

XX МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ В КАНАДЕ

Двадцатый Международный симпозиум по макромолекулярной химии проходил с 3 по 8 сентября 1968 г. в г. Торонто (Канада). На симпозиуме был рассмотрен широкий круг проблем физики и химии полимеров. Программа симпозиума включала 5 пленарных лекций (по приглашению Оргкомитета), 26 симпозиальных (главных) лекций и 8 таких же лекций на секции биополимеров, организованной внутри XX Международного симпозиума (председатель А. Сехон). Кроме этих лекций было сделано 215 кратких сообщений по экспериментальным работам. Работа симпозиума проходила на 13 секциях; в их работе принимали участие представители 20 стран. Советский Союз был представлен делегацией в составе 14 человек (руководитель акад. В. А. Каргин). Советскими учеными была прочитана одна пленарная лекция и сделано 8 докладов на различных секциях симпозиума. Симпозиум открылся приветствием председателя симпозиума проф. Дж. Гилетта (Канада) и последовавшей затем пленарной лекцией проф. Г. Марка (США), посвященной проблемам использования синтетических полимеров в медицине.

Под проблемой использования полимеров в медицине понимают, главным образом, создание искусственных внутренних органов и протезов (сердце, почка, кожа, сосуды, кровь и пр.). Однако существуют и другие возможности применения полимеров в медицине, в первую очередь, создание физиологически активных полимеров. В пленарной лекции Г. Марка было обращено внимание на вполне реальные возможности создания синтетических полимеров, обладающих как собственно физиологической активностью, так и повышающих активность ферментов при применении в качестве носителей.

Г. Марк отмечает, что до последнего времени развитие полимерной химии стимулировалось в основном весьма привлекательным сочетанием механических, электрических, термических и оптических свойств полимеров, что дает возможность широко использовать их для производства волокон, упаковок, каучуков и целого ряда других технических материалов. В последнее время в этой области приобрели существенное значение структурные исследования и исследования по стабилизации полимеров.

Однако значительный прогресс в создании синтетических полимерных материалов не заслоняет собой все возрастающий интерес ученых к природным полимерам, которые не только создают среду и окружение для живых организмов, но непосредственно сами являются носителями жизни. И если полимерная химия достигла определенных успехов в создании синтетических полимеров, заменяющих в целом ряде случаев природные материалы, то, по-видимому, нет принципиальных препятствий в возможности достижения подобных же успехов при попытках создания полимеров, которые служили бы аналогами макромолекул, функционирующих в живых организмах. Задачи синтеза подобных полимеров должны существенно отличаться от прежних задач; синтез полимеров — аналогов природных макромолекул должен предусматривать: водорастворимость, совместимость с другими водорастворимыми соединениями, присутствующими в живых организмах, способность деструктурировать под воздействием биологической среды и быть выделенными из организма. Этот подход рассматривает синтез полимеров не как синтез продуктов с целью создания определенных материалов, а как синтез определенных химических реагентов таких, как катализаторы, активаторы или стабилизаторы, и предусматривает в дальнейшем применение их совместно, а иногда и вместо природных органов.

В этот же день была прочитана вторая пленарная лекция, сделанная проф. Г. Киршнером (от имени проф. М. Эйгена, ФРГ) на тему «Кинетика конформационных изменений в биополимерах». Биополимерам была посвящена и пленарная лекция Д. Филлипса (Англия), посвященная полной расшивке структуры и связанных с нею биохимических функций одного из ферментов — лизоцима. Пленарной лекцией в последний день работы конференции была лекция проф. П. Флори (США) «Конфигурация и свойства нерегулярных полимерных цепей».

Пленарная лекция акад. В. А. Каргина (СССР) касалась структуры аморфных полимеров, проблема которой почти целиком разрабатывается в СССР.

Недавно методом радиального распределения удалось получить прямые данные, касающиеся структуры расщепленных полимеров. Это было сделано с помощью дифракции быстрых электронов (60 кэВ) на электронографе высокого разрешения. Были исследованы кристаллизующиеся полимеры: полиэтилен (ПЭ), гуттаперча, политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ), полиэтиленсебацат (ПЭС), полидиметилсилоксан (ПДМС). Усовершенствование методики расчета и эксперимента позволило получить кривые, соответствующие флуктуации электронного потенциала на расстояниях вплоть до 25—35 Å от начального атома.

У всех полимеров, за исключением гуттаперчи, в расплаве на разностных кривых радиального распределения выявлено от двух до четырех межмолекулярных максимумов. Для идентификации межмолекулярных максимумов был произведен расчет кривой радиального распределения для ориентированного аморфизованного полиэтилена, расчеты дифракционной плотности и составлен статистический баланс межмолекулярных и внутримолекулярных расстояний в кристаллическом полиэтилене.

Показано, что появление двух и более межмолекулярных максимумов возможно лишь в случае параллельной укладки участков полимерных молекул в некоторых областях. Соответствующими расчетами было показано, что в расплавах ПЭ, ПТФХЭ, ПЭС, ЦДМС осуществляется гексагональная упаковка молекул, являющаяся наиболее благоприятной для выявления межмолекулярных максимумов. Эллиптичность сечения молекул гуттаперчи не позволила им образовать гексагональную упаковку, что сказалось на выявляемости межмолекулярных максимумов.

Исследование расплавов полимеров в широком диапазоне температур показало, что даже при значительных перегревах, порой достигающих 180° (полиэтилен), в расплавах полимеров сохраняется высокая взаимная упорядоченность молекул. На основании полученных данных можно также говорить о минимальном размере областей упорядочения, который, к примеру, равен $30-40 \text{ \AA}$ в диаметре для ПЭ и ПЭС и несколько больше для ПТФХЭ.

На первой секции по термодинамике растворов были прочитаны две симпозиальные лекции. А. Бенуа (Франция) выступил с лекцией «Изучение некоторых систем полимер — растворитель, не подчиняющихся классическим теориям». Автор разобрал примеры систем: разветвленные полимеры, гомополимеры в смешанных растворителях и др., к которым не приложимы известные теории. Д. Макинтайр (США) в своей лекции «Равновесие фаз в концентрированных растворах полимеров» подытожил современные работы о равновесии фаз тройных систем (полимер — полимер — растворитель) и бинарных систем олигомеров. Г. Рехаге, Д. Мёллер и В. Веферс (ФРГ) представили обзор своих работ по исследованию термодинамических свойств квазибинарной системы полистирол — циклогексан, в основу которых положены точные осмотические измерения при различных температурах и концентрациях. Изучению термодинамических свойств растворов полистирола был посвящен доклад Г. Шульда и М. Лехнера (ФРГ). Авторы сконструировали прибор, позволяющий измерять светорассеяние под давлением до 1000 ат . П. Адамский и М. Кружевский (ПНР) предложили и обосновали новый простой метод определения θ -температуры, который сводится к измерению термического коэффициента растворов полимеров. Метод основан на определении плотности раствора и растворителя (гидростатическим методом) с точностью до 10^{-5} г/см . Отметим, что θ -величины по методу Адамского — Кружевского, полученные на полистироле, полидиметилсилоксане, поливинилхлориде и ПММА, соответствуют значениям, приведенным в литературе как для моно-, так и для мультикомпонентных растворов.

