

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

## СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) IX

№ 3

1967

### ХРОНИКА

УДК 002.704.31:678

#### XVIII МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ В ЯПОНИИ

Восемнадцатый Международный симпозиум по макромолекулярной химии состоялся в период с 28 сентября по 4 октября 1966 г. в Токио и Кюто (Япония). Его работа охватила широкий круг проблем химии и физики полимеров, представление о котором дает уже один только перечень тематических секций симпозиума: 1) механизм полимеризации и химическое строение полимеров; 2) новые полимеризационные процессы и новые полимеры; 3) фото- и радиационная полимеризация; 4) реакции полимеров и привитая полимеризация; 5) термостойкие полимеры и проблемы относящиеся к термостабильности; 6) физические характеристики полимеров в растворах; 7) структура полимерных молекул и полимерных систем; 8) физические свойства твердых полимеров, расплавов и концентрированных растворов; 9) полимерные свойства биологически важных систем; 10) природные полимеры; 11) деструкция полимеров.

В симпозиуме участвовало около 1300 делегатов, представлявших 20 стран мира, и примерно 1000 японских ученых. Из иностранных делегаций наиболее крупными были делегации США (более 100 чел.), СССР (27 чел.), Франции (20 чел.), ФРГ (20 чел.) и ЧССР (14 чел.).

На секционных заседаниях симпозиума состоялось свыше 300 докладов, кроме этого вниманию участников было предложено 19 главных лекций, посвященных более общим вопросам механизма образования, структуры и свойств полимеров.

Симпозиум был открыт пленарным заседанием, на котором после приветственных речей ряда официальных лиц (председателя Оргкомитета симпозиума И. Сакурады, министра образования Японии К. Ариты и президента Японского химического общества Т. Куваты) вводную лекцию о новых полимерах и их применении сделал Г. Марк (США).

Основное содержание этой лекции было связано с достижениями в области термостойких полимеров. В частности, упоминались линейные жесткоцепные полизиферометиленсульфоновые полимеры, в которых одно или два фениленовых звена перемежаются с группами  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CR}_2-$ , атомами серы и кислорода. Некоторые из полимеров этого типа размягчаются без разложения около 440°. Существенно большей термостабильностью отличаются полибензимидазолфенантролины, выдерживающие нагревание в азоте вплоть до 650° и на воздухе до 550°. В своей лекции Марк сообщил также о высокопрочном графитовом волокне (6 г/день), выдерживающем нагревание до 600°. Волокно получают методом прядения из суспензии.

Значительная часть работ, доложенных на различных секциях (более 100), касалась механизма процессов полимеризации. К ним примыкали некоторые из главных лекций. К. Бемфорд (Англия) в своей лекции обсудил зависимость констант элементарных актов процессов полимеризации от природы реакционной среды и отметил заметное влияние взаимодействий донорно-акцепторного типа на скорость полимеризации не только в ионных, но и в радикальных системах. В связи с этим им была предложена более общая схема радикальной полимеризации, включающая акты инициирования с участием растворителя. Приведены факты, показывающие, что переход от одного растворителя к другому способен обусловить изменение абсолютной константы скорости реакции роста на целый порядок (напр., полимеризация метилметакрилата под влиянием азоизобутиронитрила в бензоле и в бензонитриле). Качественно аналогичные явления наблюдаются в присутствии таких комплексообразующих агентов как хлористый цинк. В более общем плане эта проблема получила освещение в лекции В. А. Кабанова (СССР) о полимеризации химически активированных мономеров, в которой рассмотрены и проиллюстрированы различными примерами следствия взаимодействий мономера, растущих цепей и звеньев полимер-

ной цепи с молекулами реакционной среды. Предложена рациональная классификация возможных типов взаимодействий такого рода, обосновано значение химической активации, как фактора, способного определять механизм и термодинамику полимеризации. Рассмотрены также основные принципы и проанализированы некоторые примеры полимеризации на макромолекулярных матрицах.

На секции «Механизм полимеризации и химическое строение макромолекул» доклады (свыше 80) были сгруппированы на следующие более узкие темы: радикальная полимеризация; катионная полимеризация; анионная полимеризация; полимеризация в системах Циглера — Натта; стереоспецифическая и асимметрическая полимеризация; полимеризация альдегидов; полимеризация циклических эфиров; полимеризация лактамов; фенол-, карбамид- и меламинформальдегидные смолы.

