

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

№ 12

1967

ХРОНИКА

УДК 002.704.31

XIX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ В БЕЛЬГИИ

Девятнадцатый международный симпозиум по макромолекулярной химии проходил с 12 по 16 июня 1967 г. в Брюсселе и Лувене (Бельгия).

На симпозиуме был рассмотрен широкий круг проблем химии и физики полимеров. Программа симпозиума включала 5 пленарных, 10 главных лекций и 92 доклада на секциях. Работа симпозиума проходила на 10 секциях. Советский Союз был представлен делегацией в составе 47 человек. Советскими учеными была прочитана пленарная лекция (академик В. А. Каргин), главная лекция (проф. А. А. Берлин) и сделано 12 докладов на различных секциях симпозиума. Симпозиум открылся лекцией проф. Г. Марка (США), посвященной взаимосвязи исследований в области синтетических полимеров с некоторыми проблемами биохимии. Он подчеркнул необходимость изучения ряда аспектов структурного характера, таких, как стабилизация спиралей водородными связями, прочности водородных связей, их зависимость от природы соседних звеньев, растворителя, температуры. Отметив важное значение исследований устойчивости полимеров в организме, Марк сообщил, что устойчивость полимеров во взрослом организме иная, чем в растущем. Докладчик отметил большие перспективы использования полимеров для склеивания костей и в стоматологии. В заключение он также остановился на проблеме совмещения полимеров с кровью.

На первой секции рассматривались вопросы о новых путях синтеза и строении полимеров. В лекции проф. С. Боуна (Англия) отмечались достижения в исследовании новых катализитических систем ионной полимеризации и особенно подробно рассмотрены проблемы переноса электрона и роли ион-радикалов в процессе катионной полимеризации. Лектор отметил роль сольватации катиона при инициировании полимеризации окиси этилена ионами $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-$, высказал предположение о том, что такой метод инициирования позволяет получить «живые» полимеры. Для инициирования полимеризации «свободными» катионами Боун предложил использовать такие соли карбоневого иона, как соли трифенилметила ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+ \text{H}^-$ и тропилия ($\text{C}_7\text{H}_7^+ \text{X}^-$). В качестве аниона X используются ClO_4^- , SbCl_6^- , BF_4^- , PF_6^- и др. Путем варьирования аниона обрыв цепи можно полностью исключить (для PF_6^-) и получить таким путем «живые» полимеры при полимеризации по катионному механизму. В случае катиона тропилия процесс инициируется не свободными катионами, а катион-радикалами. Показана эффективность катионов, обладающих высокой электроотрицательностью, при полимеризации олефинов с электронодонорными заместителями. Лектор привел данные о спонтанной полимеризации при смешении электрофильных и нуклеофильных мономеров, приводящей к образованию смеси двух гомополимеров (винилизобутилового эфира и винилиденцианида).

Проф. С. Окамура (Япония) рассмотрел вопрос о влиянии заместителей на реакционную способность мономеров в катионной полимеризации, о геометрической изомерии в связи с проблемой механизма раскрытия двойной связи. Лектор остановился также и на рассмотрении путей установления дитактичности полимеров, получающихся при катионной полимеризации дизамещенных олефинов. Установлено, что электронодонорное влияние метильной группы настолько повышает реакционную способность β -метилстирола, что он легко сополимеризуется, а отрицательный вклад стерических препятствий очень мал. Лектор сообщил о полимеризации β -алкилстиролов, а также о том, что в специально подобранных условиях стереоспецифической катионной полимеризации (гетерогенные реакции) *цикло*-пропенильные эфиры проявляют более высокую реакционную способность, чем их *транс*-изомеры. С. Окамура привел данные об использовании спектров ЯМР высокого разрешения для определения дитактичности. Он показал, что протоны β -метильной группы чувствительны к стереоизомерии полимера.

Лаурин и Парравино (США) сообщили об электрохимическом инициировании полимеризации 4-винилпиридина в аммиачных растворах солей щелочных металлов;

предполагается анион-радикальное протекание процесса в прикатионном пространстве.

Работа С. Малхотра, А. Дешканде и С. Капура (Индия) посвящена полимеризации стирола на комплексном катализаторе на основе $ZrCl_4$ и $ZrCl_3$ с $Al(iso-C_4H_9)_3$. Показано, что скорость полимеризации увеличивается только до определенной концентрации катализатора.

М. Шварц (США) в докладе «Структура растущих концов в анионной полимеризации и их значение для синтетических процессов», рассмотрел ряд вопросов анионной полимеризации «живых» цепей. В частности, исследовано влияние диэлектрической проницаемости растворителей и температуры. Изучено равновесие между центрами различного типа, исследована их реакционная способность. Указано, что преобладающее влияние сольватации в ряде случаев искачет проявление обычной корреляции между равновесием диссоциации ионных пар и диэлектрической постоянной.