Некоторые теоретические аспекты сорбции и растворимости полимеров с полярными участками даны в докладе Я. Поучлого, К. Солка и А. Живного (ЧССР), а в докладе тех же авторов и Я. Бирса (ЧССР) на основании измерений теплот смешения и изменения объема показано специфическое взаимодействие полярных участков ПВХ и моделей (хлорированные бутаны и пентаны) с тетрагидрофураном. Доклад П. Говарда и Д. Паркса (Англия) был посвящен влиянию взаимодействия полимера и растворителя на поведение растворов триацетата целлюлозы; результаты по исследованию растворимости последней объясняются образованием водородных связей полимер — растворитель. Р. Кун, Г. Кантов и В. Бурхард (ФРГ) исследовали параметры несовместимости тройных полимерных систем с помощью фотометрирования интенсивности света, рассеянного мультикомпонентной системой (например, полистирол — ПММА — бензол). Д. Берек и Б. Бемер (ЧССР) исследовали вязкости тройных систем полимер — растворитель; с помощью полученных параметров b_{12} была установлена возможность определения совместимости полимерных пар. А. Дондосом и П. Ремпом (Франция) было изучено влияние термодинамических свойств растворителей на размер цепей макромолекул; показано, что смеси растворителей являются термодинамически лучшими, чем соответствующие чистые растворители, так как сольватация цепи благоприятствует взаимному отталкиванию макромолекул. В докладе Х. Инадаки, Г. Котака, Д. Мураками и Х. Онума (Япония) были определены $[\eta]$ и молекулярные веса для фракционированных образцов (например, сополимеров стирол — ММА различных типов) в различных растворителях, например циклогексаноле; полученные авторами данные проанализированы с помощью уравнения Штокмейера — Фиксмана. В работах Д. Галло и А. Скоулиоса (Франция) изучение поведения сополимеров (например, стирол и винилпирридина) в концентрированных растворах позволило наблюдать существование мезоморфных фаз и определять структуру в зависимости от природы и качества использованного растворителя. В докладе Т. Нориупе, К. Кавахара, А. Уерато и Х. Фунта (Япония) рассмотрено приложение различных теорий (Флори, Флори — Крисберга — Орофино, Ямакавы, Фиксмана и др.) для расчета эффекта исключенного объема в разбавленных растворах полимеров. К. Вольф (Франция) в своем докладе привел новые экспериментальные данные об увеличении $[\eta]$ растворов макромолекул с градиентом скорости. Д. Жаффе, К. Берлинер, Д. Куммер (Бельгия) посвятили свое сообщение явлениям диффузии макромолекул и предложили новый метод измерения коэффициента диффузии макромолекул с применением поверхностной вискозиметрии, основанной на приложении второго закона Фика. Д. Гордон (США) сообщил об исследовании набухания частиц латекса в мономерных растворителях и показал увеличение их поверхностной энергии; были представлены экспериментальные данные, полученные для различных полимеров и растворителей, а также обсуждено их приращение к кинетике эмульсионной полимеризации.

На второй секции, посвященной конформациям макромолекул в растворах, состоялись две симпозиальные лекции. В одной из них «Двулучепреломление в потоке вязкоэластичных полимерных систем» Х. Янешиц-Кригль (Голландия), остановился на измерениях, выполненных для разбавленных растворов анионного полистирола в новом θ -растворителе с высоким n_D ; показана обоснованность теории Циммса для гибких Гауссовых клубков.

Во второй симпозиальной лекции Г. Шерады (США) «Расчет конформаций полипептидов» обсуждались обоснования для оценки энергий, используемых в конформационных расчетах; особое внимание уделено полипептидам в водных растворах. Представлены результаты для нескольких полиаминокислот и ряда пептидов. Л. Моннери и Ф. Жени (Франция) провели работу по моделированию броуновского движения макромолекулярных цепей в растворах. Применяв метод, предложенный Вердьером и Штокмайером для анализа броуновского движения, авторы установили эквивалентность между истинным временем для элементарного движения в растворе и числом операций при моделировании. Благодаря полученным результатам можно описать броуновское движение полиэфирной цепи в водном растворе. В работе Д. Марка (США) были вычислены дипольные моменты для диметилсилоксановых цепей $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-[\text{—OSi}(\text{CH}_3)_2\text{—}]_m\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. Их значения соответствуют результатам, полученным для олигомеров, у которых $m = 1, 2, 3$ и 6 . Предсказаны значения дипольных моментов для ряда других диметилсилоксановых олигомеров и для высокомолекулярных полимеров. Важным результатом этой работы является то, что удалось показать неравенство углов около Si- и O-атомов и низкую энергию *транс*- по сравнению с *гаш*-конформацией.

Доклад К. Лю, С. Лигновского и Г. Лю (США) посвящен изучению стереокомплексов между *изо*- и *сидио*тактическими полиметилметакрилатами (ПММА) в полярных и неполярных растворителях. Комплексы образуются между *изо*- и *сидио*тактическими ПММА как в полярных (ацетонитрил), так и в неполярных растворителях, но не в их смесях; конформационные структуры комплексов в бензоле идентичны комплексам в ацетонитриле. Рентгенографические результаты исследования показали, что стереокомплексование ПММА различной тактичности в растворе в бензоле включает кристаллизацию сегментов в цепях, структура которых идентична структуре твердого кристалла; скорость стереовзаимодействия зависит от концентрации полимера. Временная зависимость подобного стереовзаимодействия исследовалась с помощью ЯМР-спектроскопии. ЯМР-спектроскопия была применена К. Лю (США) для изучения структуры полиэтиленгликоля в растворе. В бензоле или *o*-хлорнафталине значительные изменения в ЯМР-спектрах полиэтиленгликоля наблюдаются для гексамера, у которого существуют два хорошо разрешенных пика равного размера для *Ei*-протонов. У гептамера появляется новый пик, который может быть рассмотрен как полимерный пик и который, действительно, становится основным пиком для полиэтиленгликоля высокого молекулярного веса. М. Авишон, П. Куонг, Д. Лакомб, М. Меррод и Д. Нил (Франция) использовали ИК-спектроскопию для изучения конформации ряда пептидных соединений; были определены максимумы, соответствующие колебаниям незамещенной N—H-связи и N—H-связи, занятой в образовании циклов посредством межмолекулярной водородной связи.

Работа П. Кристона и М. Димитрова (ВНР) посвящена исследованию влияния молекулярного веса на вязкость растворов хлорированного полиэтилена низкого давления и на свойства получаемых пленок. Использование различных растворителей приводит к возможности получения пленок с различными свойствами (вязкость, предел прочности на растяжение, проницаемость). Однако для хлорированного полиэтилена с высоким молекулярным весом различие в свойствах получаемых пленок становится незначительным. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, И. И. Констаытиннов, Ю. Б. Америк, и Б. А. Кренцель (СССР) с целью изучения структуры

