработанный фирмой Фарбверке Хёгт, который характеризуется значительно улучшенными, по сравнению с поливинилхлоридом, механическими свойствами. Материал получают путем смешения поливинилхлорида с хлорированным полипропиленом и используют для изготовления изделий методом прессования и экструзии. Новый материал находит широкое применение при изготовлении покрытий для полов, пленок и пластин, адгезивов и др. Среди галоидсодержащих полимеров, имеющих специальное назначение, большой интерес, помимо тефлона и политрифторметилхлоретиленов, представляют каучукоподобный сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена («вайтон»), разработанный фирмой Дюпон, и полимеры на основе полиакрилатов высших фторированных спиртов ( $C_6 - C_8$ ), которые обладают высокой устойчивостью к окислению и действию растворителей. Большое будущее, по мнению докладчика, принадлежит простым полиэфирам (полиформальдегид, полиэтиленоксид), сложным полиэфирам — в первую очередь продуктам поликонденсации гликолей и фталевых кислот, а также полиуретанам (в особенности каучукоподобным). Среди новых полимеров, освоенных промышленностью, Хопфф упомянул хлорированный полиэфир «пентон», исходным сырьем для которого служит пентаэритрит. Полимер обладает хорошими механическими свойствами, размягчается при  $180^\circ$  и, благодаря высокой химической стойкости, может быть переработан даже при  $285^\circ$ . Новые возможности, связанные с полимеризацией высших лактамов (энантолактам, каприлактам и  $C_{12}$ -лактам), открываются в области полиамидов. Исходным сырьем для получения лактамов служит дивинил. Известный интерес представляет новый полиамид «урилон» — продукт поликонденсации нонаметилендиамина и мочевины. Среди полимеров, родственных полиамидам, следует отметить упомянутые докладчиком полiamинотиазолы — продукты конденсации двухосновных кислот с гидразином, обладающие многими свойствами капромона и найлона.

Ряд докладов был посвящен синтезу стереорегулярных полимеров. П. Пино, Дж. Лоренци, Л. Лардиччи (Италия) сообщили интересные данные об изотактических полимерах оптически активных  $\alpha$ -олефинов (3-метилпентена-1, 4-метилгексена-1 и 5-метилгептена-1), полученных в присутствии каталитической системы треххлористый титан — триизобутилалюминий. Было найдено, что и кристаллические и аморфные полиолефины, приготовленные из оптически активных мономеров, проявляют высокую оптическую активность, которая обусловлена конформациями макромолекул в растворе, близкими к спиральным.

Доклады Ч. Ж. Овербергера, А. Е. Борчерта, А. Кечмена (США) и Е. А. Мушиной, А. И. Перельман, А. В. Топчиеva, Б. А. Кренцеля (СССР) были посвящены синтезу стереорегулярных полимеров из циклосодержащих  $\alpha$ -олефинов. Американские исследователи, используя катализаторы типа Циглера, синтезировали изотактические кристаллизующиеся поливинилцликлопропан, поливинилцликлопентан и поливинилцликлогоексан. При исследовании влияния полимераналогичных превращений на стереорегулярность поливинилцликлопропана оказалось, что при введении в полимер бромистого водорода или брома за счет раскрытия трехчленных циклов полученный продукт утрачивает способность кристаллизоваться. Рассмотрены возможные причины нарушения регулярности макромолекул, препятствующие кристаллизации полимераналога. Советские исследователи для получения изотактического поливинилцликлогоексана впервые использовали окиснохромовый катализатор с добавками и без добавок алюминийалкилов. Полученный полимер оказался идентичен изотактическому поливинилцликлогоексану, приготовленному на катализаторе типа Циглера. Исследование механических свойств поливинилцликлогоексана показало, что этот полимер в кристаллическом состоянии обладает очень широким интервалом рабочих температур ( $0 - 325^\circ$ ). К. Батлер, П. Р. Томас, Г. Ж. Тайлер (Великобритания) сообщили о стереоспецифической полимеризации некоторых N,N-замещенных акриламидов в присутствии литийалкилов, приводящей к получению кристаллизующихся полимеров с высокими температурами плавления. Х. Ватанабе, Я. Соно, К. Абе, А. Нисиока (Япония) доложили результаты исследования полимеризации метилметакрилата в присутствии реагтива Гриньара, приводящей, в зависимости от температуры и сольватирующей способности среды, к получению полиметилметакрилатов различной микроструктуры. Синтез цис- и транс-полимеров диенов над окисными катализаторами был посвящен доклад Е. И. Тиняковой, Б. А. Долгопольска, Т. Г. Журавлевой, Р. Н. Ковалевской, Т. Н. Куреньгиной (СССР). Авторы показали, в частности, что при полимеризации бутадиена и изопрена на окиснохромовом катализаторе образуются кристаллизующиеся полимеры со структурой 1,4-транс. В отличие от этого использование окиснокобальтового катализатора с добавками алюминийалкилов позволяет получить полибутадиен, в котором доминирует 1,4-цис-структура. Большой интерес представляют каучукоподобные сополимеры бутадиена с изопреном и изопрена с этиленом. П. Сигвальт (Франция) сообщил о катионной полимеризации индена и сополимеризации этого мономера с кумароном, циклопентадиеном,  $\alpha$ -метилстиролом,  $\eta$ -метоксистиролом и изобутиленом. Систематическое изучение влияния различных факторов на этот процесс позволило автору впервые получить полимеры и сополимеры высокого молекулярного веса (характеристические вязкости порядка 2—4). А. В. Голубева, Н. Ф. Усманова, А. А. Ваншейдт

(СССР) доложили о синтезе сополимеров стирола с  $\alpha$ -метилстиролом и винилнафтилином, которые обладают повышенной, по сравнению с полистиролом, теплостойкостью. А. Г. Назини, Г. Сайнини, Л. Троссарелли, Е. Кампи (Италия) в своем докладе привели результаты детального изучения механизма образования полиэтилидена при распаде диазоэтана в присутствии металлических катализаторов. Основываясь на данных хроматографического анализа газов, выделяющихся в процессе реакции, авторы предложили схему, позволяющую объяснить различия в протекании этой реакции в присутствии соединений ряда переходных металлов.

Ряд докладов, заслушанных на заседаниях секции, был посвящен синтезу и свойствам сложных полизифиров. В докладе Т. Я. Кефели, Г. В. Королева, Ю. М. Филипповой (СССР) были приведены весьма интересные данные о получении нового класса полимерных материалов — полизифирацрилатов. Принципы синтеза этих продуктов разработаны в Советском Союзе под руководством А. А. Берлина и сводятся к предварительному получению олигомерных непредельных полизифиров с последующей их полимеризацией (отверждением) за счет концевых двойных связей. Авторы доклада подробно исследовали особенности кинетики полимеризации различных полизифирацрилатов, связанные с чрезвычайно быстрым нарастанием вязкости полимеризующейся системы, и влияние различных факторов на этот процесс. Доклад М. Богданецки, И. Млезива, А. Штерншусса, В. Зонара (Чехословакия) касался изучения сополимеризации стирола с ненасыщенными полизифирами. В докладе подчеркивается влияние стерических факторов, связанных с молекулярным весом и составом полизифира, на состав образующихся сополимеров. Авторы описали метод анализа продуктов сополимеризации, основанный на их деструкции щелочью и полярографическом определении освобождающихся фумаровой и малеиновой кислот, который может быть применен к изучению структуры спищих полизифиров и процесса, происходящего во время сшивания. Доклад Е. Н. Зильбермана, А. Е. Кулакова, Н. М. Телякова (СССР) был посвящен новому способу получения сложных полизифиров и их олигомеров, который сводится к предварительному получению солей полиимонефиров при действии хлористого водорода на динитрилы. Гидролиз полииминоэфиров приводит к получению полизифиров. В зависимости от соотношения между динитрилом, гликолем и HCl реакция может быть направлена в сторону синтеза низкомолекулярных сложных полизифиров или соответствующих олигомеров. И. Гудман, Б. Несбитт (Великобритания) сообщили интересные данные о присутствии в твердом полиэтилентерефталате циклических три-, тетра- и пентамерных этилентерефталатов, которые могут быть отделены от высокомолекулярного продукта экстракцией, но вновь образуются при его плавлении. На основании полученных данных был сделан вывод о существовании в расплавленном полиэтилентерефталате равновесия: циклические олигомеры  $\rightleftharpoons$  линейный полимер.

Специальное задание секции было в основном посвящено синтезу полимеров, содержащих циклы. Вводный доклад на этом заседании сделал М. М. Котон (СССР), который дал подробный обзор путей синтеза новых полимеров с циклами в цепи, обладающих повышенной термостойкостью. Докладчик последовательно рассмотрел разработанные в последнее время методы получения полимеров, основные цепи которых целиком состоят из циклических звеньев, полимеров с циклами и метиленовыми группами в основной цепи, полимеров, содержащих в цепи циклы и эфирный кислород, ароматических полизифиров и внутримолекулярных полимеров на основе клещевидных (хелатных) соединений. М. М. Котон отметил большие перспективы, которые открываются при синтезе полимеров, содержащих наряду с жесткими циклическими звеньями эластичные звенья, и фторированных полимеров, содержащих фтор как в ядре, так и в метиленовых группах. Большой интерес представляют также термостабильные полимерные материалы, получаемые в результате внутримолекулярной циклизации, металлоксодержащие полимеры с внутримолекулярными связями и циклические кремнийорганические и неорганические полимеры. Г. Б. Батлер (США) в своем докладе сообщил о некоторых новых результатах в области полимеризации с попеременным внутримолекулярным и межмолекулярным ростом цепей, которая позволяет получить полимеры несопряженных диеновых соединений, содержащие циклы в основной цепи. Автор рассмотрел возможность распространения механизма циклополимеризации на несимметричные диены, способные к образованию пяти-, шести- и семичленных циклов, и возможности определения степени циклизации. В докладе также приведены интересные данные о сополимеризации 1,4-диенов с олефинами в молярном отношении 1 : 2, которая по своему механизму очень близка к упомянутому выше и приводит к образованию циклосодержащих сополимеров. Доклад А. А. Ваншейдта, Е. П. Мельниковой, М. Г. Краковяк, Л. В. Кухаревой, Г. А. Гладковского (СССР) был посвящен синтезу и свойствам кристаллических полимеров типа поли-*n*-ксилилена и полифенилметила. В докладах С. Г. Мациюна (СССР) и И. А. Рубузовой, Е. Н. Ростовского (СССР) были показаны новые интересные возможности синтеза поливинилацеталей путем межмолекулярно-внутримолекулярной полимеризации и сополимеризации дивинилацеталей, а также изучены возможности полимеризации дивинилацеталей и некоторых полифункциональных соединений. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева

(СССР) сообщили о синтезе новых типов линейных полимеров, содержащих ароматические кольца, путем использования открытой авторами реакции полирекомбинации. Доклад Ф. Михеля (ФРГ) касался попытки осуществления химического синтеза полисахаридов. Используя метод азеотропной отгонки воды из реакционной системы при комнатной температуре, докладчику удалось сдвинуть равновесие в сторону образования сильноразветвленных мальтозы и целлобиозы из  $\alpha$ -глюкозы и  $\alpha$ -галактозы.