Заметная часть исследований по радикальным процессам была сосредоточена на механизме сополимеризации. Ч. Прайс и Т. Юкута (США) исследовали малоизученные мономерные пары с участием аллилсиланов и установили значения  $Q$  и  $e$  для алкильных и арильных производных этого ряда. Относительно большие положительные значения  $e$ , найденные для мономеров указанного типа, превышающие таковые для винилсиланов, объясняются авторами непосредственным донированием электронов двойных связей мономера на  $3d$  орбиты кремния. Ю. Ямасита, С. Ивачуки и Т. Кокубо (Япония) рассмотрели свои данные по сополимеризации бутадиена с малениновым ангидридом с точки зрения донорно-акцепторного взаимодействия и на этой основе интерпретировали обогащение сополимера звеньями бутадиена, имеющими структуру 1,4-пис. В изученных условиях ( $60^\circ$ ) относительное содержание последних составило 73,7%, против 16,4% в гомополимере бутадиена. К. Йуда, С. Кобаяси и Т. Отсу (Япония) исследовали сополимеризацию различных *пара*-замещенных фенилвинилсульфидов друг с другом и с некоторыми обычными мономерами. Интересная особенность фенилвинилсульфидов, отличающая их от кислородных аналогов — простых виниловых эфиров — состоит в склонности к гомополимеризации при радикальном инициировании. Возможную причину этого явления авторы видят в эффекте сопряжения неспаренного электрона растущей цепи с электронами  $3d$  орбиты атома серы. Сополимеризацию дивинилового эфира с фумаронитрилом, тетрацапанэтиленом и винилипирдином изучили Г. Батлер, Г. Вангерен и М. Рамадье (США). Полученные результаты подтвердили справедливость выведенного ими ранее уравнения для случая попеременного внутри- и межмолекулярного взаимодействия при полимеризации несопряженных диенов. На примере одной из изученных пар установлено, что сополимеры содержат циклические звенья, образованные обоими мономерами, перемежающиеся со звеньями олефинового мономера. Новый подход к процессам сополимеризации, учитывающий акты аномального присоединения (нарушения принципа «голова — хвост», имеющего, как следует из данных спектроскопического исследования некоторых сополимеров, существенное значение для мономерных пар с участием этилена), был изложен в докладе С. Г. Любецкого, Б. Л. Еруслановского и А. Л. Гольденберга (СССР). Данные о новых инициирующих системах привели Х. Минато, Х. Иваи, К. Хасимото, Т. Ясуи (Япония) и В. Мандал, У. Нанди, С. Палит (Индия). Как показано японскими исследователями, различные системы типа гидроперекись — тионилхлорид — метanol являются эффективными для полимеризации винильных мономеров при температуре порядка  $-20^\circ$ . Индийские ученые исследовали окислительно-восстановительные системы на основе тиомочевины и различных солей трехвалентного железа и установили существенное влияние природы аниона, связанного с железом, на возможность развития полимеризации в неводных средах.

Это объясняено различной способностью разных солей железа к восстановлению тиомочевилой, а также их неодинаковой эффективностью как агентов обрыва радикальных процессов. Наиболее детально исследована система тиомочевина — перхлорат железа — метилметакрилат — трет.бутиловый спирт, в случае которой по конечным группам в полимере установлена природа инициирующих свободных радикалов. Большой материал по полимеризации винилхлорида в присутствии различных агентов передачи цепи представили М. Коллинский, М. Риска и Д. Лим (ЧССР). Им же установлена связь между степенью полимеризации и способностью макромолекул к агрегации и показано, что различия в кристалличности образцов поливинилхлорида, полученных при радикальной полимеризации в разных средах, обусловлены именно этим эффектом, а не изменением их микроструктуры. Реакцию передачи цепи при радикальной полимеризации *n*-хлор-, метил- и метоксистирола в присутствии ряда *n*-производных кумола исследовали Т. Ямамото, Т. Отсу и М. Имото (Япония), которые показали, что для приведения полученных результатов в соответствие с уравнением Гаммета, в последнее должен быть введен дополнительный член, включающий определенные характеристики заместителя в агенте передачи. Отклонения от обычной свободнорадикальной кинетики установили Ю. Б. Америк, И. И. Константинов и Б. А. Кренцель (СССР) при полимеризации *n*-метакрилбензойной кислоты в мезоморфной фазе. Интересно, что это явление сопровождается уменьшением синдиотактических последовательностей, причем микроструктура полимера в данных условиях (в отличие от полимеризации в жидкой фазе) не зависит от температуры. Полученные результаты рассмотрены в плане представлений о полимеризации в организованных системах.

В области катионной полимеризации продолжают привлекать внимание вопросы сокатализма. Необходимость еще одного аспекта рассмотрения при трактовке экспериментальных фактов, известных для систем, содержащих каталитические количества воды, вытекает из результатов, которые получили П. Зигвальт и А. Шерадам (Франция). Они касаются полимеризации изобутилена в хлористом метилене под влиянием четыреххлористого титана и указывают на вероятную роль воды как агента, разрушающего ассоциаты исходного катализатора при отсутствии сокатализического действия в обычном понимании. Интересное развитие получили исследования чешских ученых М. Марека и М. Хмелиржа, которые на предыдущем симпозиуме в Праге (1965 г.) предложили особый механизм инициирования при использовании бромистого алюминия, а именно образование активных центров типа  $\text{AlBr}_2^+ \cdot \text{AlBr}_4^-$ . Сейчас эта концепция подтверждена созданием различных эффективных бинарных систем для полимеризации изобутилена, в частности  $\text{AlBr}_3 - \text{TiCl}_4$ , действие которых рассматривается с той же точки зрения: предполагается образование каталитических агентов типа  $\text{TiX}_3^+ \cdot \text{AlX}_4^-$ . Напротив, для алюминийорганических соединений  $\text{AlR}_3$  и  $\text{AlR}_2\text{X}$ , как следует из доклада Д. Кеннеди (США), твердо установлена необходимость присутствия незаряженного сокатализатора. Это установлено для пропилена, изобутилена, стирола, диенов и подробно исследовано на примере изобутилена и различных соединений  $\text{RCl}$ ; сокатализическая активность последних существенно зависит от природы и строения группы R. О своеобразных случаях активации почти инертной катионной системы изобутилен — хлорокись ванадия — гелтац путем введения различных доноров электронов доложили Н. Ямада, К. Симада, Т. Хаяси (Япония). Такой эффект наблюдался в присутствии ароматических углеводородов, их производных, диенов и др. и интерпретируется авторами как следствие возникновения катионрадикалов за счет переноса электрона от молекулы активатора на хлорокись ванадия. Вопросу о влиянии структурных факторов на реакционспособность различных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных простых эфиров по отношению к катионным агентам в модельных условиях и в процессе сополимеризации был посвящен доклад Т. Фузено, Т. Окуяма, О. Кацумото и Д. Фурукавы (Япония). Во всех случаях установлена относительно большая реакционспособность *чис*-формы изученных мономеров. Л. Дарси и Д. Пеппер (Ирландия) подвергли подробному анализу полимеризацию в системе стирол — хлорная кислота — хлористый метилен, изучение которой дало ранее Плещу повод для предложения гипотезы о существовании псевдокатионных процессов, протекающих без участия центров полимеризации ионного характера. Сделано заключение, что данный процесс, в зависимости от температуры его проведения, может протекать в одну или в две стадии. Первая стадия, которая отчетливо проявляется при температуре около  $-100^\circ$ , развивается на свободных ионах. Вторая стадия, целиком определяющая реакцию полимеризации выше  $-30^\circ$ , является либо псевдокатионной, либо, что авторы считают более вероятным, протекает в ионных парах, находящихся в равновесии с неионизированными сложноэфирными образованиями при чрезвычайно низкой константе равновесия.