поли-*n*-метакрилилфениловых эфиров *n*-алкоксибензойных кислот $-\text{CH}_2-\overset{\text{I}}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_6\text{H}_4\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{OR}$ исследовали гидродинамические, динамооптические и электрооптические свойства растворов этих полимеров. Авторами были обнаружены весьма интересные оптические свойства. Так, оптическую анизотропию $a_1 - a_2 = -2000 \cdot 10^{-25}$ по порядку величины можно сравнить только с анизотропией «кристаллоподобных» макромолекул, и даже анизотропия мономера (-8040) больше, чем анизотропия молекул со спиральной структурой. Это объясняется не жесткостью основной цепи, а очень высоким ориентационным порядком в боковых цепях. Растворы полиметакрилилфениловых эфиров *n*-алкоксибензойных кислот обладают отрицательным двулучепреломлением в электрических полях, что дало возможность авторам установить значение дипольного момента $\mu = 30 D$. Для изучения поляризации флуоресценции макромолекулярными цепями в растворе Л. Моннери и С. Горин (Франция) использовали новую теорию поляризации флуоресценции света, испускаемого красящим веществом, связанным с макромолекулярной цепью. В качестве объектов исследования авторами были взяты полиакриловая кислота, окрашенная 9-аминоакридоном, в растворе вода — сахара различного состава (0, 20, 40, 60% сахара при температуре от 5 до 50°). Кроме того, исследовались полиоксиэтилен, поли-1,3-диоксан, политетрагидрофуран в различных растворителях. В результате работы было показано, что вязкость растворителя не влияет на степень поляризации флуоресценции. В. Гобуш и В. Штокмаер (США) сделали предположение о корреляции между положением и

направлением сегментов цепи. Для того чтобы трактовать некоторые свойства макромолекул с ограниченной гибкостью цепи, необходимо точно определить вектор конца к концу и одновременно направление последнего звена по отношению к первому. Для сплошной «червеобразной» цепи вычислена бивариантная распределительная функция с аппроксимацией Даниеля. Эти результаты используются для обсуждения второго вириального коэффициента цепей. Д. Саркар и С. Палат (Индия) сообщили о вискозиметрических, осмометрических и нефелометрических измерениях некоторых косольвентных систем, обладающих значительным синергическим действием. В качестве полимерных материалов использовались полистирол, полиметилметакрилат, полиэтилен (мол. вес 3200—40 000) и полиуретан. В качестве косольвентных систем использовались CCl_4 — $\text{CH}_3\text{OH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; нитробензол — ацетон / диэтилоксалат — гептан; ацетон — гептан / циклогексан и диэтилоксалат — гексан / циклогексан. В результате был найден оптимальный состав с минимумом в осмотическом значении μ , вискозиметрической постоянной Хаггинса и максимумом в значении $[\eta]$. Коэффициент линейного расширения был использован для опробования теории исключенного объема в применении к образцам фракционированного полистирола в косольвентных смесях различного состава в ряде растворителей, в том числе и θ -растворителей. Некоторые комментарии к влиянию исключенного объема спиральных полимеров были сделаны И. Чикахидза (Япония). Во многих теориях исключенного объема показано, что спиральные полимеры в разбавленных растворах расширяются равномерно и тем в большей степени, чем лучше используемый растворитель. Автор исследовал коэффициент расширения в различных частях цепи и вывел формулу для α^2 .

На третьей секции, посвященной исследованиям в области полиэлектролитов и их растворов, были прочитаны две симпозиальные лекции. Г. Моравец (США) в лекции «Исследование кинетики реакций в растворах полиэлектролитов» отметил, что на взаимодействие низкомолекулярных соединений, имеющих в своем составе электростатически заряженные группы, значительным образом влияет присутствие полиэлектролита в реакционной системе; например реакция между такими одноименно заряженными реагентами, как Hg^{2+} и $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ существенно ускоряется в присутствии полимерных сульфокислот, что связано с созданием высокой локальной концентрации этих реагентов вблизи цепи поликислоты. Кинетика реакций в подобных системах обладает рядом характерных особенностей, близких к тем, которые наблюдаются в реакциях гетерогенного катализа. В лекции профессора М. Нагасавы (Япония) «Гидродинамические свойства полиэлектролитов» были рассмотрены вопросы зависимости седimentации, диффузии, электрофореза от добавок ряда солей; подробно обсуждались концентрационные зависимости коэффициентов седimentации и диффузии, а также вопросы, связанные с влиянием ионной атмосферы на предельные значения этих коэффициентов и на скорость электрофореза. Доклад К. Овербергера, Р. Корени, Д. Саламон, С. Ярославского (США) был посвящен исследованию гидролиза двух эфиров (*n*-нитрофенилацетата (I) и 4-ацетокси-3-нитробензолсульфоната (II)) в присутствии макромолекулярного катализатора — поли-4(5)-винилмидазола, т. е. исследованию системы, моделирующей ферментативную. На основе полученных кинетических данных авторы обнаружили, что гидролиз II, в отличие от I, включает стадию комплексообразования субстрата с макромолекулярным катализатором в результате наличия электростатического взаимодействия между ними. Вместе с тем докладчик отметил, что для повышения активности полимерного катализатора необходимо наличие не только электростатического, но и гидрофобного взаимодействия между катализатором и субстратом. И. Михаэли (Израиль) доложил об изучении свойств водных растворов полиглутаминовой кислоты в области низких значений pH; исследовался процесс выделения полипептида в отдельную фазу. Подтверждено наличие значительного влияния величин pH, концентрации, а также степени нейтрализации полимера на этот процесс. В двух сообщениях В. Селени (Франция) обсуждалась исследуемая методом светорассеяния конформация в водных растворах таких полимерных электролитов, как поли-2-винилпиридин, а также оптические активных полиэлектролитов, полученных на основе реакции поликонденсации производных фенола с формальдегидом. Исследуя динамические вязко-эластические свойства концентрированных водных растворов целого ряда полимерных соединений, О. Соломон (РНР) обнаружил ряд аномалий в поведении растворов изучаемых полимеров (полиакриловой кислоты, поливинилового спирта и т. д.) в присутствии некоторых добавок, что автор связывает с наличием ассоциации в подобных системах. В докладе Г. Доста (Канада) были сообщены результаты изучения кажущихся молярных объемов полиэлектролитов, в частности полистиролсульфокислоты и ее солей. Изучению светорассеяния в концентрированных растворах гликопротеинов посвящен доклад Ф. Беттельхайма и Р. Шайнталя (США). Исследованию процессов структурообразования, а также трехмерной поликонденсации, сопровождающих постепенное концентрирование растворов полифосфатов натрия, было посвящено сообщение А. Чаттерджи (Индия).

На четвертой секции были прочитаны две симпозиальные лекции, посвященные исследованию молекулярной структуры полимеров. В лекции «Влияние микроструктуры на некоторые физические свойства полимеров» С. Байютер (Канада) отметил, что наиболее важные механические свойства полимерных материалов опре-

деляются способностью к кристаллизации, хотя бы частичной, и таким образом, в весьма сильной степени зависит от микроструктуры цепи. Относительно малоизученную область представляет собой исследование влияния тактичности макромолекул на свойства аморфной фазы и растворов полимеров. Дж. Зерби (Италия) в лекции «Определение микроструктуры полимеров методом ИК-спектроскопии» предложил теоретическую интерпретацию колебательных спектров полимеров на основе идеализированной модели бесконечной цепи, не содержащей дефектов структуры. Автором сделана попытка учета влияния возмущений, производимых структурными дефектами.