Одно из заседаний секции было посвящено синтезу и свойствам полимеров, содержащих гетероатомы в цепи. С вводным докладом «Полимеры с неорганическими цепями в молекулах» выступил К. А. Андрианов (СССР). Докладчик подчеркнул специфичность методов синтеза полимеров с неорганическими цепями, обладающими максимально высокими молекулярными весами. Проанализировав экспериментальные данные о получении органосилоксанов и других полимеров с неорганическими цепями, содержащими кроме атомов кремния также атомы алюминия, титана и др., соединенные атомами кислорода, К. А. Андрианов показал, что получение линейных и разветвленных высокомолекулярных продуктов нельзя осуществить только методами гидролиза и конденсации. Необходимо привлекать также метод предварительного синтеза циклов с последующей их полимеризацией. Доклад, наметивший основные пути развития химии неорганических полимеров, вызвал большой интерес среди участников симпозиума. Н. С. Наметкин, А. В. Топчиев, С. Г. Дургарьян (СССР) сообщили о получении кремнийорганических полимеров путем полимеризации аллилсиликанов и их сополимеризации с пропиленом в присутствии катализатора типа Циглера. Доклады Г. С. Колесникова, С. Л. Даудовой, Н. В. Климентовой (СССР) и М. Ф. Шостаковского, С. П. Калининой, В. Н. Котрелева, Д. А. Кошкина, Г. И. Кузнецовой, Л. В. Лайне, А. И. Борисовой, В. В. Борисенко (СССР) касались синтеза, полимеризации и сополимеризации германийорганических и оловоорганических метакрилатов и диметакрилатов. Были изучены основные свойства полученных полимеров и сополимеров, которые изменяются в зависимости от природы радикалов, связанных с атомами металлов. В докладе М. М. Котона, Т. М. Киселевой, Ф. С. Флоринского (СССР) было рассмотрено влияние химического строения на способность к полимеризации непредельных металлоорганических соединений типа винильных и аллильных производных олова и свинца, металлоконденсирующих акрилатов и метакрилатов, а также металлоодержащих стиролов. Авторы нашли, что способность этих соединений к полимеризации существенно зависит от характера связи металла с винильной группой, от природы металла и органических радикалов. С большим интересом был выслушан доклад Е. Тило (ГДР) «Основные особенности химии неорганических полимеров». Докладчик подробно остановился на признаках, которые должны быть положены в основу определения высокомолекулярного неорганического соединения, и трудностях, возникающих при формулировании такого определения. Выделив три группы типичных неорганических полимеров [первая — равновесие в растворе практически полностью сдвинуто в сторону мономерного вещества (например, арсенаты); вторая — как продукт деструкции, так и полимерные ионы присутствуют в растворе в заметных количествах (например, хлорокись мышьяка); третья — в растворе сколь угодно долго существуют полимерные ионы (например, полифосфаты)], Тило на основании экспериментальных данных показал, что образование как неорганических, так и органических линейных полимеров подчиняется одним и тем же закономерностям. Р. Харт, Д. Тиммерман (Бельгия) сообщили о синтезе и полимеризации арилсульфофортированных мономеров с целью получения ионообменных смол. Проблеме ионообменников был также посвящен доклад Дж. Ф. Форкоса, П. Ф. Брюна, Х. П. Грегора (США). Путем взаимодействия поливинилового спирта с боратами, молибдатами и вольфраматами в присутствии соответствующих сшаивающих агентов авторы получили эфиры, способные селективно адсорбировать ряд органических соединений, включая поликислоединения, аминокислоты и т. д. Полученные ионообменные смолы могут быть использованы для разделений, представляющих интерес в биологии. Доклад Х. П. Грегора, М. Бельтцера (США) был посвящен окислительно-восстановительным полимерам, полученным путем конденсации пирогаллола с различными агентами, применяемыми для совместной конденсации. Синтезированные полимеры устойчивы в широком интервале температур и значений pH, быстро регенерируются и могут быть использованы для стабилизации растворов легко окисляющихся веществ в металлургии, фотографии и ряде других областей.

На заседании секции, посвященном проблемам биологических полимеров и поликонденсации на границе раздела фаз, с вводным докладом «Синтез и химические свойства линейных и разветвленных поли- $\alpha$ -аминокислот» выступил Э. Кацальский (Израиль). Докладчик привел новые интересные данные, полученные в этой области, и показал большие перспективы, открывающиеся при изучении структуры, гидродинамических и электрохимических свойств, оптической и биологической активности синтетических полипептидов, которые проливают свет на природу биологических процессов и могут привести к открытию новых химических соединений с новыми свойствами, не известными в классической химии белка. М. В. Волькенштейн (СССР) в своем интересном докладе показал плодотворность распространения теории

кооперативных явлений на процессы биосинтеза, рассмотрев конкретно термодинамику редупликационного синтеза дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК). Такой подход позволил автору легко объяснить с позиций термодинамики «биологическую загадку» редупликации ДНК при митозе живых клеток и ряд других свойств ДНК. Экспериментальному изучению явлений денатурации ДНК был посвящен доклад Р. Б. И м э н а, Д. О. Джордана (Австралия). К. Т. П о р о ш и н, Ю. И. Х у р г и н, Т. Д. К о з а р е н к о, Н. И. П р о х о р о в а, Н. Б. Н о с к о в а (СССР) сообщили об изученных ими закономерностях поликонденсации эфиров  $\alpha$ -аминокислот в присутствии двуокиси углерода, которые имеют важное значение для синтеза полипептидов. М. Г у д м а н, Е. Ш м и т (США) доложили о синтезе олигомерных полипептидов из оптически активного мономера и изучении оптического вращения их растворов в зависимости от молекулярного веса олигомера и характера растворителя. На основе полученных данных сделаны важные выводы о конформации полипептидных цепей в растворах, о механизме образования  $\alpha$ -спиралей и  $\beta$ -форм полимерных цепей и связи конформаций макромолекул с сольватирующей способностью растворителя. С большим интересом был выслушан доклад А. В. В о л о х и н о й, Г. И. К у д р я в ц е в а, С. М. С к у р а т о в а, А. К. Б о п е ц к о й (СССР) о процессах полiamидирования в твердой фазе. Авторами показано, в частности, что, несмотря на огромные энергии активации (100—200 ккал/моль) при сравнительно низких температурах поликонденсация аминокислот ниже температуры их плавления происходит с достаточно большой скоростью. Этот эффект несомненно связан с упорядоченным расположением молекул мономера в кристаллической решетке и напоминает некоторые реакции в биологических системах, которые также характеризуются очень высокими активационными барьерами, но осуществляются с высокими скоростями при умеренных температурах, благодаря «удачному» и фиксированному расположению реагирующих фрагментов. Я. А. М и к е ш (Венгрия) сообщил о получении и свойствах некоторых новых конденсационных смол на основе фурфурола, фенола и его замещенных и формальдегида. Доклады М. С. А к у т и н а, Л. А. Р о д о в и л о в о й (СССР), Н. В. М и х а й л о в а, В. И. М а и б о р о д а, С. С. Н и к о л а е в о й (СССР), а также Л. А л е к с а н д р у, Л. Д а с к а л у (Румыния) были посвящены важной проблеме поликонденсации на границе раздела фаз и содержали ряд новых данных о влиянии различных факторов на протекание реакций и свойства образующихся полимеров. В докладе Ф. Л е ш е к а, Р. Х р о м е ч е к а (Чехословакия) была сделана интересная попытка единого рассмотрения процессов суспензионной полимеризации и поликонденсации с гидродинамической точки зрения и теоретического описания физико-химических особенностей этих процессов. А. А. Б л а г о н р а в о в а, Г. А. Л е в к о в и ч, И. А. П р о н и н а (СССР) изучили катализитическое действие окиси цинка и некоторых других соединений металлов в реакции образования полиуретанов из диизоцианатов и бисоксисоединений и сообщили в своем докладе ряд новых интересных данных о механизме этого процесса. Вопросам получения новых полимеров были также посвящены доклад Р. О. К о л и к л о, Дж. Дж и, А. Х. Д ж е г г е р а (Великобритания) о полимеризации окиси пропилена в присутствии триметилалюминия и доклад Дж. Р е й д е л л а, У. К о н н о л и (США) о синтезе и полимеризации эпиперхлоратогидрина.

\* \* \*

Работа второй секции была посвящена процессам полимеризации и поликонденсации. На шести заседаниях заслушано 59 докладов, относящихся к общим вопросам радикальной и эмульсионной полимеризации, процессам анионной, катионной полимеризации и полимеризации в присутствии комплексных катализаторов, радиационной полимеризации и полимеризации в твердом состоянии.