Деложенные на симпозиуме исследования по анионной полимеризации включали как обычные для таких систем объекты, так и малоизученные мономеры и новые возбудители. К наиболее интересным из первой группы работ относятся результаты М. Мортона, Р. Петта, Д. Феллерса (США) по изучению хорошо известных систем с участием литийбутила, стирола, бутадиена и изопрена в углеводородной среде. Как показано на основе новых данных по светорассеянию и вискозиметрии, растущие цепи во всех указанных случаях димеризованы. Тем не менее простое соответствие между степенью ассоциации активных макромолекул и кинетическим порядком реакций имеет место только для стирола. Одна из причин, обусловливающих это обстоятельство, состоит в усложнении кинетики процесса вследствие обнаруженной авторами ассоциации растущих цепей с молекулами исходного возбудителя. В нескольких системах анионного типа установлено протекание полимеризации без ограничения роста цепей: полимеризация 2-фенилбутадиена в тетрагидрофуране, (ТГФ), инициированная различными производными лития, натрия и калия (Р. Асами, А. Соси, Япония); сополимеризация 1,1-дифенилэтилена с 2,3-диметилбутадиеном в ТГФ под влиянием литийбутила (Х. Юки, К. Хатада, Т. Иноуэ, Япония). Примечательная особенность сополимеризации последней пары мономеров состоит в полном отсутствии актов образования 1,2-звеньев диенового компонента, которые свойственны процессу гомополимеризации того же мономера в аналогичных условиях. Объяснение этого явления пространственными затруднениями согласуется с данными, приведенными в том же докладе, о невозможности осуществления анионной сополимеризации 1,1-дифенилэтилена с  $\alpha$ -метилстиролом. Интересные возможности для изучения систем с участием «живых» цепей дает метод электрохимического инициирования анионной полимеризации, предложенный Б. Фантом и С. Бхадани (Канада), продемонстрированный на примере изопрен — ТГФ — тетрафенилборнатрий. Регулирование силы тока позволяет изменять в определенных пределах концентрацию активных центров в одной и той же реакционной смеси или автоматически поддерживать ее постоянной. И. Мита, С. Иабе и Х. Камбе (Япония) изучили новые инициирующие системы на основе щелочных производных ароматических альдегидов и установили большую избирательность отвечающих им анионрадикалов по отношению к различным мономерам (быстрая полимеризация хлорала, медленная акрилонитри-

ла и метилметакрилата, отсутствие полимеризации стирола). Б. Л. Ерусалимский, В. В. Мазурек, И. Г. Красносельская и В. Г. Гасан-Заде (СССР) исследовали малоизученные процессы анионной полимеризации ненасыщенных хлорсодержащих мономеров (хлоропрена, винилхлорида, винилиденхлорида). Приведены данные о новых комплексных катализаторах с участием литийбутила, использование которых позволяет существенно снизить роль реакций кинетического обрыва, типичных для анионной полимеризации таких мономеров.