Исследованию микротаكتичности различных полимеров методом ЯМР-спектроскопии был посвящен целый ряд сообщений. Ф. Хитлей и Ф. Бовей (США), изучая полистирол различной тактичности на основе спектров ЯМР высокого разрешения, обнаружили, что, несмотря на увеличение химических сдвигов при использовании частоты 220 Мгц, такие спектры ЯМР не дают никаких преимуществ в обнаружении стереохимически различных последовательностей по сравнению со спектрами, снятыми при 60 и 100 Мгц. К. Рэйли (США) сообщил об исследовании ряда виниловых полимеров и протеинов методом ЯМР; изучению тактичности полисульфонов посвятил свое сообщение К. Дайвин (Англия). Д. Э. Андерсон и К. Лю (США), изучавшие ядерную релаксацию протонов бензола в системе бензол — полиметилметакрилат, отметили, что в спин-решеточную релаксацию бензола вносят вклад как внутримолекулярные пары протонов, так и межмолекулярные пары бензольных протонов или межмолекулярные пары протонов бензола и полимера; время спин-спиновой релаксации бензола обнаруживает зависимость от величины молекулярного веса и стереорегулярности полимера. Э. Клеспер и Х. И. Кантов (ФРГ) посвятили свою работу изучению сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Р. Бакски, Д. Линдман и Д. Адамс (США) исследовали процесс хлорирования поливинилфторида в CCl_4 при низких температурах; использование ЯМР протонов и атомов F^{19} дало возможность авторам показать, что в данной реакции атомы хлора распределяются между α - и β -атомами углерода, в отличие от хлорирования поливинилхлорида, где избирательно хлорируются β -атомы.

Н. Грасси и П. Мелдрум (Англия) сообщили об исследовании структуры продуктов поликонденсации дихлорметилбензола с бензолом и дифенилметаном в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса; несмотря на нерастворимость продуктов реакции, авторам удалось, используя такие методы анализа как ЯМР, ИК-спектроскопию и гель-пенетрационную хроматографию, проанализировать продукты начальной стадии реакции.

Изучая структуру некоторых полиэфирных полимеров, Э. Едлинский, И. Папротный и Д. Сек (ПНР) показали, что в том случае, когда в реакцию поликонденсации вводятся два бисфенола, соотношение их в полимере оказывается таким же, как и в исходной смеси. Исследуя процесс фотоокисления полипропилена, И. Като, Д. Карлсон и Д. Уайлз (Канада) показали, что скорость окисления пленок растет по мере увеличения степени изотактичности полимера. В работе Э. Бейкера (США) были рассмотрены различные варианты упаковки макромолекул в твердом полиэтилене, а также его фазовый состав; автор приходит к выводу, что микроструктура различных типов полиэтилена может рассматриваться как своего рода мозаика, составленная из трех разновидностей призм (гексагональной, кубической и тригональной), где содержание призм того или иного типа отвечает определенным топологическим требованиям. Исследуя переход порядка — беспорядок — беспорядок в политетрафторэтилене, Д. Кёниг и Ф. Боерио (США) установили два перехода: первый из наблюдаемых переходов авторы относят за счет некоторого развертывания спирали, второй — за счет «отклонения» спиралей от кристаллической решетки.

П. Цугенмайер и Х. Кантов (ФРГ) предложили новый метод индексации рефлексов под широкими углами при интерпретации рентгенограммы орторомбической ячейки гомо- и сополимеров, содержащих звенья этилена. Применению гель-пенетрационной хроматографии для исследования ряда полимеров был посвящен доклад Т. Баты, Д. Хозелла и Л. Принса (Канада). Э. Ахад и Н. Сикотт (Канада) сообщили об изучении статистических закономерностей полимеризации стирола в зависимости от условий полимеризации. В докладе Ф. Миллига и А. Бейкера (США) рассмотрен механизм стереорегулярной таутомерии в поли-2-фенилэтилизонитриле.

На пятой секции, посвященной рассмотрению электрических свойств полимеров, были прочитаны также две симпозиальные лекции. Общим вопросам теории проводимости полимеров была посвящена лекция У. Л. Мак-Каббина (Англия) «Процессы проводимости в полимерах», где лектор привел сжатое рассмотрение свойств изоляторов, фотопроводников, проводников и сверхпроводников, а также более подробно остановился на процессах проводимости в предельных случаях изоляторов и сверхпроводников. В лекции профессора И. Исиды (Япония) была дана классификация типов диэлектрической дисперсии и рассмотрено влияние на нее химического строения, стереорегулярности и степени кристаллизации полимеров. Сравнению диэлектрической и механической дисперсии поли-*n*-октилметакрилата был посвящен также доклад С. Гавриляка и С. Негами (США). Данные о проводимости таких полимеров, как яичный альбумин, поли-4-винилпиридин и его перхлорат, а также зависимость проводимости от кислотно-основного состояния, приведены в докладе

Х. Хааса, М. Пелита и М. Юзефовича (Франция). Изучению проводимости ряда полимеров посвятили доклады Г. Одуто, Л. Т. Ю, Р. Бювэ (Франция) — зависимости проводимости от вводимых низкомолекулярных добавок, а также И. Л. Котляровский, В. Г. Костровский, А. С. Занина и С. И. Шергина (СССР) — влиянию термической обработки на образование системы полисопряженных связей. Предметом доклада Д. Андерсона и Ф. Ульмана (США) послужило изучение влияния флуктуации на спектр времен релаксации некоторых полимеров, где авторы указывают, что особенно сильное влияние оказывают медленные флуктуации, имеющие место в высоковязких и стеклообразных средах. В докладе Р. Уэттона, Г. Филдинг-Рассела и К. Фалгера (Англия) «Молекулярная релаксация в линейных полиэфирах и диэлектрические эффекты» приведены данные, говорящие о том, что положение пика диэлектрических потерь может быть смещено более чем на 10° в зависимости от условий кристаллизации полиэфиров. Данные об измерении диэлектрической поляризации сополимеров метилметакрилата и метилакрилата приведены в докладах А. Котеры, М. Сими и К. Симоуры (Япония). Вопросу взаимосвязи электрической проводимости, токов термовозбуждения, термолюминесценции, с одной стороны, и структуры полимеров — с другой, был посвящен доклад Х. Касицы, М. Крышевского, И. Попоры и И. Пиотровского (ПНР). Б. Бейсол и У. Штокмайер (США) представили доклад о диэлектрической дисперсии в разбавленных растворах замещенных полистиролов, где привели результаты измерения диэлектрических потерь 1—3%-ных бензольных растворов замещенных полистиролов в интервале частот от 1 до 50 Мгц. Измерение электрических характеристик таких термостабильных полимеров, как пиррон и полиимидазолипирролеи, обнаружило, что эти полимеры обладают значительной фотопроводимостью, о чем сообщали П. Рукфорт, Х. Скотт и Ф. Серафин (США).