Вводный доклад на первом заседании сделал К. С. М а р в е л (США), который остановился на анализе данных о механизме внутримолекулярно-межмолекулярной полимеризации несопряженных диенов. Этот недавно открытый новый тип полимеризационного процесса представляет значительный теоретический и известный практический интерес, так как позволяет получить полимеры, содержащие циклы в цепи и обладающие повышенной теплостойкостью. Докладчик показал, что внутримолекулярно-межмолекулярная полимеризация может быть использована для получения весьма разнообразных циклополимеров, в том числе полимеров с гетероатомами. В докладе С. Е. Б р е с л е р а, Э. Н. К а з б е к о в а, Е. М. С а м и н с к о г о (СССР) была показана интересная возможность изучения реакционной способности макрорадикалов, образующихся при механохимической деструкции полимеров, методом электронного парамагнитного резонанса, позволяющим регистрировать изменение концентрации и структуры макрорадикалов в процессе их взаимодействия с низкомолекулярными веществами. Ф. Р. М ай о (США) сообщил о результатах детального исследования реакции димеризации стирола, которая обычно сопутствует полимеризации этого мономера и ускоряется в присутствии ингибиторов полимеризации. Х. С. Б а г д а с а р յ а н, З. А. С и н и ц и н а (СССР) и Ф. Т ю д е ш, И. К е н д е, М. А з о р и (Венгрия) в своих докладах рассмотрели закономерности ингибирования реакций радикальной полимеризации некоторыми ароматическими соединениями. К. Х. Б э м ф о р д, А. Д. Д ж е н к и н с (Великобритания) пред-

ложили метод оценки реакционной способности полимерных радикалов, исходя из учета общей реакционной способности и влияния полярного фактора. За эталон общей реакционной способности авторы приняли константу скорости передачи цепи через толуол при  $60^\circ$ , сопоставление которой с константами скорости других типов реакций полимерных радикалов позволяет количественно учесть роль полярного фактора в процессах полимеризации. Г. А. Рузаваев, Л. М. Терман, В. Р. Лихтеров, В. С. Этиль (СССР) доложили о результатах изучения радикальных реакций распада ацетилциклогексансульфонила, дibenзил- и дициклогексисильпероксидикарбонатов, на основании которого предложен механизм и объяснено влияние различных факторов при распаде пераигидридов и перэфиров. Доклад А. Л. Келбасского, О. А. Тимофеева (СССР) касался исследования относительной активности гексафторбутиадиена-1,3 в реакциях полимеризации и сополимеризации с другими диеновыми соединениями. Авторы нашли в частности, что у гексафторбутиадиена наблюдается значительное понижение активности по сравнению с другими диеновыми соединениями, которое, вероятно, связано с меньшей делокализацией  $\pi$ -электронов двойных связей. Полученные данные представляют несомненный интерес в плане разработки методов получения фторосодержащих полимеров и сополимеров.

Л. М. Пырков, С. Я. Френкель (СССР), пользуясь комплексом физико-химических методов, исследовали «гибридные» полимеры, образующиеся в результате реакции межцепочечного обмена при радикальной полимеризации. Опыты с модельными системами позволили найти пути количественного изучения «гибридных» полимеров и пролить свет на природу вторичных реакций при гомополимеризации. Г. Томпа (Бельгия) доложил о методе точного расчета нестационарного состояния при свободнорадикальной полимеризации. Доклад привлек внимание многих участников симпозиума и вызвал оживленную дискуссию, поскольку ряд интенсивно изучаемых в настоящее время цепных процессов характеризуется нестационарной кинетикой. В докладе Р. Симха (США) была сделана попытка теоретического рассмотрения кинетики полимеризации и порядка чередования звеньев в синтетических полинуклеотидах — процесса имеющего чрезвычайно большой интерес для понимания механизма биосинтеза. Ч. Уоллинг (США) рассмотрел вопрос о влиянии высоких давлений на элементарные реакции свободнорадикальной полимеризации (инициирование, рост цепи и обрыв). Д. Харди, К. Нитрай, Г. Ковач, В. П. Ли (Венгрия) сообщили о результатах исследования кинетики радикальной полимеризации винильных мономеров в присутствии четыреххлористого кремния, который в зависимости от активности полимерных радикалов и способа инициирования может играть роль ингибитора, передатчика цепи и даже инициировать полимеризацию, распадаясь на свободные радикалы под действием ионизирующих излучений. Д. Б. Адерсон, Г. М. Барнет, А. С. Гоузен (Великобритания) привели в своем докладе новые данные, относящиеся к радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии различных растворителей. Авторы нашли, в частности, что в ряде случаев порядок реакции по мономеру оказывается меньше единицы: парциальная скорость полимеризации растет с разбавлением. Для объяснения полученных данных предложена кинетическая схема, согласно которой молекула растворителя может участвовать в акте инициирования, вступая в реакцию с первичным радикалом. Пять докладов было посвящено изучению и уточнению закономерностей эмульсионной полимеризации. Т. Кришан, М. Ф. Магаратова (СССР) в своем докладе сообщили интересные экспериментальные данные об эмульсионной полимеризации метилметакрилата, хлоропрена и винилиденхлорида в присутствии различных инициаторов и эмульгаторов. Эти данные истолкованы с точки зрения механизма полимеризации, предложенного Медведевым с сотр., который основан на рассмотрении эмульгатора как объема, в котором развивается общий полимеризационный процесс. А. Рышанек, М. Глоушек (Чехословакия) исследовали скорость полимеризации для одной частицы в процессе эмульсионной полимеризации. Б. М. Е. ван дер Хофф (Канада) доложил о результатах кинетического изучения эмульсионной полимеризации стирола, инициируемой гидроперекисью кумола. Полученные данные автор интерпретировал с точки зрения теории Смита — Эварта. Ф. Грабак, Я. Заховал (Чехословакия) в своем докладе привели результаты кинетического исследования эмульсионной полимеризации хлоропрена в различных условиях, Э. Турска, Г. Висьневски (Польша) для изучения закономерностей эмульсионной полимеризации, инициируемой окислительно-восстановительными системами, применили метод измерения окислительно-восстановительного потенциала в процессе реакции. В своем докладе авторы сообщили о найденной ими корреляции между изменением окислительно-восстановительного потенциала и скоростью исчезновения мономера. Доклад З. Маняsek, А. Ржеабека (Чехословакия) был посвящен изучению механизма эмульсионной полимеризации стирола и хлоропрена по теплоте реакции. И. Зелингер (Чехословакия) в своем докладе предложил оригинальный метод исследования кинетики дисперсионной полимеризации путем непрерывного измерения плотности полимеризующейся капли мономера в столбике жидкости с известным градиентом плотности.

В ряде докладов были затронуты вопросы анионной полимеризации. Дж. Ален, Дж. Дж., К. Стретч (Великобритания) в своем докладе сообщили результаты изучения полимеризации стирола, растворенного в диоксане, под влиянием

натрий-нафталинового комплекса, которые подтверждают анион-радикальный механизм инициирования этого процесса, постулированный Шварцем. Доклад Ю. Л. Спириной, Д. К. Полякова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведева (СССР) был посвящен исследованию механизма полимеризации в присутствии органических соединений щелочных металлов. На основании данных о раздельной и совместной полимеризации стирола и изопрена в различных средах и в присутствии литий- и натрийалкилов авторы сделали интересные выводы о механизме этих реакций. В частности для объяснения особенностей полимеризации в присутствии литий-алкилов было высказано предположение о том, что, в отличие от алкильных соединений других щелочных металлов, литиевая компонента катализатора принимает непосредственное участие в элементарном акте реакций роста цепи, проявляя свойства кислоты Льюиса. Дж. Шампетье, Х. Секигути (Франция) сообщили результаты исследования механизма анионной полимеризации лактамов и предложили кинетическую схему для описания этого процесса, которая согласуется с представлением о равновесии между циклическими и линейными амидаами. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина (СССР) в своем докладе привели интересные данные о кинетике и механизме полимеризации метилметакрилата в присутствии бутиллития. Авторы предположили, что при взаимодействии мономера с катализатором могут образовываться активные и неактивные продукты присоединения, которые находятся в равновесии. Выведенные кинетические уравнения согласуются с результатами измерений. Основываясь на высоком значении предэкспонента в реакции роста цепи, авторы сделали важное заключение об ориентирующем влиянии каталитического центра и прилежащего к нему участка цепи, которое распространяется не только на близлежащие молекулы мономера, но и на находящиеся более далеко. Ю. Гродзинский, А. Качальский, Д. Бофси (Израиль) доложили о результатах исследования полимеризации нитроэтилена, катализируемой пиридином и 3-метил-4- этилпиридином, которая происходит при очень низких температурах и характеризуется отрицательным значением кажущейся энергии активации. М. Кучера, М. Йелиnek, Й. Ланикова (Чехословакия) в своем докладе сообщили интересные данные о механизме обрыва цепи при анионной полимеризации октаметилциклотрасилоксана вследствие образования стабильных комплексов на активных центрах. Результаты, полученные чехословаками исследователями, могут иметь большое значение при нахождении путей стабилизации силоксановых полимеров. Ж. Парро, Ж. Бейнер (Франция) доложили о результатах исследования полимеризации стирола, бутадиена и изопрена в присутствии соединений калия и графита. Новые интересные данные о кинетике полимеризации формальдегида в присутствии дибутиламина и о влиянии воды на этот процесс сообщили в своем докладе З. Мачек, И. Мейзлик, И. Паз (Чехословакия). Авторам удалось показать, что, изменяя соотношение «катализатор : вода» в широком интервале, можно менять скорость полимеризации без снижения молекулярного веса образующегося полимера. Полученные результаты имеют важное значение для разработки процесса получения полиформальдегида. К. Веселы (Чехословакия), основываясь на результатах экспериментов по катионной и анионной полимеризации различных мономеров, высказал новые сопротивления о том, что ряд быстрых цепных реакций ионной полимеризации происходит по механизму роста свободных ионов. По мнению докладчика, с участием ионных пар осуществляются только медленные процессы полимеризации, ведущие к образованию «живых» полимеров. Доклад З. Зламала, А. Када (Чехословакия) был посвящен изучению влияния неполярных соединений на процесс катионной полимеризации изобутилена. Авторы показали, что изучение изменения электропроводности системы катализатор — растворитель в зависимости от содержания компонентов позволяет получить важные сведения о механизме процесса полимеризации и о роли сокатализатора. В. Керн, В. Яакс (ФРГ) в своем докладе привели интересные данные о катионной полимеризации триоксана в присутствии трехфтористого бора, приводящей к получению полиоксимителина.

С большим вниманием участники симпозиума заслушали доклад о стереоспецифической полимеризации, представленный Д. Натта (Италия). В докладе были приведены интересные результаты, касающиеся стереоспецифической полимеризации бутадиена и позволяющие установить связь между природой металлорганического комплексного катализатора и структурой образующегося полидиена. Среди новых данных о стереоспецифической полимеризации полярных мономеров в присутствии металлорганических и неметаллорганических катализаторов особый интерес представляет сообщение о синтезе изотактического кристаллического полиацетальдегида и других полиальдегидов с использованием диэтилэтоксилюминия в качестве катализатора. Большое место в докладе уделено анализу результатов изучения кинетики и механизма стереоспецифической полимеризации на катализаторах типа Циглера. Докладчик привел факты, свидетельствующие в пользу предложенного им координационно-анионного механизма. Новым сопротивлением о механизме стереоспецифической полимеризации в присутствии кристаллических галогенидов титана был посвящен доклад М. Л. Хаггинаса (США). В докладе Р. Михайла, Ж. Гершакова и Ч. (Румыния) была сделана попытка с общих позиций рассмотреть механизм образования стереорегулярных полимеров. А. Симон, Дж. Гаймс (Венгрия)

сообщили о проведенном ими исследовании полимеризации этилена в присутствии катализаторов, полученных ими на основе четыреххлористого титана и триэтилалюминия или диэтилалюминийхлорида. Авторы показали, что между этими катализаторами имеются существенные различия. Последний, в отличие от первого, образуется в результате равновесной стехиометрической реакции и представляет собой твердый комплекс, состав которого сохраняется постоянным в значительном интервале молярных отношений компонентов. С этим связана более высокая стабильность катализической системы из диэтилалюминийхлорида и четыреххлористого титана. Изучению кинетики полимеризации изобутилена на гетерогенном катализаторе типа Циглера был посвящен доклад О. Вихтерле, М. Марека, И. Трековаля (Чехословакия).