Долженные исследования по катализаторам Циглера — Натта касались выявления природы активных центров в процессах полимеризации неполярных и полярных мономеров, кинетики некоторых гетерогенных процессов и проблемы стереоспецифичности действия систем данного типа. Некоторые аспекты механизма стереоспецифической полимеризации  $\alpha$ -олефинов рассмотрел в своей лекции И. Паскуон (Италия). Среди других вопросов он уделил внимание несоответствию между рядом активности алкилалогенидов алюминия как восстановителей галогенидов переходных металлов и эффективностью соответствующих катализитических систем в процессе полимеризации, что усложняет интерпретацию механизма действия последних. При оценке относительной роли индивидуальных актов реакции роста, как факторов, определяющих микроструктуру полимера, был сделан вывод о решающем значении стадии образования первичного комплекса активный центр — мономер. В некоторых системах Циглера — Натта удалось идентифицировать активные катализитические комплексы, о чем доложили две группы японских исследователей — М. Такеда, К. Иимура, И. Нодзава, Н. Конде, М. Хасигоме и А. Ямamoto, К. Морибудзи, С. Икeda, И. Утида, А. Мисоно. В первом докладе изучена система тетрабутоксититана — триэтилалюминий методами ИК- и ЭПР-спектроскопии и установлено существование различных производных трехвалентного титана, в частности, дигидроксититана и титаналюминиевого комплекса; последнему приписана преимущественная роль в развитии полимеризации. Во втором докладе были изложены данные об индивидуальных комплексах, выделенных из продуктов взаимодействия  $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$  с органическими производными железа, кобальта и никеля. Эти соединения, например, диэтилдицирдилкобальт, эффективны как катализаторы полимеризации полярных мономеров (установлено на акрилонитриле). В случае бутадиена они вызывают образование линейных и циклических олигомеров. Необычный для систем Циглера — Натта второй порядок по катализатору установили индийские ученые при исследовании полимеризации стирола под влиянием систем алюминийтриизобутил — хлорокись ванадия (Л. Аранд, А. Дешпанд, С. Капур) и алюминийтриэтил — треххлористый цирконий (С. Мальхотра, А. Дешпанд, С. Капур). Предполагается, что активные центры возникают при диссоциации первичных продуктов взаимодействия исходных компонентов катализатора. Никко и Бушерон (Франция) исследовали влияние большого числа комплексообразующих агентов на эффективность и стереоспецифичность полимеризации пропилена под действием титаналюминиевых комплексов и подвергли подробному рассмотрению известные взгляды на механизм соответствующих явлений. В случае агентов, отличающихся особенно заметным положительным влиянием на стереоспецифическое течение полимеризации (например,  $[(CH_3)_2N]_3B$  и др.), предполагается образование тройных циклических комплексов. Полимеризация ацетилена в различных системах Циглера — Натта был посвящен доклад С. Икеда и А. Тамаки (Япония). Ими изучена зависимость относительного выхода бензола и линейных полимеров от природы титанового и алюминиевого компонентов катализатора и от их соотношения в исходной реакционной смеси. Установлена возможность практического полного смещения процесса в сторону образования одного из указанных продуктов. Как отмечено, образующийся полиацетилен построен в основном из *транс*-звеньев этилена. Ряд японских исследователей использовали свои данные по полимеризации полярных мономеров в системах Циглера — Натта для формулирования представления о ионно-координационном механизме соответствующих процессов. Это относится к полимеризации винилхлорида, его сополимеризации с пропиленом (Н. Ямадзаки, М. Аридоми) и этиленом (А. Мисоно, И. Утида, К. Ямада) под влиянием систем типа  $TiCl_x(OBu)_{4-x}$  —  $AlCl_y(C_2H_5)_3-y$  и по полимеризации метилметакрилата под действием системы алюминийтриэтил — четыреххлористый титан. Отметим, что установленные в этих исследованиях факты не позволяют полностью исключить предположения о свободнорадикальном механизме полимеризации в указанных случаях.

На специальных заседаниях по стереоспецифической и асимметрической полимеризации заметное внимание было удалено невинильным мономером. Долженные здесь работы касались синтеза и строения полиди- и трипептидов (М. Хаггинс, К. Оцука, С. Моримото, США) и *N*-замещенных полиэтиленимилов (С. Цубояма, М. Янагита, Япония), асимметрической избирательности при сополимеризации  $\gamma$ -бензил-*D* и *L*-глутаматов *N*-карбоксиангидридов (С. Иноуэ, К. Мацура, Т. Цурута, Япония), влияния природы среды и возбудителя на стереорегулярность сополимеров аланина-*N*-карбоксиангидридов (Д. Такеда, Япония); наибольшая стереорегулярность обнаружена у сополимеров, полученных в среде диоксана под влиянием трибутиламина. Д. Фурукава, И. Кумата, К. Ямада и Т. Фузно (Япония) привели данные о влиянии характера асимметрического центра возбудителя на полимеризацию рацемической окиси пропилена при использовании различных катализитических систем

$(C_2H_5)_2Zn$  —  $\alpha$ -аминокислота. Как установлено, системы с участием  $L$ -аминокислот избирательны по отношению к  $(-1)$ -энантиомеру пропиленоксида, независимо от собственного знака удельного вращения самой аминокислоты. Проблема стереорегулярности затрагивалась и в связи со структурой полимеров винильного ряда — поливинилового спирта, полученного из полидивинилоксидометилсилана (С. Мурахаси, С. Нодзакура, М. Суми, М. Фуруэ, Япония), полиметилметакрилата, синтезированного в различных анионных системах (Д. Лим, И. Чоупек, К. Юзль, И. Баца, С. Сикора, Б. Шнейдер, ЧССР), различных полимеров ментилметакрилата, в том числе, полученного из оптически активного мономера под влиянием оптически активного возбудителя (К. Мацудзаки, И. Татено, Т. Батанабе, Япония), полимеров простых виниловых эфиров (последний из упомянутых докладов и работа Т. Хигасимуры, И. Осуми, С. Окамуры, Япония).