Темой шестой секции являлась пластическая деформация и структура кристаллических полимеров. В своей симпозиальной лекции «Об основных структурных процессах, происходящих при деформации полимеров» А. Келлер (Англия) высказал, что поскольку кристаллические полимеры содержат широкий набор структур различных размеров и степени совершенства, где каждый тип структурных единиц претерпевает различного вида изменения при вынужденной деформации образца, нельзя говорить о едином механизме деформации кристаллических полимеров. А. Келлер считает наиболее многообещающим подходом для решения этой сложной структурной задачи приготовление специальных образцов и выбор таких условий деформации, когда удалось бы проследить во времени изменение структур определенного типа. Во второй симпозиальной лекции, прочитанной на этой секции Р. Гайлоном (США) «О морфологии ориентированных полимерных материалов», полученных деформацией кристаллических образцов, кристаллизацией стеклообразных полимеров под напряжением, а также кристаллизацией расплавов, показано, что при деформации и релаксации блочного полиоксиметилена и единичных кристаллов полиоксиметилена реализуется целый ряд различных механизмов деформации. Рассматривая такие два типа пластической деформации пленок полиэтилена, как вытяжка и прокатка, А. Петерлин (США) показал, что они оказывают несколько различное влияние на структуру образцов с точки зрения ориентации кристаллической решетки. На основании данных электронно-микроскопических исследований Д. Морроу и О. Вудворд (США) обсудили вопрос взаимосвязи между образованием фибрилл в процессе разрушения кристаллов и ориентацией складок и плоскостей в недеформированном кристалле. О результатах исследования влияния сдвигающего усилия на структуру полиэтилена доложил Р. Робертсон (США). Исследованию процесса возникновения текстуры при ориентационной кристаллизации полипропилена было посвящено сообщение К. Накамуры и И. Такеиси (Япония). Г. Л. Слонимский (СССР) в докладе, посвященном надмолекулярной физике полимеров, обратил внимание на то, что влияние надмолекулярной структуры на свойства полимеров обнаружено не только для механических, но и для оптических, электрических, тепловых и других физических свойств. Было подчеркнуто возникновение нового раздела о надмолекулярной физике полимеров, значение которой особенно важно для развития теоретических основ производства полимерных изделий и разных форм искусственной пищи. Изучение механических свойств моноволокон полиэтилена дало возможность Е. Оде, Е. Осиме, Т. Кэмие и М. Инуе (Япония) утверждать, что линейная прочность моноволокон полиэтилена зависит не только от свойств кристаллических областей, но также и от свойств аморфной части. В работе, доложенной И. Хаем и А. Келлером (Англия), было показано, что полимерные кристаллы подвергаются такой же пластической деформации, что и большинство обычных кристаллов. Проведенные исследования позволили авторам составить определенную физическую картину взаимодействия между аморфной и кристаллической частью полимерного материала в процессе его деформации. Исследованию структуры кристаллических полимеров с неразветвленными боковыми цепями была посвящена работа В. П. Шибалева, Б. С. Петрухина, Н. А. Платэ и В. А. Каргина (СССР), где была предложена схема образования высокоупорядоченных структур для ряда акриловых и метакриловых полимеров и изучены их термодинамические свойства. В своем докладе Ж. Бодор (ВНР) выдвинул предложение рассматривать кристалличность ориентированных полимеров как векторную величину и основной их характеристикой считать степень кристалличности в направ-

лении, параллельном направлению ориентации. Электронно-микроскопическое наблюдение полимеризации этилена на VCl_3 , нанесенном на носитель, позволило А. Шанзи (Франция) и Р. Марчесолту (США) высказать предположение о том, что в данной системе осуществляются одновременно идущие процессы полимеризации и кристаллизации, и образующийся полиэтилен кристаллизуется большей частью в виде полностью вытянутых цепей.

Изучавшие сополимеризацию триоксиана и 1,3-диоксолана на катализаторе $MoO_2(C_2H_7O_2)_2$ К. Чен и Ф. Венжер (США) предположили, что катализатор в данной системе осуществляет общий контроль за процессом роста и морфологией кристаллов в процессе полимеризации и предложили называть процесс данного типа «морфоспецифической» полимеризацией. Г. Лаверинг (Канада), исследовавший связь между молекулярным весом и скоростью роста сферолитов в *транс*-1,4-полиизопрене, предложил в уравнение скорости роста сферолитов ввести член, учитывающий величину молекулярного веса аморфной фазы, и таким образом прийти к получению взаимосвязи между скоростью роста сферолитов, молекулярным весом и температурой. Исследованию частичного плавления полимеров на основе данных о малоугловом рассеянии рентгеновского излучения была посвящена работа Е. Фишера, Р. Мартина, Г. Шмидта и Ж. Страбла (ФРГ). Введение новых теоретических и экспериментальных допущений дало возможность С. Криму и М. Бенку (США) получить прямые доказательства складчатости цепей в кристаллах полиэтилена на основе применения ИК-спектроскопии. Изучению зависимости физических свойств ряда полимеров от их структуры и химической природы макромолекул были посвящены доклады Ж. Мерсье, Ж. Гройнинска (Бельгия), Э. Турска и В. Прзигоский (ПНР) сообщили об исследовании зависимости скорости кристаллизации от скорости набухания поликарбонатов, которое было выполнено с целью изучения механизма их кристаллизации в процессе набухания. Исследуя равновесное плавление полиэтилена, Б. Вундерлих и Б. Прайм (США) пришли к выводу, что описание этого процесса может быть осуществлено на основе использования теории полимерных растворов Флори — Хаггинса; авторы обсуждают полученные результаты в плане зависимости фазовой диаграммы полиэтилена различных молекулярных весов от морфологии кристаллов. Электронно-микроскопическое исследование полимеризации пропилена на сублимированных единичных кристаллах $\alpha-TiCl_3$ дало возможность Ж. Гутману и Дж. Гиллету (Канада) наблюдать расположение активных центров, а также процесс роста и структурообразования полипропилена; константа скорости роста в данной системе оказывается в 10^5 выше, чем при полимеризации этого мономера в растворе. В докладе С. Смадья (Франция) был предложен прибор, дающий возможность прецизионного определения механических и динамических характеристик полимерных материалов, основанный на применении ультразвуковых волн. Сообщение С. Пико, Ж. Вейля и А. Бенуа (Франция) содержало результаты экспериментальных исследований по ориентации кристаллов ряда полимеров в электрическом поле, что позволило авторам оценивать степень их кристалличности. Исследование надмолекулярной структуры ориентированного полиэтилена, проведенное Т. Давидсоном и Б. Вундерлихом (США), показало, что повышение давления и температуры способствует кристаллизации ориентированных цепей полиэтилена; авторам удалось наблюдать различные стадии роста кристаллов и проследить, каким образом ориентация цепей проявляется в надмолекулярной структуре.

Седьмая секция была посвящена адсорбции полимеров. На этой секции прочитаны две симпозиальные лекции. Первая — Р. Штримбергом (США) «О конфигурация адсорбированных полимерных молекул», и вторая А. Зильбергом (Израиль) «О некоторых теоретических аспектах адсорбции макромолекул». Доктор Я. Почный (ЧССР) в своем докладе дал теоретическую модель термодинамического поведения гибких цепных макромолекул в парах, определяемого, как известно, уменьшением числа возможных конформаций и действием адсорбционных сил на пристеночные сегменты полимера. Ф. Фокес (США) доложил об эффекте дальнего взаимодействия при адсорбции полимеров. Использованию расчетных методов для предсказания адсорбции полимерных соединений было посвящено сообщение Р. Хофмана и В. Форсмана (США). Авторы привели свойства равномерно покрытых поверхностей для полимеров с молекулярным весом 10^5 , $\varepsilon/kT = 0,5$ и $\chi_1 = 0,5$ и $0,2$. К. Хоем (США) выступил с докладом по общей теории адсорбции полимерных молекул из разбавленных растворов, в котором привел два основных уравнения, описывающие в основном адсорбцию полимеров (полуколичественно) в широком интервале изменений поверхностного натяжения, силы растворителя, молекулярного веса и жесткости макромолекулы. Адсорбция линейных полимеров из водных растворов (например, полиамфолитов, желатин) на твердые поверхности или суспендированные частицы (например, стекло или сажу) был посвящен доклад Ф. Эйриха (США). Р. Ботхам и К. Тильс (США) доложили об адсорбции полимерных смесей, например полистирола, полиметилметакрилата, поливинилацетата, полидиметилсилоксана, из $SnCl_4$ или CCl_4 на окис кремния. Сообщение Х. Елинека и Б. Блома (США) было посвящено сорбции поливинилпирролидона из концентрированных водных растворов на различные полимеры. Вопросу стабилизации полимерных суспензий в углеводородных средах адсорбированными слоями привитых сополимеров, а также приготовлению таких полимерных стабилизаторов, был посвящен доклад Д. Осмонда и Д. Волбриджа (Англия). О поверх-

ностно натяжении в системах два полимера — один общий растворитель было сообщено в докладе А. Зильберга (Израиль).