А. В. Топчиев (СССР) выступил на симпозиуме с большим докладом, посвященным новой актуальной проблеме — катализической полимеризации на окисных катализаторах. Докладчик привел и проанализировал интересные экспериментальные данные, значительная часть которых была получена в ин-те Нефтехимического синтеза АН СССР. На основании этих данных сделаны важные выводы о связи катализической активности окиснохромовых и окисномолибденовых катализаторов с валентным состоянием соответствующих металлов, предложен механизм инициирования полимеризации и механизм стереорегулирования. В заключение А. В. Топчиев наметил основные задачи и пути развития исследований этой области. Х. Н. Фридлендер, У. Е. Смит, Р. Д. Родс (США) в своем докладе остановились на получении сополимеров в присутствии окисных катализаторов — вопросе, имеющем большой практический интерес. В. Бочек (Чехословакия) сделал интересный доклад о полимеризации пропилена с использованием модифицированных циглеровских катализаторов, которые представляют собой смеси кристаллов треххлористого титана с хлоридами металлов II, III, VI, VII и VIII групп в комбинации с алюминийхлоридом. Новые катализаторы позволяют в широких пределах регулировать молекулярный вес и долю кристаллической фракции в образующемся полимере. Исследование процесса полимеризации в присутствии комплексных металлоганических катализаторов и влияния различных факторов на этот процесс были посвящены также доклады К. Веселы, И. Амброжа, Р. Вилима, О. Гамржика (Чехословакия), Б. Л. Ерусламского, В. Н. Фо-сона, А. П. Кавуненко (СССР), И. Санто, К. Гала (Венгрия), С. Е. Бреслера, М. И. Мусевичного, И. Я. Поддубного, Шигуани (СССР). Особый интерес представляет последний доклад, в котором советские исследователи сообщили о получении полизопренов, характеризующихся чрезвычайно узким молекулярновесовым распределением, при полимеризации изопрена в присутствии катализической системы на основе триизобутилалюминия и четыреххлористого титана. Авторы предложили оригинальный механизм самоограничения роста цепи после достижения ею определенной длины. Б. А. Долгоплоск (СССР) высказал интересные соображения о фактах, приводящих к нарушению структуры цепей при ионной полимеризации диенов, которые связаны с изомеризацией в процессе роста макромолекул и в результате взаимодействия внутренних двойных связей в уже образовавшихся макромолекулах с молекулами катализатора. Доклады В. Н. Цветкова, С. Я. Магарика, Н. Н. Бойцовой, М. Г. Окунева (СССР) и Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиба, О. В. Птицына (СССР) были посвящены разработке физико-химических методов оценки стереоспецифичности макромолекул — вопросу, имеющему первостепенную важность для изучения механизма и условий стереоспецифического синтеза.

На отдельном заседании секции были заслушаны доклады, посвященные радиационной полимеризации и, главным образом, полимеризации в твердом состоянии — направлению, которое в последнее время привлекает большое внимание ученых в различных странах. С вводными докладами на этом заседании выступили К. Г. Бэмфорд, А. Д. Дженикинс, Дж. Уорд (Великобритания) и М. Мага (Франция). В своем докладе английские исследователи коснулись вопроса о полимеризации, инициируемой радикалами, захваченными в набухшем полимере, и детально остановились на результатах исследования процесса полимеризации и природы радикалов, образующихся при полимеризации твердой метакриловой кислоты под действием УФ-света и высокочастотного разряда. На основании полученных экспериментальных данных авторы пришли к заключению о том, что в твердом мономере могут существовать три типа радикалов: мономерные радикалы на поверхности кристаллов, растущие полимерные радикалы в кристалле и радикалы, захваченные внутри кристаллов. Представляет интерес наблюдение авторов, касающееся существования устойчивых уровней концентрации радикалов в твердом мономере: каждой температуре соответствует свой устойчивый уровень. М. Мага в своем докладе остановился на проблемах полимеризации под действием ионизирующих излучений. Кратко рассмотрев пути получения привитых полимеров и особенности механизма радиационной полимеризации в жидкой фазе, докладчик уделил главное внимание процессам полимеризации в твердом состоянии и наметил основные задачи, возникающие в данной области. Среди этих задач Мага выделил вопрос о фазе, в которой протекают реакции полимеризации при облучении твердых мономеров, указав, что локальное «плавление» кристаллов за счет теплоты реакции не может иметь существенного значения в

процессе полимеризации. Вместе с тем несомненную роль играют дефекты в кристаллической решетке мономеров. Существенные трудности возникают при решении вопроса о механизме полимеризации, так как обычные методы, позволяющие сделать выбор между ионным и радикальным механизмами (наличие или отсутствие спектра ЭПР, действие типичных ингибиторов радикальной полимеризации и т. п.) в данном случае не могут служить надежными критериями. Рассмотрев вопрос о константах скоростей реакций роста и обрыва цепей в кристаллическом мономере и отметив, что при переходе от жидкого мономера к кристаллическому эти константы, как правило, уменьшаются, докладчик вместе с тем констатировал интересный случай взрывной низкотемпературной полимеризации облученного замороженного формальдегида, объяснив его на основе теории теплового взрыва. Более подробно этот факт был освещен в докладе К. Шашати, М. Мага, Л. Терри и ассоциа (Франция). В. А. Каргин, В. А. Кабанов (СССР) в своем докладе, посвященном процессам полимеризации на нерастворимых молекулярно диспергированных веществах, показали, что низкотемпературная взрывная полимеризация, вопреки мнению Мага, представляет собой явление, свойственное очень широкому кругу мономеров, независимо от природы и способов создания активных центров, вызывающих полимеризацию. Для инициирования полимеризации замороженных мономеров авторы применили метод совместной конденсации паров мономеров и катализаторов (металлов, солей, окислов) на сильно охлажденную стенку и убедились, что при этом в замороженных слоях в условиях очень низких температур происходят взрывные реакции полимеризации, возникновение которых тесно связано с фазовым состоянием полимеризуемого мономера. Рассмотрены различные механизмы инициирования, которые определяются природой мономера и катализатора. Дж. Адлер, Д. Балантий, Б. Бейсел (США) доложили о результатах кинетических и оптических исследований полимеризации кристаллического акриламида под действием радиации, убедительно показав, что реакция носит нестационарный характер и происходит на поверхности кристаллов мономера и по месту дефектов в кристаллической решетке (трещины, дислокации). Эти данные очень существенны для понимания механизма полимеризации кристаллических мономеров. Доклад Р. Бензона, Р. Маркс (Франция) был посвящен радиационной полимеризации акрилонитрила в твердом состоянии. Авторы изучили скорость реакции как функцию температуры, дозы и мощности дозы и при обсуждении некоторых аспектов механизма полимеризации высказались в пользу ионного механизма реакции.

Процессам радиационной полимеризации в жидкой фазе были посвящены доклады Г. А. Дье, Ж. Л. Орбизо, В. Дезро (Бельгия), А. Берна, М. Бодар (Франция) и А. Д. Абкина, А. П. Шейнкер, М. К. Яковлевой, Л. П. Межировой (СССР). Особый интерес представляет последний доклад, в котором советские исследователи сообщили о том, что, используя метод сополимеризации, им удалось доказать изменение механизма радиационной полимеризации с понижением температуры. При низких температурах радикальный механизм уступает место ионному (катионному или анионному). Доклад Ж. Дельзена, Ж. Сметса (Бельгия) был посвящен исследованию механизма действия фотосенсибилизаторов при полимеризации акриламида, инициируемой светом.

\* \* \*

На третьей секции заслушивались и обсуждались вопросы химических превращений в полимерных цепях. На отдельных заседаниях рассматривались проблемы химических превращений функциональных групп макромолекул синтетических полимеров, синтеза и свойств полимеров с полупроводниковыми, магнитными, электроно- и ионообменными свойствами, проблемы привитой и блок-полимеризации, а также реакций сшивания, вопросы модификации свойств природных макромолекул и вопросы деструкции и стабилизации полимеров.

В вводном докладе Б. Керна, Р. Шульца, Д. Брауна (ФРГ) «Полимеры с функциональными группами, обладающими высокой реакционной способностью», была подчеркнута важность полимераналогичных превращений в макромолекулах. Эти реакции, наряду с полимеризацией и поликонденсацией, являются в настоящее время важным способом получения ценных полимерных материалов. Авторами были рассмотрены превращения таких реакционноспособных полимеров, как полиакролеин и поливинилметилкетон, полиакрилхлориды, поливинилсульфохлориды и поливинилсульфогидриды, а также поли-*n*-литийстиrol. Эти полимеры могут являться исходными материалами для синтеза таких интересных продуктов, как полимерные формазаны, полиаллиловый спирт, поливинилсульфамид, линейный поли-*n*-формилстиrol, поли-*n*-винилбензофенон и др. В ряде случаев использование полимераналогичных превращений этого типа позволяет получить ранее не известные полимерные продукты, а в некоторых случаях описанные методы синтеза значительно более просты, чем известные до сих пор.

Вопросам полимераналогичных превращений были посвящены доклад Т. Ребека, Ж. Коcмидера (Польша), в котором были подробно разобраны условия хлорирования хлористым сульфурилом фенолформальдегидных смол с введением хлора не только в метильные группы, но и в ароматические кольца, и доклад А. Я. Яку

бовича, Т. Я. Гордона, Л. И. Масленниковой, Е. М. Гробман, К. И. Третьяковой, Н. И. Кокоревой (СССР) о химических превращениях поликарбонатов. Авторы изучили возможность осуществления в поликарбонатах реакций алкоголиза, термической деструкции, дополнительной поликонденсации и реакций с другими полиэфирами. Г. И. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова, И. С. Мазель (СССР) сообщили о взаимодействии поли- $\alpha$ -хлорметилакрилата с аминами, в ходе которого происходит дегидрохлорирование и внутренняя циклизация, а венгерские ученые З. Волкобер, Т. Холли, Г. Туцо доложили результаты исследования взаимодействия замещенных ароматических аминов с поливинилхлоридом. Авторы показали возможность осуществления таких реакций в различных условиях, в результате чего появляется, например, возможность окрашивания поливинилхлорида диазокрасителями.