Из новых данных по полимеризации альдегидов отметим синтез высокомолекулярного полиформальдегида при катионном инициировании в углеводородной среде, в углеводородном растворе  $SO_2$  (Т. Ямагути, Т. Кавасаки, Х. Мацуда, Япония) и в жидкой углекислоте (Х. Йокота, М. Кондо, Т. Кагия, К. Фукуи, Япония). В последнем случае при присутствии небольшого количества уксусного ангидрида получены полимеры с повышенной термостабильностью. Х. Тани, Т. Араки, Н. Огуни, Т. Аояги, К. Хаякава, М. Микумо (Япония) осуществили синтез изотактического полиадетальдегида при использовании различных комплексов алюминия  $[(CH_3)_2AlOLi \cdot Al(CH_3)_3]$  и др.). Предложен механизм стереорегулирования, включающий образование водородной связи за счет атома Н мономера и атома О одного из звеньев растущей цепи. Х. Сумимото и К. Кобаяси (Япония) получили кристаллические полимеры  $\beta$ -цианопропионового альдегида. Наиболее кристалличность достигнута при проведении процесса под влиянием триэтилалюминия в среде метиленхлорида. Катализическая система  $Al(C_2H_5)_3 - TiCl_4$  приводит в тех же условиях к образованию полимера с существенно большим выходом, но с низким содержанием кристаллической фракции.

Доклады по циклическим эфирам касались преимущественно окиси пропиленена (ОП), тетрагидрофурана и триоксана (ТО) и затрагивали вопросы механизма элементарных актов и эффективности каталитических систем. Обстоятельные исследования по полимеризации ОП проведены в катионных системах, включающих производные алюминия и цинка. Результаты, полученные Р. Кокти и И. Симпсоном (Англия), свидетельствуют в пользу катионно-координационного механизма полимеризации, протекающего в ионных парах. Это заключение относится к диметилалюминийхлориду и к системе алюминийтриаликоголи — вода. Из различных систем на основе производных цинка наиболее эффективны катализаторы  $(C_2H_5)_2ZnOR - Zn(OR)_2$  (Т. Цурута, М. Исимори, С. Иноуэ, Япония) и диэтилцинк-основание Льюиса (Н. Карабата, Д. Фурукава, А. Като, М. Наканива, А. Кавасаки, Япония). Некоторые из последних охарактеризованы спектроскопически, в отдельных случаях выделены координационные комплексы, по-видимому, являющиеся активными инициирующими агентами (например, цинкдиэтил — диметилсульфоксид). Полимеры ОП, отличающиеся особенно высоким молекулярным весом, получены в присутствии различных сокатализаторов, содержащих связь N — O (нитросоединения, нитрозосоединения и др.); аналогичный эффект достигается при полимеризации окиси этилена. Механизм полимеризации в системе ТГФ — алюминийтриэтил — вода — эпихлоридрин (ЭХГ) исследовали Т. Саэгуса, С. Мацумото, Т. Уэсима и Х. Имам (Япония). Изучение продуктов, возникающих на ранней стадии процесса, привело к установлению механизма инициирования (образование циклического триалкилоксаневого иона с участием ЭХГ и ТГФ). М. Байджел и Л. Бланшар (Канада) получили данные по кинетике катионной сополимеризации ТГФ с ОП. Из новых данных по полимеризации ТО интересны результаты Г. Мэя, Б. Смита, А. Додда и А. Инстона (Англия) по применению различных катализаторов общего типа  $Ar_3CSbF_6$ , которые уже при концентрации порядка  $10^{-4}$  моль/л проявляют высокую эффективность. К. Вайссермель, Г. Германн и К. Бург (ФРГ) детально изучили сополимеризацию ТО с циклическими ацетальями под влиянием различных катионных возбудителей. В подавляющем большинстве случаев реакция протекает с отщеплением альдегида, отвечающего ацеталю (за счет взаимодействия с формальдегидом, образующимся вследствие расщепления ТО). В результате этого в такой системе, как ТО — 2-фенил-1,3-диоксолан образуется сополимер триоксана с диоксоланом, не содержащий фенильных групп. Ч. Прайс, Д. Кармелит, Р. Ямamoto и Т. Атараси (США) исследовали анионную полимеризацию различных эпоксидов в среде диметилсульфоксида и установили отсутствие актов передачи цепи в случае окиси этилена наряду с их существенной ролью для окиси пропиленена.

Ряд докладов был посвящен механизму образования и структуре полиамидов. Т. М. Фрунзе, Р. Б. Шлейфман, В. В. Коршак и Т. М. Бабчинецер (СССР) изучили влияние структуры на свойства полиамидов, полученных при анионной полимеризации капролактама в присутствии различных N-ациллактамов. Монофункциональные производные этого типа обусловливают образование полимеров с высокой кристалличностью и с явно выраженной сферулитовой структурой. И. Танака, А. Судзуки, Т. Иосида (Япония) изучили сокатализическую активность различных агентов (триазинов, азлактонов, пиридазинов) в процессе анионной полимеризации капролактама

и пирролидона и предложили общий механизм сокатализа. Сополимеризации капролактама с  $\alpha$ -метилкапролактамом посвятили свой доклад П. Чефелиц, П. Шмидт, И. Шебенда (ЧССР). Как показано в данном случае, равновесная концентрация мономеров меняется непропорционально составу исходной смеси и проходит через минимум. С. Барзакай, М. Леви, Д. Вофси (Израиль) при изучении взаимодействия ацетилкапролактама с MgBr-пирролидонатом установили, что из конкурирующих реакций переацилирования и присоединения первая отличается существенно большей константой скорости. Рассмотрено значение этого факта для процесса сополимеризации лактамов. Об интересных экспериментах по полимеризации  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты в твердой фазе доложили С. Оя, Т. Ямадзаки и М. Томиока (Япония). Результаты морфологического изучения полимеров использованы при формулировании механизма процесса. Ж. Самбет и Ф. Грундштобер (Швейцария) изучили образование полиамидов при взаимодействии диаминов с циклическими димидаами. Волокнообразующий полиамид 65 получен из гексаметилендиамина и гексаметиленбисимида глутаровой кислоты. Некоторые доклады по поликонденсационным полимерам касались изучения структуры новолаков и соответствующих модельных соединений (Т. Иосикава, Д. Кумотани, Япония) и процессов отверждения меламиновых (М. Тадзима, Р. Сиба, Япония) и других смол.