На восьмой секции и по реологии полимерных композиций, смесей и суспензий вступительные лекции были прочитаны С. Мазоном (Канада) «Микрореология дисперсий в ньютоновских и неньютоновских жидкостях», а также Л. Нильсеном (США) «Реология и физические свойства полимерных композиций». А. Мазон показал, что интерес к реологии дисперсных систем связан с использованием наполненных полимерных композиций и поисками теоретических путей описания свойств таких дисперсных систем и их изменения при действии сдвиговых напряжений. В его лекции был продемонстрирован наглядный материал о поведении частиц различной формы при действии сдвиговых напряжений при течении суспензий. В эксперименте была использована первоклассная методика кино съемки поведения частиц в зазоре в поляризованном свете. Ф. Коттрелл, Е. Меррил и К. Смит (США) рассмотрели гидродинамические свойства молекул полиизобутилена в разбавленных растворах. С. Фудзисита (Япония) доложил о реологических свойствах разбавленных растворов и процессах перераспределения внутри- и межмолекулярных связей в растворах при сдвиге, изменении природы растворителя и агрегации макромолекул в растворах. Некоторые реологические свойства для расплавов политетрафторэтилена были рассмотрены в докладе Ж. Айрольди, Ч. Гарбуoglio и М. Рагазини (Италия) и для расплавов полиэтилентерефталата — в докладе Д. Грегори, М. Уотсона (США). Исследованию реологических свойств расплавов полимеров были также посвящены доклады Р. Комбса и Р. Нейшенса (США) — на примерах полиэфиров и А. Рудина, К. Чи и Д. Шоу (Канада) — на примерах полиолефинов. Расплавы полиэтилена и сополимеров этилена рассматривались и в сообщении С. Ньюмена, Д. Ченга и Х. Ванозна (США); была выявлена связь вязкоупругих свойств растворов со смачиванием полимерными расплавами твердых поверхностей. Далее, в докладе М. Цвека (Голландия) было доложено об изучении гетерогенных систем, возникающих вследствие фазового расслоения в системе, например при прядении, или при введении наполнителей — в докладе М. Сан-Пьера и Р. Сехала (Канада). В последнем докладе были приведены результаты исследований взаимодействия на границе раздела фаз полимер — наполнитель (SiO_2 — полидиметилсилоксан), оцениваемого по теплоте адсорбции, на релаксационные свойства и установлено, что влияние межфазной энергии на релаксационный модуль уменьшается при переходе от линейного к шпигному полимеру.

На девятой секции по усиленным полимерам, поверхностным явлениям и механизмам разрушения были прочитаны вступительные лекции М. Мортонна (США) «Механизм усиления эластомеров модельными наполнителями» и В. Зисмана (США) «Успехи в области химии поверхностных явлений в усиленных пластиках». В докладе М. Мортонна были рассмотрены механические свойства эластомеров на основе бутадиена и стирола, в которых в качестве наполнителя применялись латексные частицы полистирола, модифицированного ненасыщенными соединениями таким образом, чтобы можно было образовать химическую связь между поверхностью частиц модельного наполнителя и каучуком. В лекции приведены основные закономерности — увеличение разрывной прочности в присутствии наполнителя и возрастание эффекта с увеличением степени дисперсности наполнителя. М. Мортон приходит к заключению, что образование связей наполнитель — полимер уменьшает эффекты наполнения, которые он связывает только с особенностями вязкоупругого поведения материала. Основная причина усиления состоит в том, что при разрушении напряжения концентрируются на частицах наполнителя, которые при этом необратимо деформируются, что обеспечивает более высокую прочность. В. Зисман (США) рассмотрел вопрос о роли химической связи связующего полимера в армированных пластиках с армирующим наполнителем и роли различных аппретирующих веществ, а также роли поверхностноактивных веществ в промотировании адгезии. В докладе были подтверждены дальнейшему развитию представления о критическом поверхностном натяжении смачивания применительно к твердым поверхностям, частично покрытым адсорбционным слоем полимера, а также представления о взаимосвязи структуры адсорбционного слоя, определяемой методом эллипсометрии, со структурой монослоев тех же полимеров. Новый тип усиления, а также механизм процесса усиления жесткого полимера (полистирола) «мягким» наполнителем (каучуками) был представлен И. Шмидтом (США). В двух работах К. Раша (США) по усилению привитых полимеров (полиэтилен — акриловая кислота) основные эффекты связываются с улучшением смачивания частиц наполнителя привитым полимером, имеющим активные группы. В докладе И. Берри, А. Гатти и И. Маллина (США) рассмотрены вопросы усиления эпоксидных смол волокнистыми наполнителями (бор, вольфрам, B/SiO_2 , карбид бора и пр.). Были также рассмотрены вопросы о поверхностной обработке наполнителя путем нанесения адсорбционного слоя полимера, как об основном пути решения проблемы межфазных взаимодействий. В докладе Я. Милевского (США) рассматривается процесс, заключающийся в выращивании «усов» перпендикулярно поверхности волокна в применении к графитовым волокнам. Такие «усы», создающие вторичную структуру при армировании, были получены из карбида кремния на графитовых волокнах, волокнах кварца, бора и др. В докладе И. Гальпина (США) рассмотрены теоретические подходы к описанию анизотропной вязкоупругости.

