

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том XIII

СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 5

УДК 541.64 : 006.5

ХРОНИКА

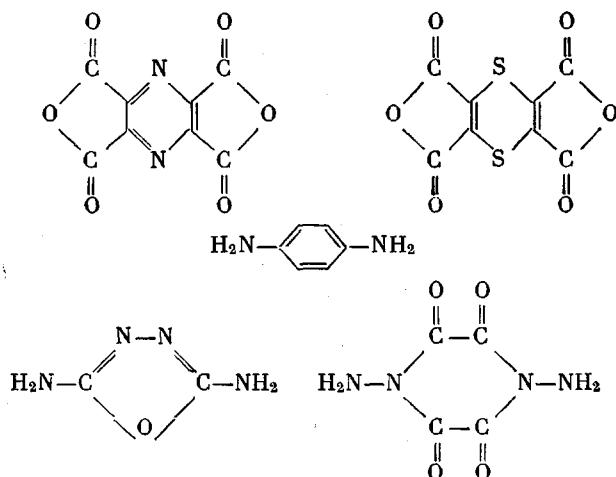
ЛЕЙДЕНСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

Секция высокомолекулярных соединений Международного Союза чистой и прикладной химии ежегодно проводит в разных странах симпозиумы по химии, физической химии и физике полимеров.

На симпозиуме 1970 г., проходившем с 31 августа по 4 сентября в Лейдене (Голландия), рассматривались основные проблемы физики и физической химии полимеров. Большое внимание было удалено исследованию структуры и физико-химических свойств полиэлектролитов, растворов полимеров и полимерных смесей, особенностям строения кристаллических и аморфных полимеров; центральное место занимало обсуждение связи между структурой и свойствами полимеров с точки зрения влияния над- и молекулярной структуры на макроскопические характеристики полимеров.

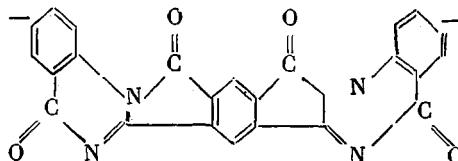
Симпозиум привлек свыше 600 участников, среди которых были ведущие специалисты из социалистических (Болгария, Венгрия, Польша, Румыния, Чехословакия, Югославия) и многих капиталистических стран (Англия, Бельгия, Австралия, Голландия, Италия, Израиль, Испания, Канада, США, Франция, ФРГ, Швеция, Япония и др.). От Советского Союза в симпозиуме принимала участие группа специалистов в количестве 10 человек.

На симпозиуме было представлено 6 главных лекций, 8 обзорных секционных докладов* и свыше 268 кратких научных сообщений, сгруппированных в шести секциях. Группа советских специалистов сделала 16 докладов и сообщений. После краткого вступительного слова А. Ставермана с вводной лекцией, которую можно рассматривать как логическое продолжение его доклада на предыдущем симпозиуме в Будапеште в 1969 г., выступил Г. Марк (США). В лекции вновь было удалено большое внимание новым типам гетероциклических азот- и серу-содержащих полимеров, являющихся весьма перспективными для использования при высоких температурах. Это прежде всего полимеры, получаемые на основе диангидридов и диаминов типа

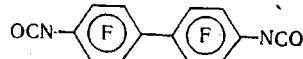
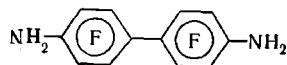
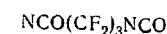


* Все главные лекции и обзорные доклады предполагается опубликовать в журнале Pure and Applied Chemistry.

Было указано также на новые возможности, связанные с синтезом лестничных полимеров типа



Из основных соединений других типов Г. Марк особо отметил полимеры на основе фторированных диизоцианатов и диаминов



Он считает также весьма перспективным направлением модификацию волокон, разрабатываемую З. А. Роговиным (СССР), путем прививки на волокна различных полимерных веществ. В заключение Г. Марк остановился на проблеме сверхпроводимости в органических системах и, в частности в полимерах. Он отметил серьезное продвижение в теоретическом исследовании этого вопроса, прежде всего благодаря работам Б. Л. Гинзбурга (СССР). Было высказано предположение о возможности достижения сверхпроводимости в области относительно высоких температур в самое ближайшее время.