Н. Ямадзаки и С. Калебара (Япония) сообщили об эффективности системы $Ti(OC_4H_9)_4$ — алкилалюминийхлорид при полимеризации хлоропрена и винилхлорида; полимеризация ускоряется добавлением CCl_4 и CBr_4 . Сопоставление констант сополимеризации свидетельствует об ионном или координационном механизме процесса, однако микроструктура полученного полихлорпрена близка к таковой для радикального процесса. В работе М. Марека и М. Шмидлера (Чехословакия) установлена повышенная активность двойной системы $TiCl_4$ — $AlBr_3$ при полимеризации изобутилена, что свидетельствует об образовании высокоактивных комплексных соединений ионного характера типа $(TiCl_3^+ AlCl_3Br_3^-)$, находящихся в равновесии с компонентами катализатора. Доказательству (с помощью УФ-спектроскопии) существования комплекса с переносом заряда (КПЗ), как переходного состояния при циклосополимеризации 1,4-диенов с алкенами, посвящена работа Дж. Батлера и Ч. Кепланта (США). Образование КПЗ обеспечивает выгодную предварительную ориентацию сомономеров. О полимеризации полярных мономеров на катализаторах Циглера — Натта сообщили У. Джинани, Г. Брюкнер, Э. Пеллино, А. Кассата (Италия). В этой работе использовались мономеры, взаимодействие полярных групп которых с катализатором затруднено по стерическим причинам, а также мономеры, предварительно закомплексованные с кислотами Льюиса, использующимися при изготовлении катализатора. Применялись также мономеры, электронодонорные свойства гетероатома которых ослаблены сопряжением с атомом кремния.

Е. Ангелеску и С. Николеску (Румыния) проведено сопоставление структуры некоторых растворимых катализитических комплексов с их катализитической активностью в реакции полимеризации ацетилена, установлена корреляция между катализитической активностью комплексов и электропроводностью их растворов. И. Зильмюке, П. Ремпф и И. Паррод (Франция) доложили о синтезе «звездчатых» макромолекул анионной сополимеризацией путем введения в раствор «живого» полистирола дивинилбензола, образующего линейные блоки на концах живой цепи полистирола. Эти блоки служат «гребенкой», к которой присоединяются цепи полистирола с образованием «звездчатого» полимера.

Д. Стилл, Г. Херрис, М. Бедфорд и Л. Готтер (США) сообщили о получении термостойких полимеров, содержащих звенья пиразола и триазола, путем 1,3-дипольного присоединения. О получении полимеров, содержащих поливалентный иод, сообщили Г. Ливинсон и Д. Салливен (США); эти аморфные, относительно стабильные полимеры нерастворимы в органических растворителях. В докладе А. Уинтона и Д. Чаплина (США) приведены результаты исследований по синтезу полимеров с сопряженными двойными связями сополимеризацией дихлорпротоанемита с винильными соединениями. И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Ю. Ю. Байрамов и Б. А. Кренцель в сообщении о полимеризации 4-метакрилилоксибензойной кислоты в нематическом и жидкокристаллическом состояниях показали, что в жидкой фазе природа растворителя не оказывает значительного влияния на кинетику процесса. В нематической форме (смесь этого мономера с ноноилоксибензойной кислотой) имеет место значительное увеличение скорости полимеризации и молекулярного веса полимера. Повышение скорости имеет место и в предпереходном состоянии, которое реализуется при меньших концентрациях мономера по сравнению с составом смеси в жидкокристалле. Высокие скорости полимеризации и молекулярные веса в предпереходном состоянии объясняются возникновением гетерофазных флуктуаций. Ф. Тейсен и Ф. Даван и Т. Дюрон (Франция) сообщили о получении диолефиновых гомополимеров с использованием различных кобальтовых катализаторов. Полученный полибутиддиен, например, содержал приблизительно эквимолярное количество 1,4-*чис*- и 1,4-*транс*-звеньев, причем содержание этих структур не зависит от ряда факторов, влияющих обычно на стереоспецифичность катализаторов. Дж. Кеннеди (США) рассмотрел реакционную способность и структурные аспекты при катионной полимеризации моно- и диолефиновых производных кобальтана в присутствии $AlCl_3$ и $Al(C_2H_5)_2Cl_2$. По его данным реакционная способность мономера и структура полимера определяются вероятностью гидридного переноса и стерическими напряжениями в образующихся макромолекулах. М. Асфазадурьян и М. Прайс (Франция) сообщили о получении новых полимерных комплексов взаимодействием ненасыщенных дизамещенных углеводородов с карбонилом никеля. М. Бренделе, Р. Кенпель и А. Бандре (Франция) отметили особый вид межмолекулярной перегруппировки

некоторых блок-сополимеров в растворе. Авторы объясняют указанный эффект микрогетерофазностью системы, образующейся при сополимеризации (например, стирола с метилметакрилатом). В докладе О. В. Каргиной, В. А. Кабанова и В. А. Каргина были представлены результаты изучения процесса полимеризации 4-винилипиримидина на поликислотных матрицах. Показано, что механизм полимеризации, предложенный ранее для случая сильных полимерных кислот и оснований, оказывается справедливым и для растворов полиакриловой кислоты. В докладе Г. Каммера, Т. Шуккля и Г. Шеферманна «О синтетических матричных реакциях» авторы сообщили о синтезе монодисперсных полимеров путем «внутримолекулярной» полимеризации акрилатов многоядерных полифенолов (многоядерные полифенолы играют роль матриц). М. Имото, К. Такелото, И. Шуто и Н. Азума сделали сообщение об участии имидазола в винильной полимеризации (в отсутствие радикальных инициаторов). Они показали, что в системе, содержащей цецилозу, воду, CCl_4 и 1-винил-2-имидазол, осуществляется самоизвольная полимеризация последнего. В инициировании принимает участие комплекс между имидазолом и цецилозой. Дж. Бергер и М. Лазар (Чехословакия) исследовали полимеризацию метилметакрилата, инициируемую фоточувствительным комплексом тетрагидрофуран — малеиновый ангидрид в парафиновых смесях при облучении видимым светом. Показано, что при температурах ниже температуры плавления смеси полимеризация протекает в 35 раз быстрее и с меньшей энергией активности, чем при той же температуре в инертном растворителе. П. Вандевайер и Ж. Сметс (Бельгия) сообщили о получении полимеров, меняющих окраску при освещении. Это основано на раскрытии под действием света спиралевого цикла с образованием коллоидной структуры, поглощающей в более длинноволновой области.