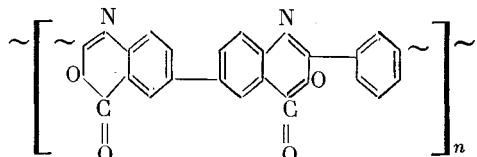
Исследования, доложенные на секции «Новые процессы полимеризации и новые полимеры» (41 доклад) включали самые разнообразные мономеры и инициирующие системы. П. Гоп и Ф. О'Дрисколл (США) установили возможность осуществления полимеризации винильных мономеров под влиянием сернистого ангидрида. Результаты, полученные при сополимеризации стирола с метилметакрилатом, не подтверждают радикального механизма процесса, с которым согласуются кинетические данные. Предметом нескольких докладов были процессы полимеризации, инициированные различными системами, действующими вследствие образования комплексов с переносом заряда. М. Мацуда и И. Исиори (Япония) изучили эффективность систем, включающих сернистый ангидрид, соединения пиридинового ряда и  $CCl_4$ ,  $CBr_4$  или галогеналкил, на примерах стирола и метилметакрилата. С. Камбара и Х. Номори (Япония) применили различные акцепторы электронов для полимеризации  $N$ -винилипиррола и  $N$ -винилиндола. Механизм подобных процессов подробно изучили Д. Пак и П. Плеш (Англия) на примере системы винилкарбазол — тетранитрометан — нитробензол. Влиянию комплексообразующих агентов на процесс радикальной полимеризации был посвящен доклад В. П. Зубова, Б. Ф. Кулниковой, М. Б. Лачинова, В. В. Голубева, В. А. Кабанова, Л. С. Поляка, В. А. Каргина (СССР). Как установлено, бромистый алюминий и хлористый цинк существенно ускоряют полимеризацию различных мономеров (метилметакрилата, аллилацетата, аллилового спирта), что интерпретируется на основе представления о возникновении организованных роев мономерных молекул. Существенная роль факторов, появляющихся в организованных системах, продемонстрирована В. А. Кабановым, Т. И. Патрикеевой, О. В. Каргиной и В. А. Каргиным (СССР) на примере спонтанной полимеризации четвертичных солей виниллипидиния в концентрированных водных растворах. Как показано, в этих процессах, протекающих по ионному механизму, макромолекулы являются активирующими матрицами. Механизму модельных матричных реакций была специально посвящена лекция В. Керна (ФРГ), который остановился на результатах собственных исследований по полимеризации метакриловых эфиров полифенолов. Полифенолы, этирифицированные метакриловой кислотой, служили в качестве матриц для образования полиакрилатных цепей. Кроме того, Керн подробно изложил результаты исследований в области матричной полимеризации, выполненных в СССР Каргиным и сотр. В двух совместных докладах американских и чехословацких исследователей было сообщено об образовании полимеров с циклами в цепи при полимеризации 2,3-диметилбутадиена под действием этилалюминий-дихлорида или  $\gamma$ -лучей (Н. Гейлорд, М. Штолка, В. Стефан и И. Кесслер) и при катионной сополимеризации изопрена со стиролом (Г. Краузерова, И. Кесслер, Б. Матишака, Н. Гейлорд). О полимеризации винилциклогептанов доложили Т. Такахаси и И. Ямасита (Япония). При радикальном инициировании происходит одновременное раскрытие двойной связи и цикла с образованием звеньев 1,5. В катионных системах процесс идет преимущественно по винильной группе. Любопытный путь синтеза стабильных полимерных радикалов предложили Д. Браун и И. Фауст (ФРГ). Он состоит в полимеризации винилтрифенилкарбинолов, последующем превращении полимеров в производные ряда трифенилхлорметана и в отщеплении атомов Cl от результирующих макромолекул. Высокомолекулярные перекисные инициаторы получены при сополимеризации 2-изопропилен-4-алкил-3-оксазолин-5-онов с кислородом (И. Ивакура, Ф. Тода, И. Тории, К. Томиока, Япония). Ряд исследований, доложенных на данной секции, относился к процессам и полимерам конденсационного типа. У. Бейли и А. Вольпе (США) синтезировали и изучили спиро-полимеры на основе циклических дикетонов и пентаэритрита и показали, что они существенно термостабильнее простых полиэфиров. Полиамиды с метилфосфиноксидными группами в основной цепи получили Г. Косолапов и Р. Маррей (США) при взаимодействии различных диаминов с метилфосфонобисвалериановой кислотой или с ее дихлорангидридом. Х. Такахаси, М. Хасегава и А. Окада (Япония) получили новые полимеры типа N-замещенных полиуреидов и полисемикарбазидов по реакции между производными дигидразинов с диизоцианатами.