Лекция П. Флори «Влияние конформации на свойства полимерных молекул» была посвящена рассмотрению взаимосвязи между конформацией полимерных цепей и такими их свойствами, как равновесие при циклизации, размеры макромолекул, дипольный момент, коэффициент двойного лучепреломления, деполяризация рассеянного света, эффект Кера, оптическое вращение, химический сдвиг, измеряемый при помощи ЯМР, второй вириальный коэффициент в растворах, гидродинамические свойства разбавленных растворов и высокоэластичность, селективная ориентация и вращательная изомеризация при деформации. Были рассмотрены модели полимерных цепей с различным характером меж- и внутримолекулярных взаимодействий; свойства моделей были сопоставлены с поведением реальных цепей. Подробно рассматривались конформационные свойства цепей с атомами азота в главной цепи, где исключено вращение вокруг C—N-связей; впервые методом конформационной статистики рассматривались жесткие цепи типа целлюлозы и амилоэзы и гетероцепные полимеры сложного строения.

В лекции А. Качальского (Израиль) «Физическая химия и биофизика полизлектролитов» были изложены общие проблемы и направления современных исследований в области полизлектролитов. Особое внимание было удалено рассмотрению вопроса о взаимодействии противоположно заряженных полимерных молекул — поликислот и полиоснований. Такое взаимодействие приводит к образованию прочных полимерных мембран, обладающих высокой селективностью и легко удаляемых из водных растворов минеральные соли, что имеет огромное значение, с одной стороны, для решения проблемы обессоливания морской воды, и с другой — для целей биологии (моделирование структурных элементов клетки). Большое внимание было удалено вопросу биологической роли полизлектролитов, и значению конформационных превращений природных полизлектролитов в биологических процессах, в частности в механизме явлений памяти. В своей второй не предусмотренной основной программой симпозиума лекции «О макромолекулярной памяти» А. Качальский высказал предположение о том, что механизм долговременной памяти связан с релаксацией метастабильных конформационных состояний макромолекул, возникающих в результате внешних воздействий, в отличие от механизма кратковременной памяти, обусловленной электрическими процессами в системе нервы — мозг.

В лекции Д. Ходкин (Англия) «Состояние наших знаний о строении инсулина и других молекул» была подробно рассмотрена полная структура молекулы инсулина, а также приведены результаты структурного исследования триптофана и структурного исследования и путей синтеза лизоцима.

В лекции Е. Фишера были рассмотрены возможности применения метода рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами для исследования полимеров, а также модельных аморфно-кристаллических систем. Он, в частности, показал, каким образом можно по интенсивности рассеяния судить о температурах стеклования кристаллических полимеров. Измеряя температурную зависимость интенсивности рассеяния, Е. Фишер нашел, что температура стеклования полиэтилена высокого давления составляет — 120°. Интересные данные были получены им при исследовании переходов

в низкомолекулярных парафинах ($C_{35}H_{68}$), на кривой ДТА которого наблюдаются три эндотермических пика — переход орторомбической модификации в моноклинную, плавление моноклинной структуры и, предшествующий полиморфному превращению, *гос-транс*-переход в кристаллической фазе, аналогичный переходу порядок—беспорядок.

В лекции Г. В. Виноградова (СССР) «Течение и высокоэластичность полимерных систем» основное внимание было обращено на соотношение между вязкостными свойствами полимерных систем и их высокоэластичностью. В связи с этим были рассмотрены основные результаты измерения высокой эластичности у линейных полимеров и их растворов и впервые показано, что высокоэластичные деформации особенно интенсивно развиваются при малых внешних воздействиях. Проведение широкого круга систематических исследований свойств монодисперсных полимеров позволило установить причину потери текучести линейных полимеров в процессах переработки, что связано с переходом их в высокоэластическое состояние. На примере полибутадиенов было показано, как можно предсказать те критические режимы деформации, при которых полимеры теряют текучесть. В лекции было дано широкое сопоставление поведения полимерных систем в условиях двух основных видов деформации — при сдвиге и растяжении — и установлены условия сходства и различия поведения полимеров при этих двух видах деформирования.