На второй секции, посвященной химическим превращениям полимеров, состоялись две общие лекции и 26 секционных докладов. В лекции «Некоторые основные положения о реакциях в полимерных цепях», проф. И. Сакурада (Япония) рассмотрел весь круг работ по изучению влияния полимерной структуры на реакционную способность функциональных групп, а также на скорости реакций гидролиза, этерификации и т. п., протекающих в полимерных соединениях. В лекции проф. Р. С. Шульца (ФРГ) были рассмотрены новые химические реакции полимеров, как-то: превращения полиакролеинов, изомеризация в цепях макромолекул (в том числе оптически активных, содержащих «атропоизомерные» боковые группы), превращения в макропептиках, ведущих к образованию стабильных радикалов или ионов, и др. В докладе Р. Хорнхольда и др. (ГДР) сообщалось о превращении поли- α -хлоракрилонитрила в полимеры с сопряженными связями — полицианополиены, обладающие полупроводниковыми свойствами, высокой термостабильностью, paramагнетизмом и каталитической активностью. С. Пиназзи, Г. Гениффэ, Г. Левеск, Д. Рекс и А. Плердо (Франция) доложили о присоединении реагентов к диеновым полимерам и их модельным соединениям; рассмотрены реакции галоидирования, галогенметоксилирования и дигалокарбенирования. В докладе И. Галто, С. Грубжика, Р. Ремпе и Г. Бенуа (Франция) сообщалось о получении и исследовании привитых сополимеров методом карбанионной дезактивации; при этом получаются гомогенные продукты, пригодные для их детального физико-химического анализа в растворах. А. Серво и Б. Дезро (Бельгия) доложили о термической деструкции поливинилацетона, а И. Донне, Г. Петер и Г. Рисс (Франция) — о термической полимеризации стирола в присутствии сажи, при которой вначале наблюдается ингибирование полимеризации, а затем ее ускорение. В докладе Г. Бекса, А. Шапиро, Н. Хаглина, А. Ендриховской-Бонамур и Т. О. Нейла (Франция) сообщалось о получении полу-проницаемых кислых, основных и смешанных мембранных путем радиохимической прививки (акриловой кислоты, винилпиримидина и т. д.), к политетрафторэтилену. Я. М. Паушкия и Г. Н. Лосев (СССР) доложили о макрополимеризации полиэтилена в вакууме под действием безводной щелочи, протекающей, по мнению авторов, по анионному механизму.

И. Креста, И. Майер и К. Веселы (Чехословакия) доложили результаты термической и термоокислительной реакции низкомолекулярного полипропилена с треххлористым титаном. Н. А. Платэ, М. А. Ямпольская, С. Л. Давыдова и В. А. Картин (СССР) сообщили о химических превращениях и каталитической активности в реакциях полимеризации макромолекулярных полилитиевых соединений, полученных методом непрямого металлизации галоидпроизводных полиэтилена или действием комплекса *n*-бутиллитий- $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -тетраметилэтилендиамин на полистирол, поли-4-метилстирол или их сополимеры с пропиленом. Р. Радо и Д. Шимункова (Чехословакия) изучили реакцию полизобутилена, полистирола и полиэтилена с перекисью дикумила в бензоле; в качестве низкомолекулярного модельного соединения авторы использовали *n*-гептан. В своем докладе Г. Бигель, Р. Блюментайн и И. Петерсон (США) сообщили о получении привитых полиуретанов замещением карбонатного водорода в исходных полиуретанах на ненасыщенные или гидроксилсодержащие радикалы; ненасыщенные группы использовали для радикальной полимеризации в присутствии инициаторов, а оксиэтильные — для конденсации или окислительно-восстановительных реакций. Доклад Г. Одияна и Р. Крузе (США) был посвящен математическому анализу реакций прививки мономера к полимерной цепи под действием γ -излучения, причем отмечено, что экспериментальные данные (о прививке смеси стирол — акрилонитрил к полиэтилену высокой плотности) удовлетворительно

совпадают с расчетными. М. Рао и С. Палит (Индия) сообщили о методе получения полиамфолита из полиакрилонитрила по реакции Гофмана; предложены возможные механизмы реакции. В своем интересном докладе Г. Харвуд и Н. Джонстон (США) доложили о количественном исследовании внутримолекулярной циклизации сополимеров метилметакрилата с хлористым или бромистым винилом, а также тройных сополимеров этих мономеров со стиролом. Расчет доли незациклизованных звеньев метилметакрилата проводили с помощью вычислительной машины; расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными. В целом результаты статистического анализа указывают, что соседние звенья в сополимерах реагируют по закону случая. А. Госкелл, И. Джервази, Д. Вудс и В. Станнэтт (США) доложили результаты исследования по анионной прививке полистирола и полизопрена к живым цепям поли-2-винилпиридину, а Г. Елинек и С. Липшвик (США) — по образованию и фотолизу комплекса изотактической полиметакриловой кислоты с ионами Cu^{2+} . В докладе Д. Беллуша, П. Слама, П. Градловича, З. Маюсека и Л. Дуржиновой (Чехословакия) сообщалось о фотомодификации и фотодеструкции поли-4-бензоилоксистирола и поли-4-крезилметакрилата под действием УФ-света. И. Павлинец и М. Лазар (Чехословакия) доложили о результатах кинетического анализа реакций привитой полимеризации и определения реакционной способности первичных радикалов инициатора по отношению к полимеру и мономеру. И. Санто (Венгрия) количественно определил состав продуктов полимерологических превращений и привел методику установления связи между глубиной реакции и составом ее продуктов на примере аминирования бис-хлорметильного производного полистирола.