О полимераналогичных превращениях в цепях поливинилового спирта сообщалось в докладе И. М. Фингауза, А. Ф. Воробьевой, Г. А. Широковой, М. П. Докучаевой (СССР). Последние разработали способ сульфирования полимера в процессе алкоголиза поливинилацетата, т. е. в момент образования гидроксильных групп поливинилового спирта. Этот способ выгодно отличается от иных приемов получения сернокислых эфиров поливинилового спирта, могущих играть роль эффективных эмульгаторов, стабилизаторов и ионообменных смол.

Интересные данные были приведены Ж. Парро, А. Колером (Франция), изучившими соединения включения, которые образуют некоторые полимеры, например, полиоксиэтиленгликоль, с одной стороны, и кристаллы мочевины и тиомочевины, с другой стороны. При образовании таких соединений включение наиболее тяжелых молекул превалирует над включением легких молекул, что позволяет применить это явление к фракционированию полимеров. Авторами получены также макромолекулярные соединения включения на основе некоторых глин. В докладе Б. А. Догадина, М. С. Фельдштейна, Э. Н. Беляевой (СССР), посвященном важным вопросам механизма активирующего действия двойных систем ускорителей вулканизации, было показано, что в таких системах ускорители взаимодействуют друг с другом с образованием промежуточного комплекса, способного распадаться с образованием свободных радикалов, реагирующих с каучуком и серой. В результате этого в некоторых случаях образуются более активные системы ускорителей вулканизации.

В двух докладах были затронуты вопросы различной реакционной способности функциональных групп макромолекул в зависимости от наличия и расположения соседних групп. Д. Сметс, В. Де Лекер (Бельгия) доложили результаты исследования влияния пространственного расположения функциональных групп полиметилметакрилата различной степени тактичности на скорость реакции гидролиза, а М. Лушье, А. Бандре (Франция) провели сравнительное изучение реакции взаимодействия анилина с мономерными и полимерными ангидридами, установив тем самым влияние макромолекулярной цепи на стерический фактор константы скорости реакции. Оказалось, что по мере обогащения полимерной цепи ангидридными группами реакционная способность макромолекулы падает, что связано с образованием трудно доступного для молекул анилина полимерного клубка.

Обзор последних достижений в молодой области полимерной химии — полимеров с системой сопряженных связей — был дан А. А. Берлином (СССР). Такие полимеры — поливинилены, полиарилакетилены, полиаминохиноны, полифталоцианины и другие обладают высокой термостойкостью (400—500°), характерными магнитными свойствами, определяемыми возможностью образования неспаренных электронов в системе сопряженных связей и, наконец, электропроводностью полупроводникового типа. Автором были рассмотрены методы синтеза таких полисопряженных систем, и они были охарактеризованы по своим электрофизическим свойствам. Доклад А. А. Берлина, В. И. Лиогоньского, В. П. Парини (СССР) содержал интересные данные о синтезе одного из представителей полисопряженных полимеров на основе ароматических бисдиазониев. Авторам удалось показать, что реакция полимеризации протекает по радикальному механизму, причем вследствие увеличения степени делокализации электрона по цепи сопряжения при возрастании степени полимеризации наблюдается падение активности полимерного радикала, в результате чего образуются низкомолекулярные блоки. К этой же проблеме примыкает доклад М. А. Гейдриха, Б. Э. Давыдова, Б. А. Крепцеля, И. М. Кустановича, Л. С. Полака, А. В. Топчиева, Р. М. Войтенко (СССР) о полупроводниковых полимерах с системой сопряженных связей, полученных дегидрохлорированием поливинилиденхлорида и термоокислительной обработкой поликарбонитрила. Авторы показали, что полученные материалы характеризуются дырочной проводимостью с электропроводностью  $10^{-10} - 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

Ряд докладов был посвящен химическим свойствам полимерных электролитов и ионообменных смол. Я. Микеш, Л. Ковач (Венгрия) изучили поведение биполярных ионообменных смол и обнаружили независимость действия противоположно заряженных активных групп в полимере. Результаты подробного изучения влияния структуры ионитов на процессы ионообмена были доложены К. М. Салададзе (СССР). В докладе Е. Б. Тростянской, И. П. Лосева, А. С. Тевлиной, С. Б. Макаровой, Г. З. Неделовой, Лу Сянъ-жао (СССР) приводились данные об изучении особенностей хлорметилирования сополимеров сти-

рола и дивинилбензола с целью получения на их основе аммониевых, сульфониевых и фосфониевых полимерных оснований.

И. Михаэли (Израиль) рассказал о механизме связывания ионов и образования нерастворимых в воде солей полиметакриловой кислоты с двухвалентными катионами металлов. Р. Фуосс, М. Ватанабе, Б. Колеман (США) посвятили свое сообщение кинетике образования четвертичных солей поли-4-винилипиродина в присутствии галоидных алкилов. Авторы показали, что на скорость этой реакции оказывает влияние наличие соседних атомов азота у других звеньев макромолекулы.

Ряд докладов касался методов синтеза и изучения некоторых свойств привитых и блок-сополимеров, что отражает в известной мере растущий интерес исследователей к этой области полимерной химии, позволяющей направленно модифицировать природные и синтетические макромолекулярные системы.

В вводном докладе Д. Сметса (Бельгия) были рассмотрены современные методы синтеза привитых и блок-сополимеров, причем особое внимание автор уделил использованию реакции передачи цепи, подчеркнув ее важность для синтеза привитых сополимеров и указав на специфичность поведения отдельных полимеров при применении этой реакции, а также методу предварительной активации полимерной молекулы и методу введения в цепь реакционноспособных функциональных групп. Кинетика привитой полимеризации акрилонитрила на пленках полиэтилена и полипропилена в условиях радиационнохимического воздействия явилась темой доклада А. Шапиро (Франция). Докладчик показал, что в случае полиэтилена при облучении образуются полимерные перекиси, тогда как в случае полипропилена имеет место образование гидроперекисных групп. Ж. Себан-Даон (Франция) рассмотрела кинетические закономерности радиационной прививки стирола к полизобутилену, указав на явление расслоения системы в процессе прививки, когда исходный полимер и образующийся одновременно с привитым сополимером новый гомополимер несовместимы друг с другом.

Вопросы радиационно-химической прививки акрилонитрила к полистиролу и полипрехорвенилу были обсуждены также в докладе Х. У. Усманова, У. Н. Мусаева, Р. С. Тиллаева (СССР), а процессы прививки метилметакрилата к поливиниловому спирту под действием рентгеновских лучей рассматривались в докладе И. Санто, К. Гал (Венгрия). Х. У. Усмановым, Б. И. Айходжеевым, У. Азизовым (СССР) были доложены также результаты работ по радиационной прививке акрилонитрила к целлюлозе, которая позволяет улучшить механические и адгезионные свойства последней.

В ряде докладов описывались химические методы синтеза привитых сополимеров. Здесь следует упомянуть доклад И. Ландле, П. Лебеля (Франция) об изучении действия озона на поливинилхлорид, как метода предварительного активирования полимера с последующей привитой полимеризацией различных винильных мономеров. Авторами изучена кинетика озонирования и разложения перекисных групп, исследована скорость привитой полимеризации и получена целая гамма различных привитых сополимеров на основе поливинилхлорида. Кинетике и механизму реакции прививки метилметакрилата к полиэтилену и полипропилену как путем передачи цепи в присутствии низкомолекулярных инициаторов радикального типа, так и путем образования и последующего разложения перекисных групп на полимерах, возникших при их окислении, был посвящен доклад М. Лазара, Р. Радо, Ю. Павлинец (Чехословакия). Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин (СССР) доложили результаты работ по синтезу привитых сополимеров на основе полиметилметакрилата и кристаллических полиэфиров с использованием реакции переэтерификации. Авторы провели также подробное изучение свойств таких систем как в растворе, так и в конденсированном состоянии.

Интересному методу получения привитых сополимеров карбоксилсодержащих бутадиен-стирольных каучуков с  $\epsilon$ -капролактамом и полiamидами в присутствии  $\text{BF}_3$  или тионилхлорида был посвящен доклад И. А. Туторского, З. И. Семёлого, В. М. Быстрова (СССР). В сообщении Д. Рэй Чадхури, Дж. Германса (США) приводились данные о прививке стирола к меркаптоэтилцеллюлозе с использованием реакции передачи цепи. Полученные привитые сополимеры оказались более прочными и менее влагопроницаемыми, чем исходные целлюлозные материалы. К. Шен, Ф. Эрих (США) рассказали о получении привитых сополимеров на основе декстрана и N-винилпирролидона, используя реакцию передачи цепи, ионизирующую излучение и облучение УФ-светом в присутствии фотосенсибилизаторов.

Авторы показали, что при применении первого метода образуются в основном блок-сополимеры, а вторые два метода приводят к образованию привитых сополимеров с относительно короткими боковыми ветвями поливинилпирролидона.

Интересные данные были приведены в докладе К. Селла (Франция) о структуре привитых сополимеров полиэтилена и ряда винильных мономеров, полученных радиационно-химическим путем. Используя метод рентгенографического анализа под малыми углами, автор показал, что в результате прививки аморфного полимера к линейному полиэтилену происходит деформация кристаллической решетки последнего с образованием новой упорядоченной структуры. Электронномикроскопические дан-

ные, вместе с данными рентгенографического исследования, указали на гетерогенный характер системы после проведения реакции прививки.

В трех докладах рассматривались проблемы механо-химических реакций применительно к способам получения привитых и блок-сополимеров. Р. Сереза (Великобритания) коснулся вопроса использования мастикации смесей полимер — мономер как эффективного метода получения таких привитых блок-сополимеров, как натуральный каучук — аценафтилен, полиметилметакрилат — акрилонитрил, крахмал — стирол и др. Вводя в систему добавки, играющие роль передатчиков цепи, и применяя новые типы спиральных и шнековых мастикаторов, автору удалось добиться 95%-ной степени превращения полимеров. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Г. И. Болкова (СССР) показали возможность образования макрорадикалов при замораживании и оттаивании водных растворов крахмала за счет внутренних напряжений в системе, возникающих при фазовых переходах. При замораживании и размораживании систем, состоящих из растворов, эмульсий или суспензий двух различных полимеров, возможно образование криолитических блок-сополимеров. В докладе В. А. Кагина, Н. А. Плат (СССР) содержались данные о возможности инициирования полимеризации ряда винильных мономеров при интенсивном механическом диспергировании неорганических солей, металлов и окислов, не являвшихся ранее инициаторами или катализаторами полимеризации. Подобное явление связано с наличием на свежеобразованной поверхности неорганических веществ активных центров электронодонорного или радикального типа, и в ряде случаев процесс полимеризации сопровождается прививкой образующегося полимера к поверхности неорганических частиц с образованием своеобразных неорганическо-органических макросистем.