Работы, доложенные на секции «Фото- и радиационная полимеризация» (26 докладов), касались преимущественно радикальных процессов. Две из них, представленные японскими исследователями, были посвящены полимеризации этилена — влиянию природы растворителя на скорость и степень полимеризации (Х. Симидзу, М. Амабе, И. Синодзаки, Т. Месицука) и зависимости кинетики процесса от температуры, давления и мощности дозы (С. Мачи, М. Хаявара, Х. Мицую, Т. Кагия). О данных по полимеризации различных мономеров в стеклообразном и кристаллическом состояниях доложили И. Табата, К. Исигаре, И. Фуджита и К. Осима (Япония). Как показано, окись пропилена полимеризуется при радиационном инициировании только в стеклообразном состоянии. Напротив, метакрилонитрил полимеризуется с большей скоростью в кристаллической форме. При изучении механизма радиационной полимеризации стирола Т. Маэкава, Х. Иосида и К. Хаяси (Япония) установили, что инициирующие свободные радикалы, в зависимости от природы растворителя, возникают либо непосредственно в результате радиолиза (метиленхлорид, фенилбромид), либо во вторичных актах отрыва атомов Н от молекулы растворителя (хлороформдихлорэтан). Вывод о протекании процесса на свободных катионах получен при изучении кинетики радиационной сополимеризации изобутилена со стиролом (К. Хаяси, Х. Ямаока, К. Уэно, Х. Камияма, Ф. Вильямс, С. Окамура, Япония). Для установления природы активных центров была использована УФ- и ЭПР-спектроскопия. Теми же авторами установлен анионный механизма радиационной полимеризации акрилонитрила в нитроэтилене. Исследование короткоживущих (от микро- до миллисекунд) промежуточных продуктов радиационной полимеризации стирола в отсутствие растворителя был посвящен доклад Д. Метца, Д. Томаса и Р. Поттера (США). На основе использования метода прерывистого инициирования установлено существование нескольких типов активных частиц, различающихся УФ-спектрами поглощения, в частности, анионрадикала стирола. На той же секции было доложено несколько работ по фотополимеризации и по синтезу блок- и привитых полимеров при фото- и радиационном инициировании. Последнюю группу исследований уместнее рассмотреть вместе с некоторыми из работ, обсуждавшихся на секции «Реакции полимеров и привитая полимеризация». Всего на этой секции было сделано 18 докладов.

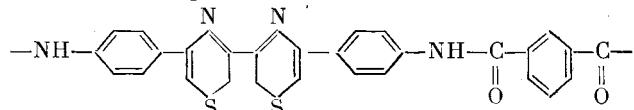
А. Шапиро и А. Ендрюховска-Бонамур (Франция) осуществили синтез привитых полимеров при облучении стеклообразных смесей полимер — мономер. Таким путем ими были привиты цепи полиакрилонитрила, полистирола и полизобутилена на поливинилхлорид. Новый способ синтеза привитых полимеров предложили К. Бемфорд, Ф. Дункан, Р. Рейнольдс и Д. Седдон (Англия). Он состоит в использовании N-галогенированных синтетических или натуральных полимеров (нейлона, шерсти и др.) как компонентов инициирующих систем на основе карбонилов тяжелых металлов. Таким образом удалось привить на субстраты указанного типа полимерные цепи различных мономеров винильного ряда — винилацетата, акрилонитрила и др. О прививке различных винильных мономеров к природным полимерам было доложено в нескольких работах японских авторов. В частности, они касались прививки стирола на лигнин (Т. Кошиджима, Е. Мураки), стирола и акрилатов на целлюлозные волокна (М. Готода, Е. Кагеяма, Е. Нодзаки, Т. Уэно, О. Ацува, А. Удагава), метилметакрилата и акриламида на протеины (И. Ивакура, И. Имаи). Метод фотополимеризации был применен для синтеза блоксополимеров полиэфиров с метилметакрилатом (Д. Дхаррадж и Д. Джиллет, Канада) и для прививки винильных мономеров на полигидриловые волокна (И. Ивакура, К. Такеда, Япония). Интересный случай синтеза гибридных полимеров при взаимодействии поливинилпиридина с «живыми» цепями стирола и  $\alpha$ -метилстирола исследовали Ж. Шамшетье, М. Фонтаниль и П. Зигвальт (Франция). Реакция сопровождается расщеплением поливинилпиридиновой цепи и образованием блоксополимера. Часть доложенных на этой секции работ касалась других реакций в полимерных цепях. Э. Ванденберг (США) изучил расщепление алифатических полизэпоксидов и полисульфидов под действием литийорганических соединений, которое происходит в углеводородной среде при комнатной температуре с большой скоростью. Х. Икeda, А. Когуре, К. Синна и И. Минура (Япония) исследовали реакцию взаимодействия между полимерами диеновых углеводородов и дибораном. Полученные полимерные боралкилы использованы для синтеза соответствующих гидроксильных производных, а также для инициирования полимеризации винильных мономеров; в последнем случае образуются привитые полимеры. И. Симура (Япония) сообщил о синтезе высокомолекулярных полимеров на основе  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполистиролов и различных длизоцианатов. Этим путем удается получать полимеры с молекулярными весами, более чем в 30 раз превышающими соответствующие значения для исходного дигидроксиполистирола.