Х. Бенуа (Франция) в лекции «Нерешенные проблемы молекулярной характеристики промышленных полимеров» провел подробный анализ результатов измерения молекулярных весов ряда промышленных образцов полистирола разными методами: осмометрии, гель-хроматографии, рассеяния света и измерения характеристической вязкости. Одной из основных возможных причин расхождения данных, полученных различными методами, автор считает старение полимера, сопровождающееся возникновением разветвлений макромолекул. Автор подробно остановился на способах исследования и характеристики разветвленности полистирола, в частности на возможности ее оценки по данным хроматографии, и влиянии разветвленности полимеров на термодинамические характеристики растворов.

В лекции А. Зябицкого (Польша) «Молекулярная реология полимерных систем» детально проанализирована сеточная модель полимерных систем. В рассмотренной модели предполагается существование узлов двух видов — «энергетических», обусловленных диполь-дипольным взаимодействием, водородными связями и другими взаимодействиями не аддитивного характера и «запечатлений», которые могут перемещаться вдоль цепи. Получены общие уравнения деформирования сетчатых структур, однако без конкретных приложений к отдельным системам или к частным гидродинамическим задачам.

Лекция Г. Зерби (Италия) «Инфракрасная абсорбция, вызванная наличием дефектов» была посвящена рассмотрению влияния различного рода дефектов в полимерных системах на интенсивность поглощения в инфракрасной области. Дж. Херст (Англия) посвятил свою лекцию рассмотрению физических свойств дезоксирибонуклеиновой кислоты. Исследование конформаций полизелектролитов и протеинов методом потенциометрического титрования было удалено основное внимание в лекции М. Нагасавы (Япония). В лекции В. Штокмайера (США) «Статистическая механика цепных молекул» были рассмотрены существующие теории деформации макромолекул и подробно проанализирована теория их движения при наличии корреляции между поведением соседних звеньев. При этом им были выведены соотношения, которые, по его словам, тесно связаны с реологическими уравнениями состояния, полученными Г. Л. Слонимским (СССР). Анализ этих уравнений привел к получению выражения для распределения времен релаксации и оценке влияния корреляции между звеньями на форму спектра. В обзорном докладе Л. Холлиджа (США) было рассмотрено влияние особенностей строения макромолекулярных цепей на их жесткость. Лекция А. Зильберберга (Израиль) была посвящена рассмотрению поведения макромолекул на границе раздела фаз для двух основных случаев — предсуществования твердой поверхности, к которой макромолекула должна «приспособиться» и образования новой поверхности непосредственно макромолекулами. Основная часть доклада была посвящена вопросам адсорбции полимеров из растворов, оценке структуры адсорбционных слоев и рассмотрению энергетики процесса адсорбции.

Первая секция — «Физические свойства полимерных растворов, гелей и сеток» — (81 доклад) была наиболее представительной на Симпозиуме. Здесь были широко представлены работы по исследованию физических свойств растворов, молекулярно-весовых характеристик полимеров и сополимеров. В основном речь шла о результатах исследований новых полимеров или о совершенствовании и развитии известных методик. Обращает на себя внимание довольно широкое применение метода гель-хроматографии для оценки полидисперсности полимеров и композиционной неоднородности сополимеров; во многих работах этот метод применяли параллельно с другими методами и полученные результаты сопоставляли. К таким работам относятся доклады А. Р. Шульца, А. Л. Бриджмена, Е. М. Хэдселя и С. Р. Мак-Каллафа (США) по исследованию растворов поли(2,6-дифенил-1,4-фениленоксида); Х. Р. Чена и Л. П. Блэнчарда (Канада) по исследованию молекулярно-весового распределения сополимеров винилхлорида с винилацета-