Десятая секция была посвящена эластомерам, вопросам топологии сеток и вязкоэластичности. В секционной лекции «О структуре и эластичности некристаллизующихся полимерных сеток» В. Принс (Голландия) показал, как при образовании сеток возникает два типа отклонений от идеальной гауссовой сетки: первый — при наличии непрореагировавших функций, акралированных петлями и узлами, второй — из-за возможности наличия упорядоченности до сшивания; были приведены новые данные для полиуретановых сеток, для сеток полигликольметакрилатов и др. В своей лекции «Реология концентрированных полимерных систем» Р. Потрер (США) предложил метод интерпретации расстояний между узлами в сетке, который может служить основой для сравнения таких расстояний, определенных различными путями. В докладе Е. Гута (США) «Современное состояние теории высокоэластичности» был приведен анализ основных параметров уравнения $Z = KT(L - V/L^2)$, а также проведено сравнение вычисленных значений K с экспериментально найденными (на примере полидиметилсилоксана). Доклад М. Шена (США) был посвящен изучению термоэластичности предварительно набухших сеток натурального каучука; выведено точное выражение для термоэластической инверсии каучуков. В работе В. Гленца и Г. Килиана (ФРГ) о сшитом аморфном линейном полиэтилене исследован радиационно-сшитый полиэтилен (доза 200—2500 *Mrad*); было определено число сшивок для различных образцов, и на основании концентрации сшивок экспериментально проверена формула энтропийного модуля высокоэластичности. В работе Б. Вандер-Гоффа и Р. Глинна (Канада) о соотношении между силой и деформацией при сжатии полибутадиеновых вулканизатов полученные данные объясняются в терминах изменения топологии сетки при сжатии, вызванном соскальзыванием полимерных цепей, «уловленных» в сетке при химическом сшивании (декаметилендиметилазокарбоксилатом). Е. Фишер и М. Хендерсон (Канада) исследовали размягчение блок-сополимеров стирола и бутадиена при напяржении. Результаты позволили авторам сделать вывод о том, что физические свойства блок-сополимеров можно сравнивать со свойствами наполненных вулканизатов, так как полистирольные участки образуют сетчатые структуры, аналогичные возникающим при наполнении сажей; предварительное растяжение полимера ведет к разрушению структур, сопровождаемому ослаблением диеновой сетки. Работа Г. Вилкеса и Г. Стейна (США) была посвящена изучению влияния морфологии на механические и реологические свойства блок-сополимеров стирол — бутадиен — стирол. И. Ивакура, К. Уно и И. Китсуда (Япония) изучали высокоэластические свойства линейных мочевиноуретановых блок-сополимеров, имеющих олигоароматические амидные участки в качестве жестких сегментов. Г. Иноуэ, Р. Соен, Т. Хасимото и Х. Каваи (Япония) привели термодинамическую интерпретацию текстур, образующихся из блок-сополимеров изопрена со стиролом типа АВ, синтезированных по методу живых цепей. Г. Холден, Х. Шрайбер, Г. Барна (Канада) разработали быстрое определение эффективности вулканизации и параметров взаимодействия из данных о скоростях набухания. Они использовали СКЭП с содержанием 43 мол. % этилена, вулканизованный перекисью дикумила и наполненный рутилом и сажей. Авторы полагают, что этот быстрый весовой метод особенно полезен в тех случаях, когда необходим частый и надежный контроль за вулканизацией. Х. Аламинюв, М. Михайлов, Н. Манева, З. Проинова (НРБ) для исследования структуры и свойств сшитых полимеров, содержащих изоциануровые кольца, получали образцы радикальной полимеризацией новых типов олигоэфиромаленинатов с аллильными группами; изоциануровые кольца способствуют повышению термостабильности. В работе Д. Шмицта и Р. Реддинга (Англия) по быстрому изменению степени сшивания натурального каучука (НК) были определены объемы набухания (V_r) в n -декане и фактор модуля Гаусса при сжатии перекисных и серных вулканизатов НК. Для упрощения определения функции степень сшивания — время осциллирующий дисковый реометр модифицированного типа был откалиброван как по степени химического (в серии перекисных вулканизатов), так и физического сшивания (по ретикулометрическим данным). И. Шварц и Г. Рехаге (США и ФРГ) в своем докладе, посвященном термоэластичности и набуханию гелей полистирола и полиметилметакрилата, привели модуль Юнга для этих гелей в различных растворителях в температурном интервале — 50—90°. И. Гальпин и Е. Аейнеке (США) доложили работу о замедленной нестабильности (ЗН) вязкоэластичных материалов. Авторы считают, что влияние ЗН относится к серии явлений, лежащих в основе таких физических процессов, как временная и температурная зависимости излома, замедление оседания и др. Такие процессы исследуются очень слабо, но являются важными в современной технологии полимеров. Удовлетворительный анализ процессов, ведущих к ЗН, может быть достигнут путем изучения крипа изгиба (кручения) эластомерных стержней.

На одиннадцатой секции, посвященной целлюлозе, гемицеллюлозе и лигнину, были представлены две симпозиальные лекции: Р. Марчессолта (США), «Светорассеяние ориентированной целлюлозой» и В. Стэннета (США) «Радиационная прививка к целлюлозе и лигнину». В своей лекции В. Стэннет рассмотрел процесс прививки под действием радиации стирола к целлюлозе и сравнил облученную целлюлозу с живыми цепями. Он подчеркнул внимание промышленности к привитым полимерным материалам, полученным на основе целлюлозы и лигнина. Х. У. Усмановым, Г. В. Никонович, С. А. Леонтьевой (СССР) были исследованы сши-

тые вискозные волокна с помощью электронной микроскопии, а Г. В. Никонович, Н. Д. Бурчановой и Х. У. Усмановым (СССР) рассмотрена надмолекулярная структура вискозного волокна различного типа; Н. И. Кленковой, Н. А. Матвеевой, О. М. Кулаковой, В. В. Сафановой и Л. А. Волковой (СССР) были исследованы структурные изменения целлюлозных волокон под действием различных органических жидких сред (амиаков, спиртов, кислот, пиридина, ДМФА, ДМСО и др.). Р. Жильберт и Д. Родс (США) изложили возможности применения дифференциальной калориметрии для целей идентификации сшивок в целлюлозных материалах. Вопрос определения молекулярного веса и молекулярно-весового распределения для полимеров кониферилового спирта и лигнина было посвящено выступлению Т. Саундарараяна и М. Ваймана (Канада). Доклад Д. Артура и О. Хинозосы (США) был посвящен влиянию кристаллической структуры на спектры облученной целлюлозы. Х. Маеда, Х. Канада и Г. Каваи (Япония) рассмотрели кристаллизацию целлюлозы из ряда разбавленных растворов; Г. Виланд, Г. Детерманн и Г. Рехнер (ФРГ) сообщили о способе приготовления наполнителей для хроматографических колонок на основе целлюлозных гелей.

На двенадцатой секции «Органические и неорганические стекла, состояния и переходы» вступительная лекция Д. Тарнбула (США) «Переходы в монокристаллических системах» была посвящена рассмотрению вопроса о равновесии в стеклах на примере модельных монокристаллических систем. Доклад М. Голдштейна (США) был посвящен природе стеклообразного состояния и рассмотрению существующих теорий, основывающихся на энтропийных изменениях при стекловании, модели Адама — Гиббса и на представлениях о свободном объеме. Доклад о неорганических стеклах был сделан М. Хаггинсом (США). И. Фурманном и Г. Рехаге (ФРГ) было доложено о нефиковской диффузии, связанной с явлениями релаксации в стеклах, вызывающими изменение структуры в ходе диффузии. Молекулярные движения в поверхностных слоях полимеров на твердых поверхностях были рассмотрены в докладе Ю. С. Липатова (СССР).

Тринадцатая секция была посвящена общим вопросам. В докладе М. Доля, Р. Моблея, М. Элайса, Л. Фергюссона, Л. Мака и П. Крамика (США) был сделан обзор развития работ по образованию в газовой фазе макроионов для целей масс-спектрометрии; в докладе была подробно изложена методика эксперимента (электронная распыление) и предложена схема аппаратуры. В докладе А. Халаса и Г. Адамса (США) об измерении молекулярных весов полибутадиена, полученного при использовании комплексов алкиллитий — алкилгалогенид, с помощью хроматографии было исследовано влияние комплексов алифатических хлоридов (CS_2 , хлористый метилен, вторичный бутилхлорид) в присутствии лигандов на величины молекулярного веса образующегося полибутадиена. В работе, доложенной Е. Гуинилоком, Е. Квином, К. Марциньяком и Р. Хиндерсинном (США) о молекулярной гибкости ароматических-алифатических линейных сополимеров, как функции химической структуры, рассматривались полиэфиры, полученные из различных бисфенолов, алифатических диолов и хлоридов двуосновных кислот ароматического ряда. Два доклада С. Стойлова (НРБ) были посвящены физическим исследованиям полимеров на примере исследования вируса табачной мозаики. Применение меченых атомов хлора для исследования структуры поливинилхлорида было доложено А. Каракулаку и И. Зугровеску (РНР).