Л. Одор (Венгрия) сообщила о взаимосвязи структуры полипропиленового волокна и скорости привитой сополимеризации метилметакрилата из паровой фазы на это волокно.

Г. Деллженн и У. Ларидонн (Бельгия) сообщили о синтезе светочувствительных полимеров, содержащих арилазидогруппы, методом межфазной поликонденсации, а Ш. Давид, А. Де-Пон, Г. Гейксенс (Бельгия) — об исследовании кинетики хелатообразования полиметакриловой кислоты различной тактической (изотактическая, синдиотактическая) с ионами Cu^{2+} .

В докладе В. Аслана, И. Сиута, К. Ронкеа и Е. Рицеску (Болгария) сообщалось о реакциях поперечной спивки полиэтилена высокого давления, для чего предложен метод оценки степени спивки по кривой изменения вязкости во времени на пластографе Брабендора.

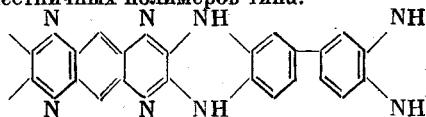
В докладе И. С. Лишанского и В. А. Цитохцева (СССР) рассмотрены общие характеристики открытой авторами реакции образования циклопропановых звеньев в цепях полимеров при присоединении карбенов по двойным связям в цепи, рассмотрены стереохимические аспекты этой реакции и показана возможность осуществления асимметрического синтеза с ее помощью.

В докладе В. С. Пшежецкого, И. Массуха и В. А. Кабанова (СССР) были рассмотрены катализические свойства полимеров и сополимеров 4-винилпиридина в реакции образования уретановой связи. Было показано, что сополимеры винилпиридина со стиролом обладают большей катализической активностью по сравнению с мономерными продуктами и гомополимером, что объяснено увеличением микроконцентрации одного из реагентов вблизи активного центра на макромолекуле за счет избирательной адсорбции реагента полимерной цепочкой.

На третьей секции, посвященной реакциям поликонденсации и аддитивной полимеризации, в докладе Е. Турской и А. Демас (Польша) сообщалось об исследовании процесса поликонденсации, в котором состояние равновесия сдвигается выведением из реакционной среды полимера путем добавления в реакционную смесь осадителя. Это способствует повышению молекулярного веса полимеров. Ч. Овербергер и Г. Паркер (США) сделали доклад о синтезе и исследовании оптически активных высокомолекулярных полiamидов из $D(-)$ - β -метил- ϵ -капролактама, полученных с использованием гидрида натрия как катализатора, и N-ацетилкапролактама как инициатора. Была исследована дисперсия оптического вращения, но она не дала доказательства наличия в растворе преимущественных асимметрических конформаций. Исследование механизма полимеризации с миграцией водорода при основном катализе посвящена работа Л. Тросса-Релли, М. Гуальто, Г. Камино (Италия). Исследована реакция полимеризации акриламида, приводящая к образованию поли- β -алавина в среде метилпирролидона с третичным бутилатом натрия в качестве катализатора. М. Михайлов и И. Диаманова (Болгария) сделали доклад о получении олигоэфирмалеинатов, содержащих изоциануровые коллья с целью повышения огнестойкости пластиков. Х. Хабольт (ФРГ) провел исследования дифракции рентгеновских лучей линейных и циклических олигомеров найлона-6. Зависимость степени кристалличности от коэффициента полимеризации имеет минимум, после чего кристалличность с увеличением коэффициента полимеризации возрастает. Переход к процессам, типичным для полимеров происходит при сравнительно низких коэффициентах полимеризации. Дж. Кемпекс (Голландия) сообщил результаты исследований по этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем при атмосферном давлении. Применение в качестве среды олигомерного этилентерефталата сопровождается значительным возрастанием скорости этерификации.

Четвертая секция была посвящена получению и изучению свойств термостабильных полимеров. Она открылась лекцией Ч. Марвела (США), который сообщил

о синтезе серии полимидацолов и других азотсодержащих гетероциклических полимеров. Перспективными являются борсодержащие аналоги полибензимидазола и вещества, содержащие дитиазольные циклы. Марвелом получена серия полиарилен-бензимидазолов, выдерживающих нагревание на воздухе до 500—550°. Им развиваются работы по синтезу лестничных полимеров типа:



которые при 900° теряют в весе лишь 15%. Румынскими исследователями Л. Стоянской, Е. Мантуа, Г. Немута и И. Цугравской сделан доклад о синтезе поли-1,2,4,5-тетразинов по реакции димидаэфиров и гидразина. Под действием соляной кислоты дигидротетразиновый цикл перегруппированывается в аминотриазольный. Б. Силлон и Г. Гаудемарис (Франция) сообщили о получении полипириди-2-хинозалонов конденсацией бензоксазинов с ароматическими диаминами. Полимеры этого класса не теряют в весе при нагревании до 420° и растворимы в о-хлорфеноле. В докладе И. Престона, Р. Смита, В. Блака и Т. Тольберта (США) описан синтез политетрафталамида, исходя из 4,4'-диаминобензанилида и терефталилхлорида. Полимер образует волокна, сохраняющие прочность при 400°. В докладе Г. Баха и сотр. (США) описан синтез азополимеров окислительными сочетаниями первичных ароматических диаминов в присутствии CH_2Cl_2 в растворе в пиридине, диметилформамиде и др.