На секции «Термостойкие полимеры и проблемы, относящиеся к термостойкости» было доложено 13 работ. Т. Курсаки и Р. Юнг (Япония, США) синтезировали ряд высокомолекулярных полиминофенилбензимидазолов путем взаимодействия различных диаминофенилбензимидазолов с диангидридами пиromеллитовой и бензофеноинотракарбоновой кислот. По термогравиметрическим данным эти полимеры устойчивы на воздухе до 450—500°. Т. Кубота, Н. Иода, Р. Наканиси (Япония) описали условия получения полибензоксазинонов при конденсации дигидроксизензидина с хлорангидридами изофталевой и терефталевой кислот. Как показано, молекулярный вес полимеров существенно зависит от природы реакционной среды;

наибольшие значения достигаются при проведении процесса в N-метил-2-пирролидоне, содержащем хлористый литий. Об использовании этих и родственных им соединений для синтеза полибензоксазолов доложили Н. Мода, М. Курихара, К. Икеда, С. Тохияма и Р. Наканиси (Япония). Наиболльшая термостабильность (около 500°) установлена для полимера следующего строения:



Д. Престон и У. Блэк (США) синтезировали упорядоченный амид-битиазольный полимер со структурой элементарного звена



Прочность волокон на его основе при комнатной температуре и при 450° составляет 7,8 и 2,1 г/денье соответственно, быстрая потеря в весе отмечается при 490°. Удовлетворительная термостабильность (370°) установлена для полигидантиона, полученного из бис-аминоацетата и 4,4'-difенилметандизоцианата (И. Имаи, Япония).

На секции «Полимерные свойства биологических в важных системах» состоялось 9 докладов, которые затрагивали главным образом полипептиды. К. Имахори и Х. Иноуэ (Япония) синтезировали сополимеры γ-бензил-L-глутамата и α-бензил-L-серина, исследовали их ИК-спектры и оптические свойства в разных средах. В хлороформе эти сополимеры находятся в виде смеси α-спиралевидной и β-форм, в дихлоруксусной кислоте обнаруживается только β-форма. Последнее имеет место даже в случае сополимеров с низким содержанием бензилсерина. Т. Исемуро, Р. Сакай и С. Икeda (Япония) получили сополимеры пролина с γ-метил- и γ-бензилглутаматами и изучили зависимость их конформации от состава, а также от природы растворителя. О конформационном анализе поли-β-(пара-замещенных бензил)-L-аспартатов сообщили М. Хасимото, С. Аракава и К. Накамура (Япония). Установлено, что соответствующие метил-, хлор- и пиранпроизводные существуют в виде правых спиралей. Х. Хатано, К. Акасака, Х. Морисима и С. Ониси (Япония) исследовали методом ЭПР-спектроскопии механизм процесса низкотемпературного радиолиза (77° K) ряда пептидов и модельных соединений и сформулировали обобщение о природе активных частиц, образующихся в этих условиях.

Отметим несколько работ из 10, доложенных на секции «Природные полимеры». Е. А. Абрамова, Е. И. Шульгин, В. Н. Никитин и Н. В. Михайлов (СССР) исследовали подвижность молекул воды в целлюлозных волокнах. Установленные в работе факты использованы для интерпретации связи между реакционноспособностью целлюлозы и степенью замещения. Х. У. Усманов, Г. Никонович и К. Разиков (СССР) обсудили связь между надмолекулярной структурой целлюлозных волокон и их свойствами и относительную роль ориентированных и неориентированных структурных элементов. Н. Сихтола, Л. Бломберг, М. Иохансон и Л. Лааманен (Финляндия) изучили механизм ацетилирования целлюлозы при использовании меченой серной кислоты ( $\text{c S}^{35}$ ) в качестве катализатора. Какими установлено, первый акт данного процесса состоит в образовании моноацетилсерной кислоты. И. Го, Е. Идаука, С. Мацуза, И. Кондо, К. Идаука и К. Накамура (Япония) использовали данные, полученные при изучении механической денатурации некоторых модельных соединений (в частности, поли-γ-глутаминовой кислоты), для формулирования механизма того же процесса в случае фиброна шелка. Синтез дексстрана путем катионной полимеризации 1,6-ангидро-2,3,4-три-α-бензил-β-глюкопиранозы с последующим отщеплением бензильных групп щелочными агентами осуществили Э. Ракел и Ч. Скверч (США). Полученный таким образом полисахарид образует кристаллиты с четкой рентгенограммой.

Процессы деструкции (секция «Деструкция полимеров», 16 докладов) были рассмотрены как на синтетических, так и на природных полимерах. Ф. Мэно, К. Эггер и К. Ирвин (США) исследовали окислительную деструкцию полизопрена в растворе в присутствии радикального инициатора и солей тяжелых металлов и выяснили относительную роль каждого из этих агентов. Термической деструкции различных полимеров винилового ряда (полиметилметакрилата, поли-α-метилстиrola, поливинилхлорида), были посвящены доклады Х. Камбе и Х. Ватанабе (Япония), Г. Еллинека и Г. Качи (США), А. Гюто и Ф. То (Франция). О деструкции различных винилароматических полимеров (поли-4-винилбифенила и др.) в анионных системах сообщили А. Рембаум и А. Герман (США). Образующиеся при этом полимерные фрагменты имеют характер «живых» цепей, что позволяет использовать их для инициирования полимеризации ряда винильных мономеров. Из работ, касающихся природных полимеров, отметим фотолиз триацетата целлюлозы (К. Чен, А. Бразер, США), термическую деструкцию аминокислот, пептидов, протеинов (Д. Робертсон, Ч. Меррит, США) и желатины (Т. Доннели, Ф. Кауфман, П. Арендович (США)).

(Окончание следует)

Б. Л. Ерусалимский