том; Г. Майерхорффа, У. Морица, Р. Кирста и В. Хайца (ФРГ) по исследованию полипропиленгликолей, где было показано, что в области низких молекулярных весов с увеличением молекулярного веса происходит довольно резкое возрастание второго вириального коэффициента и относительного размера молекулярного клубка в растворе с последующим насыщением этих параметров. Последняя работа относится к ряду немногочисленных сообщений по исследованию свойств растворов низкомолекулярных полимеров (олигомеров). Этот раздел физической химии полимеров является наименее исследованным экспериментально и теоретически. Методики, применяемые для измерения молекулярных весов олигомеров и размеров образуемых ими в растворах частиц, связаны с дополнительными измерениями, в частности с оценкой зависимости показателя преломления и удельного парциального объема от молекулярного веса и т. п. К этой же серии работ относится сообщение Дж. М. Лоримера и Д. Г. Джонса (Канада), в котором предложен метод, позволяющий учесть зависимость инкремента показателя преломления от молекулярного веса по данным светорассеяния на полимерах политриметилсилоксантиоксида. В докладе Д. Б. Селлена (Англия) изложены результаты оценки конформационных параметров небольших макромолекул по уширению кривой зависимости интенсивности от длины волны рассеянного света.

Большое внимание было удалено свойствам растворов сополимеров: в докладе П. Кратохвила, З. Седлачека, Д. Страковой и З. Тузара (Чехословакия) были представлены результаты исследования свойств растворов сополимеров стирола с метилметакрилатом и бутадиена со стиролом в различных растворителях, в том числе в смеси растворителей. С. Флориан и Д. Лаза (Чехословакия) доложили результаты исследования свойств растворов блок- и привитых сополимеров пропилен со стиролом. Исследование структуры блоксополимеров стирола с бутадиеном в концентрированных растворах был посвящен доклад Б. Галлота и А. Дуэ (Франция).

Ряд докладов был посвящен такому специальному для физической химии растворов полимеров вопросу, как способам оценки термодинамической гибкости полимерной цепи и свойствам растворов вблизи Θ -температуры. В работах М. Лала (Англия) и Р. Рианда, Дж. Г. Фатоу и Г. Г. Лопес-Гередиа (Испания) приводятся способы теоретического расчета размеров полимерного клубка для различных моделей. Было показано, что форма распределения расстояний между концами цепи не зависит от типа модели и величины исключенного объема, а только от размеров цепи.

Несколько докладов было посвящено исследованию свойств полиметилметакрилата различного строения — линейного и разветвленного в различных растворителях (Дж. Р. Виллиот, С. Берлиннер, Дж. М. Рушар и Дж. Джрафф — Бельгия). В докладе О. В. Орловой, Ю. В. Америка, Б. А. Кренцеля и Г. В. Виноградова (СССР) было показано, что образование пространственных рыхлых сеток в растворах стереокомплекса полиметилметакрилата, приводит к повышению приведенной вязкости растворов в диметилформамиде и толуоле на несколько порядков больше, чем в бензоле. Измерения позволили оценить значения концентраций, разграничающие области, в которых образуются рыхлые сетки или плотные высокоупорядоченные структуры стереокомплекса.

Большое внимание участников симпозиума привлекли работы, посвященные исследованию вязкоупругих свойств трехмерных полимеров в высокоэластическом состоянии. Важное место здесь заняли исследования гелей на основе различных производных акрилатов и метакрилатов, представленные в ряде докладов чехословацких ученых (И. Яначек, И. Храуц, К. Душек, Б. Седлачек, П. Шпачек, М. Кубин). Эти измерения выполнялись, в основном, динамическим методом в области низких частот, но в широком диапазоне температур, с обработкой экспериментальных результатов методом температурно-частотной спирализации. Эти опыты проводили на большом количестве полимеров, широко варьируя густоту пространственной сетки. Важным новым достижением является расширение измерений в нелинейную область механических воздействий. К этим работам примыкают исследования М. Илавски и В. Принса (США), которые дополнили динамические измерения реооптическими. Во всех случаях механические свойства акрилатных гелей описывали уравнением типа Муни — Ривлина. Полимерные гели были также предметом исследования в работах Д. Берека (Чехословакия), Х. Бенуа (Франция), М. Наги (Венгрия), Д. Гедхарта и А. Оппшура (Голландия), которые посвятили свои исследования изучению использования гелей в хроматографии. В докладе М. Харрисона и П. Моргана (Англия) описаны результаты исследования термообратимых гелей на основе поливинилхлорида в диоксане. В этой работе были определены теплоты и температуры плавления гелей в зависимости от концентрации для полимеров с различными молекулярными весами.