А. А. Берлин (СССР) сообщил о синтезе полимерного индиго, исходя из 3,3'-дикарбоксибензидин-N,N-дигукусной кислоты. Г. Ван Дорт, К. Де Ионг, В. Мийс (Нидерланды) привели данные об использовании окислов металлов (PbO_2 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Ag_2O) для окислительного сочетания 2,6-дизамещенных фенолов с получением полифениленоксидов. Д. Джонс (Англия) сделал сообщение о взаимодействии полипирамеллитимидов с гидразином, в результате чего полимиид разлагается на соответствующие диамины и дигидразины. Автор применил эту реакцию для облегчения формования изделий из полипирамеллитимидов. В докладе А. Гюйо, Р. Сидарта и М. Бартолина (Франция) сообщалось о свободнорадикальном механизме распада полифенилсилоxана, имеющего лестничную структуру.

Пятая секция, посвященная рассмотрению электрических свойств полимеров, открылась лекцией А. А. Берлина, в которой были рассмотрены некоторые основные проблемы и тенденции в развитии химии и физико-химии полимеров с системой сопряжения. В работе И. Гонзела и М. Глустовского (Чехословакия) изучались электрические свойства полианилинов и их комплексов с йодом. Отмечена «металлическая» проводимость последних, обусловленная, по мнению авторов, образованием структур за счет водородных связей. Изучен характер изменения потенциала восстановления в зависимости от длины цепи. Эти же полимеры были объектом исследования К. Ульберта (Чехословакия), который изучал спектр ЭПР и полупроводниковые характеристики полианилинов с йодом. Отмечен экстремальный характер зависимости числа параметрических центров и величины энергии активации от содержания в комплексе акцептора. Высказано предположение, что энергия активации электропроводности складывается из активационного роста количества носителей и их подвижности. И. М. Юзефович, Л. Перихон, Р. Бовей (Франция) рассматривают явления проводимости в полианилине как окислительно-восстановительную реакцию. Они установили, что соотношение электронной и ионной составляющих электропроводности зависит от материала электродов. Проводя электрохимическое восстановление одного из электродов (изготовленного из полианилина), докладчики осуществляли кумуляцию тока, реализовав тем самым создание источника тока (типа аккумулятора) на основе полимеров с системой сопряженных связей.

Доклад П. Шименского и М. Кричевского (Польша) был посвящен выяснению причин, обуславливающих активационный характер электропроводности в полимерах с системой сопряжения. Для математический анализ распределения ловушек в образце и показано, что энергия активации проводимости определяется количеством ловушек и глубиной их залегания. О полупроводниковых свойствах полимерных хелатов порфиразиновой структуры сделали доклад Г. Манеке и Д. Ворле (ФРГ). Авторы пришли к заключению, что наибольшей проводимостью характеризуется полимер, в котором молярное соотношение тетрацетилэтилена к меди соответствует стехиометрическому ее содержанию в хелатном комплексе. Заслуживает внимания наблюдение авторов, что смешанные хелаты, как правило, имеют электропроводность, значительно превышающую электропроводность смеси простых хелатов.

Шестая секция, посвященная изучению селективных мембранных, а также явлений переноса и обмена, было заслушано пять докладов. Первые два — А. Ньюса и Г. Парка (Великобритания) и И. Петропулоса и П. Роуссиса (Греция) — о диффузии растворителей, а также реагентов, вызывающих набухание, в большом наборе полимеров. В следующем докладе (И. Михаэли, и Т. Байерано (Израиль)) были рассмотрены вопросы абсорбции солей из водных растворов нерастворимым в воде сэндвичевым полимером, например, поливинилtrimетиламмоний — полистиролсульфокислота. Предложено математическое описание зависимости между величиной фракции полимера, содержащей адсорбированную соль, и активностью ионов этой соли в растворе. В большом докладе Д. Доусона, В. Дорста и П. Мирса (Шот-

ландия) излагались данные исследования процесса течения растворителя через катионообменную мембрану (полифенолсульфокислота), разделяющую растворы SrBr_2 разной концентрации: в случае разбавленных растворов (0,01—0,07 мг-экв/мл) течение растворителя совпадает с направлением нормального осмотического давления, а в более концентрированных растворах (0,1—0,2 мг-экв/мл) появляется аномальное отрицательное осмотическое давление. Авторами было показано также, что коэффициент трения для систем растворитель — мембрана и ион — растворитель возрастает, а для системы ион — мембрана уменьшается при увеличении концентрации раствора. Протекающий в мембране процесс представлен авторами таким образом, что перемещение аниона соли происходит в порах мембраны, заполненных раствором, а движение противоиона Sr^{2+} — через плотную гелеобразную среду мембранны. Особый интерес на этой секции вызвал доклад Т. Гузмана и Е. Рианде (Испания) о синтезе и исследовании свойств анионообменных мембран, полученных радиационной привитой сополимеризацией смеси 4-винилпиридина и акрилонитрила (до 120—150%) к аллилцеллюзке (в присутствии бензоина в качестве сенсибилизатора) с последующим превращением в четвертичную форму. Катионообменные мембранны были получены прививкой в аналогичных условиях метакриловой кислоты (до 100%). Отмечены хорошие электрохимические и механические характеристики полученных мембран: так, равновесный потенциал устанавливается быстро (< 1 мин.) и остается постоянным в течение длительного времени.