Несколько сообщений касалось вопросов структурирования полимеров и процессов деструкции под действием ионизирующих излучений, УФ-света и т. п. О методе исследования деструкции и спшивания природного полизопрена латекса гевеи бразильской в процессе его переработки и хранения рассказал Б. Секхар (Малайя). Он показал, что в результате окисления кислородом воздуха, а также при биосинтезе каучука, происходит образование кислородсодержащих групп в цепях полизопрена, и предложил схемы реакций окислительной деструкции и окислительного и неокислительного спшивания. В докладе С. Расси, У. Бьянки (Италия) приводились данные об образовании полистирола с равновесным молекулярным весом как при полимеризации мономерного стирола под действием  $\gamma$ -облучения, так и при радиационно-химической деструкции полистирола большого молекулярного веса. Это явление авторы объясняют равновесием поглощенной макромолекулой энергии от излучения и максимальной энергии, которая может быть удалена из молекулы. М. Доль, Т. Столки, Т. Виллиамс (США) рассмотрели вопрос о влиянии ненасыщенных групп винильного типа, возникших в полиэтилене под влиянием облучения, на спшивание этого полимера и возможность его кристаллизации. Структурированию полиэтилена под влиянием различных источников свободных радикалов — возникших при облучении и перекисного типа — и кинетическим схемам этих реакций был посвящен доклад Р. Радо, М. Лазара (Чехословакия). В докладе Г. К. Остера, Г. Остера (США) содержались интересные данные о спшивании желатины, полиакриламида и серусодержащих полимеров при проведении свободнорадикальных окислительно-восстановительных реакций в этих полимерах с участием красителей в качестве сенсибилизаторов при облучении светом в видимой и ультрафиолетовой части спектра. В докладе И. Младенова, И. А. Туторского, Б. А. Догадина (СССР) сообщалось о результатах  $\gamma$ -облучения карбоксилсодержащих бутадиенстирольных каучуков, в ходе которого происходит декарбоксилирование и спшивание, эффективность которых тесно связана с содержанием карбоксильных групп в каучуке. В присутствии капролактама происходит химическое связывание последнего с образованием нерастворимых продуктов, обладающих повышенной прочностью.

Большое число докладов было посвящено химическим превращениям и модификации свойств природных полимеров и, в первую очередь, целлюлозы. Водный доклад З. А. Роговина (СССР) содержал ценную сводку последних достижений в области синтеза новых производных целлюлозы — фениловых эфиров, эфиров с аминокислотами и фосфорсодержащими кислотами, в области введения новых функциональных групп — оксимальных, нитрильных, карбоксильных, аминогрупп, а также в области получения привитых сополимеров на основе целлюлозы. Последнее направление, как указал докладчик, представляет большой интерес, и за последние годы здесь появилось много заслуживающих внимания исследований. В сообщении З. А. Роговина, В. А. Деревицкой, Сунь Тун, Чжан Вей-гана, Л. С. Гальбрайх (СССР) приводились экспериментальные данные о синтезе эфиров целлюлозы с аминокислотами и хлоралкановыми кислотами, гидразидов и амидов альгиновой кислоты, а также привитых сополимеров карбоксиметицеллюлозы и полиамидов. И. Н. Ермоленко, Ф. Н. Капуцкий (СССР) доложили результаты работ по инициированию окислами азота направленного синтеза модифицированных целлюлоз, содержащих связанный фосфор. Вопросам индуктивных эффектов карбоксильных и карбонильных групп при кислотном гидролизе целлюлозы был посвящен доклад Г. Рэнби (США). В. И. Иванов, Н. Я. Лениншина, В. С. Иванова (СССР) выступили с докладом о влиянии структуры

полиглюкозидной цепи на реакционную способность функциональных групп в процессе окислительных превращений в целлюлозе. А. Ставерман, Дж. Мутгерт, Л. Шорс (Нидерланды) провели сравнительное изучение свойств производных амилоэзы и целлюлозы и показали, что вследствие некоторой разницы в их структуре производные этих двух полиглюкозидов ведут себя по-разному, в особенности в отношении растворимости.

Интересные данные о химическом действии ионизирующих излучений на водные растворы дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и других нуклеопротеидов приводились в сообщении Г. Сколса, Дж. Вейсса (Великобритания). Авторы показали, что главным эффектом облучения является атака пуриновых и пиридиновых оснований свободными радикалами, возникшими при радиолизе воды, и следствием химических изменений в полинуклеотидных цепях является разрыв водородных связей внутри спирали ДНК. На природу образующихся при облучении низкомолекулярных соединений оказывает существенное влияние наличие кислорода.

Ряд докладов был посвящен вопросам деструкции и стабилизации синтетических полимеров. Известный специалист в этой области Н. Грасси (Великобритания) выступил с вводным докладом о новых типах цепных реакций при деструкции полимеров. Докладчик рассмотрел механизм реакций деполимеризации и разобрал особенности протекания деструктивных процессов в случае поливинилацетата, поливинилхлорида и полиметакрилатов. В докладе разбиралась также проблема возникновения окраски у продуктов термической обработки полиакрилонитрила и полиметакрилонитрила и ее связь со структурой образующихся при этом полимерных цепей. Доклад Б. М. Юрьева, А. Н. Праведникова, С. С. Медведева (СССР) содержал интересные данные о снижении скорости окисления углеводородов и углеводородных полимеров в присутствии муравьиной кислоты и формиатов, что связано, по мнению авторов, с быстрым разложением образующихся перекисных соединений за счет взаимодействия с радикалами, образовавшимися из муравьиной кислоты. Важному вопросу влияния ряда органических соединений типа ароматических антиоксидантов и металлорганических соединений, а также органических солей кадмия, цинка, бария, кальция, свинца и олова на термодеструкцию поливинилхлорида был посвящен доклад З. В. Поповой, Д. М. Яновского (СССР). О. Вихтерле, Э. Шиттлер, П. Чифелин (Чехословакия) сообщили об изученном ими процессе деструкции поликапролактама за счет реакции пересамидирования в присутствии низкомолекулярного амида. Деполимеризация и деструкция полидиметилсилоксана под влиянием остатков катализатора явилась предметом доклада М. Кучеры, Й. Ланикова, М. Елинека (Чехословакия). Авторы указали на важность нейтрализации катализатора основного типа для получения устойчивых полимеров диметилсилоксана. Сообщение Е. Тило, В. Викера (ГДР) касалось деструкции неорганических полифосфатов в водных растворах. Докладчики провели исследование кинетики этого процесса и, в частности, обнаружили ускоряющее влияние на деструкцию солей некоторых металлов, а также предложили новую схему образования циклического триметаfosфата из цепей полифосфатов.

Термическая и термоокислительная деструкция полиафиров на основе этиленгликоля и фталевой, малеиновой, адипиновой и себациновой кислот изучалась в работе, доложенной И. Гэмари, О. Млейнеком, Э. Штимелем (Чехословакия). Авторы показали, что механизм таких процессов должен включать в себя реакции, приводящие к возникновению свободных концевых групп и мономеров, и радикальные реакции, ведущие к образованию окисленных соединений структурных единиц полизэфиров. Доклад М. Б. Неймана, Б. М. Коварской, Л. И. Голубенковой, А. С. Стриженовой, И. И. Левантовской, М. С. Акутина (СССР) содержал результаты исследования процессов термической и окислительной деструкции эпоксидных смол. Авторами были изучены состав и строение низкомолекулярных продуктов деструкции и сделаны выводы о механизме таких процессов, протекающих с индукционным периодом и, по-видимому, по радикальному механизму. Эффективности действия различных ингибиторов окисления каучуков был посвящен доклад Л. Г. Ангерта, А. С. Кузьминского (СССР), которые обнаружили и описали явление инициирующего действия вторичных аминов на процессы окисления каучука. Некоторые вопросы старения полихлоропрена в различных условиях и механизм выделения хлористого водорода при этом и поглощения кислорода рассматривались в сообщении И. Кесслера, В. Матыска, Я. Полячека (Чехословакия). П. Хопф, Б. Салли (Великобритания) в своем докладе показали, что стабилизующее действие эпокси соединений на поливинилхлорид не связано с образованием из эпоксигруппы хлоргидрина, а обусловлено тем, что вследствие выделения хлористого водорода молекула, содержащая эпоксигруппу, прививается к полимерной молекуле по возникшей двойной связи. Авторами были изучены разнообразные реакции, могущие протекать в таких системах.

А. Н. Праведников, И. Шенкян (СССР) в своем сообщении привели объяснение механизма защитного действия бензольных колец при радиолизе полистирола, заключающегося в том, что в системе протекает реакция диспропорционирования первичных радикалов с радикалами циклогексадиенильного типа, возникшими при присоединении атома водорода к двойной связи бензольного кольца. К. Курзе, Ж. Маршаль (Франция), изучая действие  $\gamma$ -облучения на водные растворы

полиоксиэтиленгликоля, обнаружили, что в такой системе протекают две противоположные реакции — одна из них приводит к спшиванию полимера за счет образования макрорадикалов, а другая представляет собой процесс окислительной деструкции за счет образования при радиолизе воды перекиси водорода.

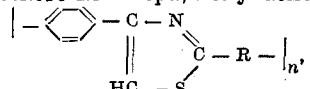
\* \* \*

В программе Симпозиума было предусмотрено специальное время для свободных дискуссий и обмена мнений по интересующим участников вопросам. По предложению Оргкомитета дискуссии были организованы по следующим вопросам: 1) поликонденсация на границе раздела фаз, 2) термостойкость полимеров, полимеры с магнитными и электрическими свойствами, 3) механизм ионной полимеризации, 4) механизм стереоспецифической полимеризации, 5) вопросы эмульсионной полимеризации, 6) химия целлюлозы, 7) привитые и блок-сополимеры, 8) полимеризация мономеров в твердом состоянии.