Механические свойства полимерных сеток без растворителя были предметом обсуждения только в двух докладах. Ю. С. Липатов, В. И. Павлов и Т. Э. Липатова (СССР) представили данные по механическим свойствам полиуретанов, полученных на основе полизифиров различного молекулярного веса. Релаксационные свойства полимеров описывались функцией Кольрауша. В этом докладе были представлены также результаты электронно-микроскопического исследования полиуретановых эластомеров и показано соответствие между эластичностью, плотностью структурной

сетки и размером глобул. В докладе А. Туртурро, Е. Педемонте и У. Бианки (Италия) описаны результаты детального экспериментального исследования термоупругих свойств спирального полизтиленоксида при постоянном объеме. Измерения проводили при давлении до 1000 атм., что позволило существенно улучшить методику термодинамического анализа высокоэластичности эластомеров.

В теоретическом исследовании С. Стернштейна и С. Ледерла (США) предложена новая модель механизма больших деформаций, основанная на предположении о том, что растяжение сетки происходит так, чтобы снизить до минимума свободную энергию системы. При этом деформация системы оказывается не афинной. Конкретные предсказания зависят от выбранной функции распределения конформаций, а в работе представлены расчеты, проведенные для гауссового и негауссового распределений.

Наибольшая по числу докладов группа работ была посвящена исследованию термодинамических и гидродинамических свойств растворов полимеров в зависимости от температуры и давления — М. Л. Хаггинс (США); И. Поухлы и А. Цивни (Чехословакия); Дж. Даинтис (Франция); Л. Лохнер и Г. В. Шульц, а также Б. А. Вольф (ФРГ). Наиболее интересным был доклад М. Л. Хаггина, в котором, как и в последних публикациях автора, развивается новая термодинамическая теория растворов полимеров, которая позволяет предсказывать концентрационные зависимости объема, энтропии и свободной энергии системы.

К этому же кругу вопросов относятся работы, посвященные оценке термодинамических параметров системы полимер — растворитель методами рассеяния света (З. Г. Шолте — Голландия) и седиментации. В докладе Б. Дж. Ритфелда и З. Г. Шолте (Голландия) методом равновесной седиментации оценена зависимость термодинамических параметров растворов полистирола в циклогексане от температуры, концентрации и молекулярного веса полимера. В докладе Г. Мораглио, Ф. Цорри, Г. Гианотти (Италия) проведено сопоставление конформационных и термодинамических параметров атактических и изотактических поли- α -олефинов на основании вискозиметрических измерений.

Несколько докладов было посвящено вопросам совместимости полимеров Р. Коннинсфельд, Л. А. Клейнтийнс (Голландия), А. Р. Шульц и С. Р. Мак-Каллаф (США). В докладе В. Н. Кулезнева, Л. С. Крохиной, С. С. Воюцкого и Ю. Г. Оганесова (СССР) приведены результаты исследования растворимости полистирола в полизопрене и полиметилметакрилате в зависимости от молекулярного веса полистирола. Полученные результаты обосновывают предположения авторов о сегментальной растворимости полимеров на границе их раздела в смеси. В докладе А. Я. Малкина, В. Е. Древяля, М. П. Забугиной и Г. В. Виноградова (СССР) было показано, что в то время как вязкость в очень сильной степени зависит от качества растворителя, начальный модуль высокой эластичности эквивалентированных растворов оказывается одним и тем же для серии растворов в разных растворителях. При этом вязкость определяется средним значением молекулярного веса, а эластичность полимеров зависит в первую очередь от ширины молекулярно-весового распределения.