В качестве обзорных лекций на этой секции были представлены лекции проф. А. Качальского (Израиль) и проф. Г. Грегора (США). В лекции А. Качальского, озаглавленной «Процессы переноса и обмена в синтетических полимерах», рассматривалось применение термодинамики необратимых процессов для случаев переноса жидкости и электрического тока в мембранных. Автор экспериментально проиллюстрировал химическую машину, работающую по механо-химическому циклу (разработан совместно с Штейнбергом и Оплаткой) при использовании белковых волокон на основе дубленого коллагена, путем последовательного набухания коллагена в чистой воде и сжатия набухшего коллагена в солевом растворе, например LiBr . В лекции Г. Грегора были рассмотрены общие вопросы приготовления и использования селективных мембран, полученных из полистиролсульфокислоты или действием триметиламина на хлорметилированный полистирол, как то: диффузия и величина пор, влияние коэффициента замещения на пропускание и удельную проводимость мембран, электроосмотическая скорость прохождения ионов через поры и т. п.

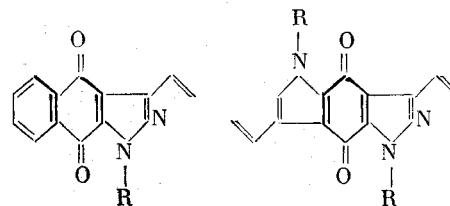
В целом доклады этой секции позволяют судить об общем уровне исследований в этой сравнительно новой области полимерной химии.

На седьмой секции, посвященной парамагнитным свойствам и электрообменным смолам, было сделано всего пять докладов, из которых общая лекция проф. Н. Грасси (Великобритания) была посвящена применению метода ЭПР к исследованию радиационной деструкции гомо- и сополимеров.

На примере деструкции полистирола было показано применение метода дейтерирования (цепи или ядра) для идентификации образующихся радикалов. На примере деструкции полизтилена было показано, каким образом метод ЭПР может быть использован для исследования влияния величины дозы на природу образующихся радикалов. При исследовании радиационной деструкции поливинилхлорида наблюдалась антибатная зависимость между концентрацией радикалов и содержанием HCl в продуктах деструкции. На примере сополимеров метилметакрилата с акрилонитрилом и со стиролом было показано, что сополимеры образуют радикалы, отличные по своей природе от радикалов, образующихся при деструкции чистого плиметилметакрилата. К. Такатура и Б. Рэнби (Швеция) доложили о применении метода Диксона и Нормана для изучения радикалов методом ЭПР в потоке при исследовании совместной полимеризации (для системы винилацетат — акрилонитрил, акриловая или метакриловая кислоты, акриламид или малеиновая кислота).

В докладе Г. Генриши-Оливе и С. Оливе (Швейцария) «Применение магнитных методов к исследованию активных центров полимеризации с участием гомогенных катализаторов Циглера — Натта» содержался интересный материал по использованию метода ЭПР для выяснения природы активных центров полимеризации этилена на $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}_2$. В докладе Ф. Тюдеша (Венгрия) сообщалось о применении метода ЭПР для исследования свободных радикалов, возникающих при взаимодействии полимерного радикала с инициаторами, например с ароматическими нитрозосоединениями.

Доклад Г. Манеке и Г. Рамлова (ФРГ) был посвящен синтезу и исследованию свойств электрообменных смол на основе полимеров и сополимеров пятнадцати различных винилпиразолохинонов типа:



Авторы отметили, что окислительно-восстановительная емкость таких сополимеров значительно выше, чем полимеров на основе винилантрахинона.

Программа работы восьмой секции включила одну общую лекцию и три сообщения, посвященные общей теме «Вращательная дисперсия и оптически активные синтетические полимеры». В лекции проф. П. Пинно (Италия) отмечалось, что исследование оптической активности является одним из наиболее перспективных методов изучения конформации макромолекул в растворе, хотя использование этого метода затруднено из-за отсутствия расчетных величин вращения. Кроме общих аспектов оптической активности полимеров были рассмотрены соотношения между оптическим вращением и структурой полимера или его спиральной конформацией, а также соотношение между вращательной способностью и стереорегулярностью винильных полимеров. В сообщении Ф. Чиардели (Италия) приведены результаты исследования оптически активных алкилвинилкетонов общей формулы $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_n - * \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{C}_2\text{H}_5$, полученных как спонтанной, так и инициированной LiAlH_4 полимеризацией. Химическое поведение триалкилалюминия и диалкилцинка при сополимеризации N-карбоксиангидридов α -аминокислот с эпоксидами рассмотрено в докладе Т. Цуруты, С. Иноуе и К. Мауура (Япония). Наряду с гомополимерами аланина, растворимыми в длюксане, авторы выделили также сополимеры, которые в случае инициирования $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ содержат пептидные блоки, а при инициировании $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ уретановые связи; исследование дисперсии оптического вращения указывает на наличие молекулярной асимметрии для сополимера, содержащего пептидные блоки. Д. Флес, В. Секе и М. Дадли (Югославия) описали синтез (S)-(-)-6-метиламинооктановой кислоты, исходя из (S)-(-)-4-метил-6-фталимидогексановой кислоты, и ее поликонденсацию; исследование дисперсии оптического вращения указывает на то, что цепи свернуты в статистические клубки и не имеют сколько-нибудь значительных участков спиральной структуры.