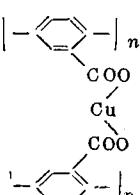
В дискуссии, посвященной вопросам межфазной поликонденсации, приняли участие А. Коникс (Бельгия), И. Гудман (Великобритания), В. Брайант (США) и ряд советских исследователей. Выступавшие отметили малую эффективность метода промышленного использования межфазной поликонденсации из-за необходимости применения больших объемов растворителей с целью получения максимальных выходов и молекулярных весов полимеров, хотя А. Коникс указал на возможность получения высокомолекулярных образцов полиэфиров при весовых концентрациях мономеров до 50—60%. Было отмечено также, что реакция ацидолиза и гидролиза концевых хлорангидридных групп играет существенную роль в регулировании молекулярного веса образующихся продуктов, который в случае полиамидов в среднем не превышает 80 000. Участники дискуссии согласились с тем, что для дальнейшего распространения этого метода необходимо выяснить роль поверхностного натяжения при формировании нити с поверхности раздела, если речь идет о получении этим методом синтетических волокон, тщательнее изучать особенности структуры и кристалличности полимеров, полученных этим методом, поставить систематические исследования по кинетике и механизму поликонденсации на границе раздела фаз.

Пути получения полимеров, способных выдерживать высокие температуры, обсуждались на дискуссии о термостойких полимерах и полимерах с магнитными и электрическими свойствами. С. Мадорский (США) охарактеризовал механизм термической деструкции карбоцепных макромолекул, указав на роль боковых заместителей ( $F$ ,  $OR$ ), как факторов, влияющих на распределение подводимой извне тепловой энергии и связанной с этим температурой деструкции. Он подчеркнул, что если полимер выдерживает какую-то высокую температуру, то это не значит, что при этом он не подвергается химическим изменениям, связанным, в частности, с выделением летучих продуктов (примеры — полигорючий бензол при  $800^\circ$  теряет водород и карбонизуется, а полиакрилонитрил выделяет HCN). В своем выступлении К. Марвел (США) коснулся вопроса получения полифенилена из поликлогексадиена. Он сообщил, что при дегидрировании поликлогексадиена получается полифенилен с выходом 65%. Этот полимер можно получить также, проводя бромирование поликлогексадиена с последующим отщеплением HBr. По мнению К. Марвела перспективным является возможность осуществления бездеструктивной дегидрогенизации высокомолекулярного поликлогексадиена с целью получения полифенилена. В качестве примера термостабильного поликлического полимера, получаемого

реакцией поликонденсации, К. Марвел привел полимер



где R — ароматический или алифатический радикал. Отвечая на вопрос о полихелатных полимерах, К. Марвел подчеркнул, что в принципе можно получить высокомолекулярные фталоцианины, но что он не видит возможности применения неплавких и нерастворимых полимеров. А. А. Берлин (СССР) отметил трудности получения высокомолекулярных образцов полимеров с сопряженными связями по радикальному механизму из-за образования в процессе реакции малоактивных радикалов. В этом смысле, пример, приведенный К. Марвелом, представляет определенный интерес, и в дополнение к нему А. А. Берлин привел другую реакцию конденсации с образованием медных солей полимерных органических кислот типа



В. Керн (ФРГ), рассматривая причины трудностей получения высокомолекулярных полифениленов, указал на то, что теория Флори не пригодна в случае наличия концевых групп, стоящих у системы с длинной цепью сопряжения. Если использовать метилзамещенные производные, то можно получить полифенилены с молекулярным весом больше 100 000, однако они не будут линейными из-за вовлечения в реакцию боковых метильных групп. Из модифицированных полифениленов наиболее термостабильными являются полинитрофенилены, однако синтез их затруднителен, и уже при степени полимеризации 6 получаются столь неплавкие и нерастворимые продукты, что реакция дальше не идет. В лаборатории В. Керна был получен также полибромпиридин  $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{N}_n$  со степенью полимеризации 5—7, обладающей повышенной термостойкостью.

В. Л. Тальрозе (СССР) обратил внимание участников на то, что узкий сигнал ЭПР для термостойких полимеров с полисопряженными связями связан с основным состоянием вещества и является свойством самой сопряженной системы, обусловленным частичным распариванием спинов электронов. Он указал также на факт обнаружения у некоторых синтетических полимеров с сопряженными связями и у биополимеров широкого сигнала ЭПР и ферромагнитных свойств. Отвечая на замечание В. П. Париши (СССР), который заявил, что в соединениях с сопряженными связями трудно представить себе распаренность спина и что, может быть, сигнал ЭПР у таких систем связан с присутствием примесных радикалов, Л. А. Блюменфельд (СССР) отметил, что узкие линии сигнала ЭПР наблюдались и в низкомолекулярных веществах с развитой системой сопряжения и не зависят от способа получения объекта, а только от длины системы сопряженных связей. К сожалению, пока еще нет теории узких линий ЭПР для полисопряженных систем, и эти результаты еще не подтверждены измерениями статического магнетизма таких полимеров.

На дискуссии о механизме ионной полимеризации оживленному обсуждению был подвергнут поднятый С. С. Медведевым (СССР) вопрос о роли сокатализатора в процессах катионной полимеризации. Вопреки сложившимся представлениям, работами лаборатории С. С. Медведева было показано, что инициирование полимеризации в ряде случаев может быть осуществлено непосредственно катализаторами типа Фриделя — Крафтса. Так, например, факты резкого ускорения полимеризации стирола малыми добавками более активных мономеров —  $\alpha$ -метилстирола и изобутилена в хлористом этиле в присутствии катализатора  $\text{SnCl}_4$  — не согласуются с представлениями об обязательном сокатализаторе. Противоположной точки зрения об обязательном наличии сокатализатора в процессах катионной полимеризации придерживался Ч. Овербергер (США), который спросил, как можно объяснить с позиций, занимаемых С. С. Медведевым, данные о влиянии добавок дейтерированной воды на полимеризацию изобутилена в присутствии  $\text{BF}_3$ , доказывающие наличие сокатализатора. Он указал также на возможность рассмотрения механизма полимеризации в хлористом этиле, как случая сокатализа растворителем. Это выступление было поддержано также Р. Колло (Великобритания), отметившим, что при допущении механизма полимеризации без сокатализа становится неясным, почему в нитробензоле катионная полимеризация стирола не имеет места, а также З. Зламалом (Чехословакия). Отвечая на эти замечания и развивая положения, высказанные С. С. Медведевым, А. Р. Гантмахер (СССР) указала, что наличие сокатализа за счет добавок воды доказано в ряде систем данными как зарубежных, так и советских исследователей, но что результаты работ, проведенных в Физико-химическом институте им. Карпова, показывают возможность протекания полимеризации и без добавок сокатализатора. Явление резкого ускорения полимеризации в присутствии добавок более активных мономеров отличается от гораздо менее эффективного воздействия растворителей, описанного Овербергером, Колколо и Дейтоном, и оно связано, по-видимому, с избирательным комплексообразованием катализатора с более активными мономерами. А. Р. Гантмахер отметила, что возможный механизм сокатализа хлористым этилом не согласуется с данными о снижении молекулярного веса при добавлении  $\text{HCl}$  к этому растворителю. Что касается системы  $\text{SnCl}_4$  — нитробензол, то здесь возможно образование неактивных в полимеризационном отношении комплексных соединений. К. Веселы (Чехословакия) указал на интересные особенности анионного механизма полимеризации формальдегида в присутствии аминов. Возражая ему, Ф. Яакс (ФРГ) защищал катионный характер полимеризации этого мономера в присутствии четвертичных аммониевых солей и указал, что медленность протекания полимеризации без сокатализатора не может, в принципе, указывать на отсутствие этого процесса. А. И. Шатеншнейдер (СССР), приведший ряд данных о зависимости способности к дейтерообмену у мономеров и катализаторов от их строения, в заключение высказал положение, с которым согласились участники дискуссии, о том, что процессы инициирования в катионной полимеризации следует рассматривать как кислотно-основное взаимодействие, где, в зависимости от строения и свойств компонентов, образование карбониевого иона может протекать в отсутствие или в присутствии сокатализатора.

Одним из вопросов, подвергнутых живому обсуждению на дискуссии о механизме стереоспецифической полимеризации, явилась проблема получения регулярных полимеров, в частности поли- $\alpha$ -олефинов, на растворимых катализаторах и роль твердой.

поверхности в процессах стереоспецифической полимеризации. Д. Фонтано (Италия) указал на возможность стереорегулируемой полимеризации  $\alpha$ -олефинов в присутствии растворимых комплексов в результате предварительной ориентации молекулы мономера при поляризации алкильных групп, соединенных с атомом алюминия. Ему возражали М. И. Месевич и Д. Бреслоу (США), причем последний отметил отсутствие экспериментальных данных, подтверждающих это положение, и подчеркнул, что такой механизм возможен в случае полярных мономеров. Он указал также, что для решения задачи стереоспецифической полимеризации неполярных мономеров в присутствии растворимых катализаторов перспективным является использование низких температур. Что касается активных катализаторов типа Циглера, то для их образования необходимо наличие трех компонентов — соединения переходного металла, алкилирующего агента и кислоты Льюиса. Ф. Данссо (Италия) высказал положение, что для осуществления стереоспецифической полимеризации необходимы два участка с электронными особенностями. В случае полярных мономеров они создаются за счет наличия двойной связи и полярной группы, а при полимеризации  $\alpha$ -олефинов второй участок приходится искать на твердой поверхности. Отвечая на вопрос М. Хаггинаса (США), Д. Маззанти (Италия) привел данные о получении изотактического и синдиотактического 1,2-полибутиадиена на растворимых катализаторах, а также о стереоспецифической полимеризации кислород- и азотсодержащих винильных мономеров, образующих координационные комплексы с катализатором.

Ряд выступавших подчеркивали специфическую роль определенных факторов в процессах стереорегулярной полимеризации. Так, У. Купер (Великобритания) отметил, что стереоспецифическое действие литийорганических катализаторов связано с высокой степенью их ассоциации в растворе, а К. С. Минскер и В. К. Быховский (СССР) указали на важную роль электронных дефектов на твердой поверхности катализатора.

Д. Бреслоу обратил внимание на пока еще не получивший объяснения интересный экспериментальный факт каталитического действия ванадия, ниobia, тантала и редкоземельных элементов в металлическом состоянии. П. Пино (Италия) отметил, что, согласно данным Натта, при образовании стереоспецифического комплексного катализатора не обязательно наличие двух типов металлов — алюминия и титана.

На дискуссии выступил также А. Нисико (Япония), рассказавший о способе определения микротактичности полиметилметакрилата по ИК-спектрам. Для расчетов возможно использование электронных счетных машин.

На дискуссии об эмульсионной полимеризации, в которой приняли участие С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, М. Ф. Маргаритова, Г. Д. Бережной (СССР), Б. ван дер Хофф (Канада), Г. Эдельхаузер (Австрия) обсуждались вопросы общей теории эмульсионной полимеризации, пределы применимости теории Смита — Юэрта и другие особенности такого рода процессов. В ходе обсуждения иностранные участники в основном согласились с представлениями, разрабатываемыми в области эмульсионной полимеризации С. С. Медведевым и другими советскими исследователями.