На симпозиуме «Структура и функции биополимеров», организованном внутри симпозиума по макромолекулярной химии, работали следующие секции. Секция, посвященная взаимодействию белков с лигандами, на которой были заслушаны лекции Ж. Шанже (Франция) «Аллостерические взаимодействия у регуляторных ферментов и возбудимых мембран» и Л. Страйера (США) «Спектроскопическое определение структуры и взаимодействия биологических макромолекул». В первой лекции, развивая гипотезу Моно, Шанже на примере ферментов и мембран, отвечающих за перенос ионов, показано наличие регуляторных участков, обладающих способностью к стереоспецифическому узнаванию возбуждающих лигандов, и способность макромолекулярных структур, несущих такие участки, претерпевать обратимые изменения конформации.

В симпозиальной лекции Л. Страйера, хотя и не было новых принципиальных предложений по использованию спектроскопических методов при изучении структуры и свойств биологических макромолекул, тем не менее был приведен новый интересный фактический материал, касающийся флуоресценции и фосфоресценции исследуемых объектов.

В сообщении Р. Енике (США) об исследовании конформационных изменений при фермент-коферментном взаимодействии глицеральдегид-3-фосфат дегидрогеназы приводились данные, подтверждающие необходимость изомеризации в процессе связывания кофермента. Это согласуется с аллостерической схемой Моно для кооперативного взаимодействия фермент — кофермент. С большим интересом была встречена работа Д. Смита (Канада) об использовании высокочастотного ЯМР (220 МГц) для изучения взаимодействия кодон — антикодон на примере аланиновой транспортной РНК. Ф. Волд и Л. Янобсон (США) применили бифункциональный реагент (*n,n'*-дифтор-*m,m'*-динитродифенилсульфон) для получения закрепленной трехмерной структуры фермента. Они исследовали модифицированную таким образом пан-

креатическую рибонуклеазу, сравнивая ее свойства со свойствами нативного фермента.

В работе Н. Б. Мадсена и сотр. (Канада) авторы приводят тщательное исследование по установлению каталитически важных сульфгидрильных групп у фермента фосфорилазы В. В результате этого исследования им удалось установить каталитически важные остатки цистина в фосфорилазе В. Сравнение с аналогичным исследованием на фосфорилазе А позволяет объяснить хорошо известную разницу в аллостерических свойствах обоих ферментов.

На секции «Структура биополимеров» в качестве первой симпозиальной лекции было заслушано сообщение М. Гудмана (США) «О влиянии ароматических хромофоров на полипептидные структуры». Сравнением свойств сополимеров были получены данные, свидетельствующие о взаимодействии как главной цепи с боковой цепью, так и между боковыми цепями.

Вторая лекция была посвящена кристаллографическому изучению действия ферментов. Наряду с уже описанными в литературе данными, Ф. Рихардс (США) рассказал о новых приемах, применяемых при рентгеноструктурном анализе ферментов. В частности, следует отметить фиксацию трехмерной структуры белка различными специфическими реагентами.

В сообщении А. Котеры (Япония) было показано, что миозин, выделенный из разных мышечных тканей, не отличается сильно по физическим данным (молекулярный вес, длина молекул в А). В работе Ф. Караша (США) описывается использование светорассеяния пучка лазера растворами поли- α -аминокислот.

Другая работа, в которой используется луч лазера, была доложена М. Смитом (США) и касалась изучения раман-спектра водных растворов полиглицина. Из других физических методов, применявшихся для изучения структур биополимеров, следует отметить использование циркулярного дихроизма для установления конформации «неупорядоченной» цепи (М. Тиффани, С. Кримм (США)), использование электронной микроскопии для установления строения мембраны в эритроцитах, (Д. Блейт и П. Гейл (США)), использование дифференцированной спектроскопии для изучения некоторых триптофанолсодержащих белков и рибонуклеазы (Ч. Бигелу (Канада)) и др.

Последней на этой секции была заслушана работа советских авторов (Н. В. Гнучев, Р. М. Хомутов, и Е. С. Северин), касающаяся проблемы пространственного взаимодействия субстрат — фермент. В этом сообщении были приведены данные, показывающие, что молекула белка способна вызывать направленные напряжения или деформации в молекуле, подвергающейся ферментативному превращению.

На одной из секций, посвященной иммуноглобулинам, специфичность действия которых очень напоминает специфичность действия ферментов, тематика докладов была достаточно разнообразной. Так, доклад А. Эдмундсена и сотр. (США) был посвящен детальному анализу аминокислотного и гексозаминного состава белков Бенс-Джонса и легких цепей иммуноглобулинов больного, что позволило установить их полную идентичность.

В докладе А. Саха и сотр. (Канада) были представлены материалы по изучению криоглобулина больного — белка, образующего при пониженной температуре гель. Оказалось, что этот белок по характеру строения и по составу во многом напоминает иммуноглобулины типа JgG. Специфические свойства белка обуславливаются, по-видимому, тем участком цепи, который разрушается при действии пепсина и пепсина.

Рассматривая симпозиум в целом, нужно отметить, что при достаточно широком характере его программы он был посвящен целиком вопросам физики и физической химии полимеров и сополимеров. Химизма полимеров почти не касались, так же как и вопросов их получения. В первую очередь следует отметить возросший интерес к проблемам структуры полимеров, включая как тонкую структуру макромолекул, так и надмолекулярные структуры. Это было вызвано новыми возможностями, открывшимися в связи с использованием ядерного магнитного резонанса высокого разрешения для оценки структуры молекул. Использование этого метода приобретает сейчас решающее значение при разработке новых путей синтеза полимеров с желаемой структурой макромолекул, а, следовательно, и с нужным комплексом свойств. Следует отметить новый подъем и в развитии иных физических методов исследования полимеров — электрических, оптических и, частично, классических структурных методов. Как видно из постановки докладов и их содержания, непрерывно возрастает интерес к надмолекулярным структурам; это вызвано признанием их большой роли в формировании всего комплекса свойств полимерных тел.

Наряду с биополимерами, в последние годы все большее внимание привлекают синтетические полимеры, являющиеся или моделями природных биополимеров или обладающие собственной физиологической активностью. В работах по собственно биополимерам, доложенных на симпозиуме, характерно использование всего комплекса методов, применяемых для изучения макромолекул; для синтетических полимеров типично все более широкое использование их для медицинских целей.

Среди большого числа докладов, посвященных термодинамике растворов полимеров, конформации макромолекул в растворах и развитию статистической теории полимерных систем не было выдвинуто каких-либо новых идей как в области подходов, так и методов; основным содержанием докладов была дальнейшая детализация развитых ранее представлений. Следует отметить группу работ по структуре и свойствам целлюлозы и лигнинов: доклады на симпозиуме показали эффективность модификации этих полимеров путем прививки и структурирования.

В заключение следует отметить хорошую организацию XX симпозиума по макромолекулярной химии. Этот симпозиум проходил в обстановке дружеских деловых контактов и, несомненно, способствовал укреплению и развитию связей между учеными различных стран, работающими в области физики и физико-химии высокомолекулярных соединений.

С. Л. Давыдова, О. В. Каргина