Девятая секция была посвящена применению метода ИК-спектроскопии для изучения структуры полимеров. Представленный С. Кримом интересный доклад был посвящен рассмотрению возможности расчета нормальных колебаний для исследования структуры полимеров (на примере поливинилхлорида и полиэтилена). Автором подробно рассмотрены следующие вопросы: структура кристаллического и аморфного поливинилхлорида, результаты экспериментального изучения модельных соединений, данные по расчетам частот нормальных колебаний модельных соединений и фрагментов цепей поливинилхлорида, а также результаты исследований плоской складчатой структуры кристаллического полиэтилена.

В докладе приведены значения полученных расчетным способом частот валентных колебаний связи C—Cl различных конформаций поливинилхлорида. Наряду с расчетами частот проведены расчеты значений потенциальных энергий различных конформаций поливинилхлорида. Расчетные данные были сопоставлены с результатами экспериментальных анализов.

Проведенные С. Кримом исследования показали, что в зависимости от изменения взаимного пространственного расположения соседних атомов хлора частоты валентных колебаний связей C—Cl поливинилхлорида изменяются в пределах 615—715 cm^{-1} .

Наличие в рассматриваемой области повышенного числа частот валентных колебаний связей C—Cl свидетельствуют о присутствии нескольких различных конформеров.

В докладе приведены также расчетные значения частот валентных колебаний C—Cl в зависимости от угла вращения между группами $-\text{CH}_2 - \text{CHCl}-$, конкретизированы данные о частотах маятниковых колебаний группы $-\text{CH}_2-$, о расщеплении полос поглощения, о частотах колебаний кристаллической решетки.

На секционных заседаниях был заслушан доклад Т. Манлея и Д. Вильямса (Англия) «Поляризационные спектры ориентированных образцов полистилентерефталата в далекой ИК-области спектра». В докладе приведены результаты сопоставления интересного ряда образцов: биаксиально ориентированных, закристаллизованных нагреванием; биаксиально ориентированных не закристаллизованных, аналогичных одноосноориентированных образцов, и, наконец, аморфных пленок. Спектры в далекой ИК-области показывают значительные изменения в частотах и интенсивности полос поглощения в зависимости от увеличения степени ориентации и кристаллизации.

Изменения в спектрах анализируемых образцов, обусловленные процессом кристаллизации, объяснены изменением напряженности бензольных колец и только частично — транс-гош-изомеризацией гликолового остатка. Предположено, что ряд низкочастотных полос обусловлен скелетными крутильными колебаниями.

Сообщение Д. Кенига и С. Корнелла (США) также было посвящено изучению ориентированного полистилентерефталата с помощью поляризованного ИК-излучения. В качестве аналитических полос поглощения были использованы полосы 896 и 973 cm^{-1} . Авторы установили частичное превращение гош-изомеров в транс-изомер и некоторую увеличение кристаллизации в процессе удлинения полимера.

Доклад Н. Тадокоро, М. Коваяси, К. Мари, Дж. Табанаси и С. Таниами (Япония) «Структурные исследования полиалленов» был посвящен дальнейшему развитию проводимых авторами спектроскопических исследований этого класса органических соединений.

Л. Балабан и Е. Майер (Чехословакия) доложили о результатах исследования фотоокислительной деструкции полипропилена методом ИК-спектроскопии. Изменение интенсивности полосы валентных колебаний карбонильных групп (1715 см^{-1}) по отношению к эталонной полосе (1410 см^{-1}) соответствует уравнению Семенова $E_{1715}/E_{1410} = ce^{\psi t}$, а влияние интенсивности света на скорость образования C=O-

групп — уравнению $\lg w = \lg c + \lg \frac{1}{d^2}$ (где t — время, ψ — автокаталитический фактор, d — расстояние от источника излучения). По мнению авторов, значение тангенса угла наклона прямой (0,482) указывает на бирадикальный характер окисления. От имени группы итальянских исследователей С. Този, П. Коррадини, А. Валвасори и Ф. Крампели было сделано сообщение об изучении последовательности распределения различных звеньев и хаотичности в сополимерах методом ИК-спектроскопии. Для этих целей авторы использовали так называемый «Индекс распределения» — отношение интенсивности полосы поглощения, характеризующей изолированную пропионовую ячейку, к полосе, характеризующей последовательно соединенные ячейки (область $13-14$ и $10-11 \mu\text{м}$). Этими же авторами была применена теория информации для изучения степени упорядоченности сополимеров. Они ввели понятие информационной энтропии на мономерную единицу и с помощью этого понятия определяли степень упорядоченности полимера. Исходя из обычных законов сополимеризации, авторы получили соотношение между энтропией и другими величинами, характеризующими процесс сополимеризации.