В обсуждении проблем химии целлюлозы приняли участие Б. Рэнби, Я. Германс (США), П. Германс (Нидерланды), Ф. Михеэль (ФРГ), А. Паризо (Франция), З. А. Роговин (СССР) и другие исследователи. Основным вопросом являлось обсуждение главных направлений по модификации и дальнейшему улучшению свойств целлюлозных волокон. Детально были рассмотрены возможности модификации свойств путем прививок и затруднения, которые имеют место при практическом использовании этого приема. Обсуждались также наиболее рациональные методы повышения светостойкости целлюлозных материалов.

Активно проходила дискуссия, посвященная химии привитых и блок-сополимеров. По предложению Н. А. Платэ (СССР) на обсуждение участников дискуссии был поставлен ряд вопросов, в частности вопрос о необходимости выделения привитого сополимера в чистом виде и о возможности практического использования нефракционированных систем, полученных в результате привитой сополимеризации. Предлагалось также обсудить, является ли критерий чистоты мономера столь же обязательным в привитой сополимеризации, как и в обычной гомополимеризации, и рассмотреть основные закономерности в свойствах привитых сополимеров и наиболее перспективные в настоящее время способы практического получения таких систем. Выступая в обсуждении, И. Ландле (Франция) высказал мнение о том, что для понимания свойств привитых сополимеров в растворах необходимо иметь такие системы в чистом виде. Вместе с тем он развивал представление о том, что в ряде случаев механическая смесь двух даже несовместимых друг с другом полимеров (полиэтилен и поливинилхлорид) ведет себя и по механическим свойствам, и по способности к кристаллизации так же, как привитый сополимер из этих же компонентов. Одновременно И. Ландле упомянул о возможности получения привитого сополимера (А. Бандре), когда действием растворителя удавалось отделить боковые привитые ветви от основной цепи вследствие большей энергии взаимодействия этих боковых ветвей с молекулами растворителя по сравнению с энергией связи основной цепи и привитых отрезков. По мнению И. Ландле сходство в свойствах смесей полимеров и привитых сополиме-

ров делает необязательным стремление к образованию химической связи между разнородными полимерными молекулами.

Последнее утверждение вызвало возражения со стороны А. Шапиро (Франция), отметившего, что любая механическая смесь полимеров будет двухфазной и не стабильной из-за стремления к разделу фаз. Вместе с тем А. Шапиро указал, что для практического использования привитых сополимеров не обязательно иметь их в чистом виде, а можно использовать и в смеси с гомополимерами, а для изучения закономерностей в свойствах таких систем совершенно необходимо иметь дело с чистыми привитыми сополимерами и получать их из чистых мономеров и полимеров. А. Шапиро подчеркнул, что ему пока еще неизвестны работы, проведенные с чистыми в этом отношении объектами. Эта точка зрения нашла свое отражение в выступлениях К. Бэмфорда (Великобритания), Г. С. Колесникова (СССР) и М. Матага (Франция), причем последний отметил целесообразность использования «живых» полимеров Шварца для получения чистых систем и подчеркнул важность изучения чистых привитых сополимеров для разработки связанных с этим теоретических проблем. Возражая И. Ландле, М. С. Акутина (СССР) отметил, что свойства привитых сополимеров, определяющие их практическое использование, как правило, всегда выше, чем свойства механических смесей полимеров. Интересные данные привел в своем выступлении Р. Сереза (Великобритания), показавший, что практическое применение привитых сополимеров в Англии включает использование их в смеси с гомополимерами, что иногда даже улучшает свойства полимерных материалов по сравнению с таковыми из одних привитых сополимеров. Он указал на семь таких систем, нашедших практическое применение и получаемых в промышленном масштабе методами механо-химии: 1) блок-сополимер поливинилформала и полиметилметакрилата (ПММА), разбавленный этими же гомополимерами; используется в качестве клеящего вещества; 2) и 3) системы полиэтилен — ПММА и полипропилен — полистирол; 4) система эпоксидная смола — ПММА; последний вводят для повышения термостойкости смолы; 5) привитый сополимер НК — ПММА, разбавленный как НК, так и ПММА; используется для получения изоляционной пленки; 6) привитый сополимер поливинилхлорид — ПММА; введение первого из них увеличивает огнестойкость ПММА; 7) тройной сополимер полистиленоксид — ПММА — полистирол; в твердом состоянии этот полимер воскоподобен, при плавлении становится каучукоподобным; его можно спить диизоцианатами.

Обсуждая вопрос о свойствах привитых сополимеров, П. В. Козлов (СССР) указал на важность термодинамического метода исследования растворимости таких систем и отметил исключительно интересную проблему изучения структуры привитых сополимеров, состоящих из упорядоченных компонентов.

По мнению И. Ландле в конденсированном состоянии, в отличие от гомогенного раствора, поведение привитых сополимеров определяется кинетическими, а не термодинамическими факторами. По данным последнего, винилиденхлорид, привитый на полистирол, кристаллизуется очень медленно, а при проведении реакции прививки в растворе кристаллизация вообще не имеет места.

Оценивая эффективность различных методов получения привитых сополимеров, М. С. Акутина указал, что в отличие от ультразвукового и механического способов, дающих выходы 8—15%, предложенный им метод электрогидравлического удара дает возможность повысить выход продуктов реакции до 60—70%. Попытка сравнения различных методов прививки — радиационного, механо-химического метода озонирования и др. была предпринята Р. Байером (США), однако она встретила возражения со стороны П. Лебеля (Франция), который указал, что в силу различных принципов этих методов общую основу для сравнения найти нельзя и что свойства привитых сополимеров, полученных разными методами, часто оказываются несравнимыми.

Дискуссия по вопросам полимеризации при низких температурах и в твердом состоянии вылилась фактически в обсуждение выдвинутой Н. Н. Семеновым на пленарном заседании Симпозиума концепции о роли коллективных взаимодействий в процессах полимеризации. Открывший дискуссию краткий доклад Э. И. Адировича (СССР) представлял собой попытку квантовомеханической трактовки гипотезы Семенова. Приводим краткое изложение сообщения Э. И. Адировича. Энергия активации реакции присоединения молекулы мономера к полимерному радикалу при переводе неспаренного электрона на возбужденный уровень должна уменьшаться почти до нуля. Способность возбужденного полимерного радикала к безактивационному присоединению молекулы мономера обусловлена увеличением кулоновских членов в энергии взаимодействия, вследствие чего отталкивание, вызываемое обменными интегралами, существенно ослабляется или подавляется вовсе за счет притяжения, связанного с монотонным уменьшением кулоновских интегралов при сближении радикала и молекулы. Поскольку при присоединении очередной молекулы мономера одновременно с передачей свободной валентности происходит передача энергии возбуждения на конечный атом углерода, то создаются предпосылки для безактивационного присоединения следующей мономерной единицы. При благоприятных расположениях и ориентации молекул мономера (например, в кристалле) рост полимерной цепи представляет собой единый элементарный акт, связанный с передачей электронного возбуждения (экзитона). Если обменное взаимодействие между частицами, обра-

зующими периодическую структуру, достаточно мало, то экситон успевает изменить равновесное расположение атомов в том месте, где он находится. Тогда экситон представляет собой уже совместное перемещение электронного возбуждения и локальной упругой деформации кристаллической решетки. В системе из двух упорядоченных конфигураций вещества — мономерной и полимерной — экситон может распространяться как волна электронного возбуждения, сопровождаемая волной остаточной деформации, связанной с изменением конфигурации атомов при переходе от мономера к полимерной цепи. Расчет показывает, что при этом фронт полимеризации перемещается со скоростью  $10^5 \text{ см/сек}$ , т. е. со скоростью ударной волны с выделением тепловой энергии, равной разности в энергии  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. За время жизни экситона ( $\sim 10^{-8} \text{ сек}$ ) может образоваться полимерная цепь длиной в  $10^4 - 10^5$  молекул.

С трактовкой механизма взрывной полимеризации мономеров в твердом состоянии, согласующегося в его основных чертах с гипотезой Н. Н. Семенова, выступил М. Мага (Франция). В. А. Кабанов (СССР) в своем выступлении подчеркнул роль фазовых переходов типа стекло — кристалл, происходящих в твердом мономере, когда в процессе перестройки в упорядочивающейся системе осуществляется некоторая подвижность молекул, необходимая для реализации единого полимеризационного акта. С. С. Уразовский (СССР) отметил, что наблюдаемые резкие отклонения от монотонности на кривых температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь для растворов при температурах, соответствующих фазовым переходам 2-го рода, также, по-видимому, объясняются кооперативным механизмом превращений, протекающих в приэлектродном слое растворов. В обсуждении приняли участие также В. В. Боведский, Н. Д. Соколов, С. З. Рогинский, М. В. Волькенштейн (СССР), Л. Тер-Минасян (Франция), которые привели новые экспериментальные и теоретические положения, свидетельствующие в пользу справедливости теории, предложенной Н. Н. Семеновым. Е. В. Кувшинский (СССР), указавший на факт быстрой полимеризации стирола, сжатого при  $70^\circ$  до  $7000 - 8000 \text{ atm}$ , при возникновении кристаллической фазы, заметил, что полимеризация, с точки зрения цепной передачи состояния возбуждения, представляет собой лишь один из аспектов полной теории процесса. В. И. Гольданский (СССР) на основании исследования радиационной полимеризации фенилацетилена высказал соображение о том, что механизм, предложенный Н. Н. Семеновым для процессов полимеризации в твердой фазе, применим и к структурированным жидкостям.

В день свободных дискуссий состоялась также демонстрация цветного научного кинофильма Д. Адлера (США) о полимеризации в твердом состоянии.

Участники Симпозиума выражали большое удовлетворение формой организации таких дискуссий и плодотворностью обсуждения на них научных проблем полимерной науки.

\* \* \*

Прошедший Московский Симпозиум по макромолекулярной химии, наиболее крупный по числу его участников и по числу заслушанных докладов и сообщений, несмотря на некоторые ограничения его научной программы, продемонстрировал большие успехи в развитии исследовательских работ по химии полимеров как в зарубежных странах, так и в СССР.

Здесь следует с удовлетворением отметить, что уровень советских докладов, представленных на симпозиум, был не ниже, а в ряде направлений выше докладов зарубежных исследователей. Симпозиум проходил в обстановке дружественных деловых контактов, способствовал возникновению новых и углублению существующих научных связей ученых различных стран, работающих в области полимерной науки и в этом также его большое положительное значение.

П. В. Козлов, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