Подобный подход, по словам авторов, позволил предложить новый метод изучения структуры сополимеров, определить степень неупорядоченности этилен-пропиленовых сополимеров, исходя лишь из спектроскопических измерений.

Б. Шнейдером, Дж. Стокром, Д. Доскочиловой, С. Сикорой, Дж. Джаксом и М. Колинским (Чехословакия) были приведены результаты исследований конформационных структур стереоизомеров 2,4-дихлорпентана. Авторами были изучены спектры ИК-поглощения и ЯМР предельно чистых стереоизомеров 2,4-дихлорпентана в широком диапазоне температур. Для определения конформационных структур методом ИК-спектроскопии были использованы частоты валентных колебаний связей C—Cl, а для определения методом ЯМР были вычислены константы взаимодействия метилен-метиленовых связей. Были определены также частоты и степень деполяризации полос в спектрах комбинационного рассеяния рассматриваемых соединений.

На заседании десятой секции, посвященной изучению полимеров с помощью ядерного магнитного резонанса, с главным докладом «Ядерный магнитный резонанс и оптическое изучение конформации полипентидных цепей» выступил проф. Ф. Бовей (США), который на примере биологически важных высокомолекулярных соединений показал большие возможности и перспективы метода ЯМР в изучении конформационных и других структурных свойств макромолекул достаточно сложных соединений.

В докладе Г. Пивковой, М. Колинского, Д. Лима и Б. Шнейдера (Чехословакия) «Спектры ЯМР и конформационная структура стереоизомеров трифенилгептана» были приведены результаты исследования структуры 2, 4, 6-трифенилгептанов в широком интервале температур. Авторами были установлены структуры трех изомеров этого соединения. Методом интерполяции из температурных зависимостей констант взаимодействия связей были определены термодинамические параметры рассматриваемых конформаций. В синдиотактической тримерной модели реализуются конформационные формы TTTT (плоская зигзагообразная) и изоэнергетические пары TTGG и GGTT (складчатая). При комнатной температуре все эти формы равнозначны; при умеренно повышенной — преобладают складчатые формы. Изотактический тример содержит (кроме спиральных форм TGTC и GTGT) форму GTTG, соответствующую точке перехода между право- и левовращающими спиралями.

В. Леем, Б. Мк. Гарвеем и Ф. Эгичем (США) были доложены результаты исследований методом ЯМР фторированных акриловых полимеров. Авторами рассмотрены следующие вопросы: 1) изучение влияния размеров боковых групп, типов и условий реакций полимеризации на микроструктуру и тактичность полимеров; 2) изучение влияния природы боковых групп и их подвижности на свойства очень объемистых и полярных полимеров; 3) установление корреляции между данными о подвижности групп в объемистых полимерах (или блок-сополимерах), полученными методом ЯМР, с результатами измерения диэлектрических и механических свойств.

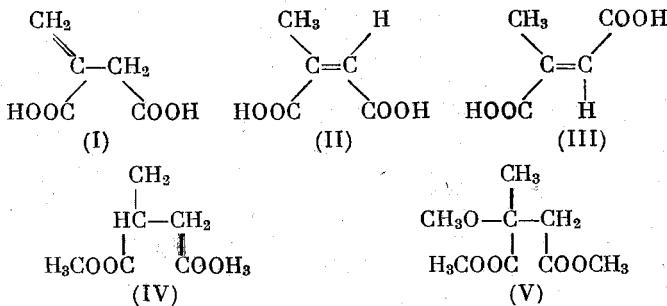
Авторами проведено детальное исследование спектров ЯМР в области полос метакрилового протона метил-, фенил-, пентафтор и 1,1-дигидрогептадибутилметакрилатов. Исследовалось также влияние температуры на тактичность полимеров метилметакрилата, приготовленных из водного и гликолевого раствора.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что фторированные полимеры исключительно удобны для изучения подвижности и конформационных переходов в метакриловых полимерах.

Доклад С. Скородова и М. Краковяка (СССР) был посвящен исследованию продуктов реакции полимеризации диазоалканов на соединениях бора, протекающей с перегрузкой. На основании изучения спектров протонного магнитного резонанса и ИК-спектров поглощения авторами было установлено, что при полимеризации

диазоизобутана при -70° на $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ в среде диэтилового эфира растущий конец цепи испытывает перегрупировку.

В докладе В. Брюгеля и К. Деммлера (ФРГ) рассматривались структура и свойства полиэфирных смол, содержащих остатки итакоцовой кислоты. Авторами было установлено, что изомеризация итаконовой и мезаконовой кислот и их ди- и полиэфиров (структуры II—V) может быть достаточно хорошо количественно изучена с помощью метода ЯМР



Р. Фитчем и Д. Хелгелсоном (США) были доложены результаты исследования методом ЯМР структуры новых органических полисульфидов — $(A - S_x)_n$, где A — либо декаметилен, либо n -ксилол, а n изменяется от 15 до 25. В противоположность полимерам типа тиокола температура стеклования этих полимеров понижается с увеличением x . Эти различия в свойствах объясняются особым расположением полисульфидных единиц.

Симпозиум завершился пленарным заседанием, на котором академик В. А. Каргин прочел лекцию, посвященную надмолекулярным структурам в полимерах, роли этих структур при синтезе и влиянии их на свойства полимеров.

Б. Э. Давыдов, С. Л. Давыдова, Р. Г. Жбанков