Большая группа докладов, представленная на реологической секции Симпозиума, касалась поведения макромолекул в разбавленных растворах. Здесь широко были представлены такие традиционные направления исследований, как развитие моделей цепных макромолекул и их использование для расчета вязкости растворов. В работе Х. Буйи и А. Ставермана (Голландия) была предпринята попытка распространить модель «кошерелья» на растворы различной концентрации. Термодинамический подход к этой проблеме предлагался Н. Брунтом (Голландия). Большое число работ касалось измерений характеристической вязкости различных полимерных систем и сопоставлению результатов таких измерений со спецификой строения полимерных систем. К этому направлению исследований принадлежат работы С. Росси и А. Перисо (Италия), касающиеся трактовки результатов измерений характеристической вязкости растворов коротких макромолекул; А. Орзаха и Э. Бржезинской (Польша) о температурной зависимости характеристической вязкости олигомеров на основе линейных алифатических полифиолов. Работа Дж. Эванса (Англия), М. Хаггина и Р. Степта (Канада) посвящена результатам исследования температурной зависимости характеристической вязкости политетрагидрофурана в различных растворителях, а И. Великовича и С. Васовика (Югославия) — использованию графического метода Курата — Штокмайера для серии различных полиди- n -алкилита-конатов в хороших растворителях. К этому же направлению исследований принадлежит серия докладов, в которых рассматривались диффузионные характеристики макромолекул в разбавленных растворах. В докладе В. Петруса, И. Даниэля, М. Богданецкого (Чехословакия) были представлены результаты измерений концентрационной зависимости коэффициента седиментации полистирола в ряде растворителей вблизи Θ -температуры. Найдено, что эта зависимость описывается уравнением гиперболического типа. В нескольких докладах венгерских специалистов (А. Заппон, М. Блацо, И. Чепесвари, Ф. Шипп) теоретически и экспериментально исследовались вопросы седиментации макромолекул в ультрацентрифуге. В частности, была показана возможность применения метода Арчибалди к растворам полидисперсных полимеров в неидеальных растворителях. Теоретические результаты были проиллюстрированы экспериментальными данными, полученными при исследовании по-

лидиметилсилоксанов. В докладе Л. Санделефа (Швеция) были представлены результаты изучения седиментации и диффузии в тройном растворителе, причем раствор содержал два различных полимера. Интересные новые возможности измерения коэффициентов седиментации открываются при проведении измерений с использованием гидростатического давления, как это было показано Дж. Малдерийджем (Голландия), который развел теорию, описывающую влияние давления на коэффициенты седиментации, и представил экспериментальные данные по растворам пяти узких фракций полистирола в циклогексане, исследовавшихся в Θ -условиях. Важное направление изучения молекулярных движений методом ядерного магнитного резонанса было представлено докладом В. Ротшильда (США), который проводил исследования на примере модельной системы хлороформ — полистирол, измеряя времена спин-решеточной релаксации для монодисперсных образцов с существенно различными молекулярными весами и сравнивая их с соответствующими константами, измеренными для низкомолекулярного аналога полистирола (этилензола). Б. Гросс и Р. Косфельд (ФРГ), представили экспериментальные данные по зависимости коэффициента диффузии полистирола от температуры и концентрации его раствора в бензоле. Полученные результаты трактовались авторами в терминах теории свободного объема. М. Мозишек (Чехословакия) для оценки коэффициентов диффузии ряда низкомолекулярных соединений в натуральном каучуке, полизопрене и полибутадиене применил микроинтерферометрический метод. Во всех работах, посвященных измерениям диффузии низкомолекулярных соединений в полимерах, подчеркивалась роль полной длины макромолекул, оказываяющая влияние на значения коэффициентов диффузии, несмотря на то, что элементарный акт переноса связан с собственно сегментным движением относительно коротких участков цепи.

Ряд докладов был посвящен собственно реологическим исследованиям концентрированных полимерных растворов. М. Миерас (Голландия), выполнивший измерения касательных и нормальных напряжений для растворов и расплавов моно- и полидисперсных полистиролов и поли- α -метилстиролов предложил вычислять по этим данным модуль высокояэластичности. Важным результатом этой работы явилось экспериментальное подтверждение квадратичного характера зависимости нормальных напряжений от касательных для широкого круга исследованных систем. Оригинальная работа была представлена А. Пеннингсом, Х. Буйи и Дж. Дайсингом (Голландия), которые при измерении нормальных напряжений для охлаждаемых растворов наблюдали очень резкое возрастание нормальных напряжений по мере выделения гель-фракции или кристаллизации полимера и описали полученные экспериментальные данные по зависимости величины нормального давления от скорости деформации и температуры переохлаждения с помощью модификации метода температурно-скоростной суперпозиции. Их эксперименты показали, что вторичные течения, оказывающие решающее влияние на ход кристаллизации из деформируемого раствора, возникают уже при скоростях, лежащих намного ниже критических, отвечающих образованию вихрей Тейлора. Ряд оригинальных экспериментальных результатов был получен Ю. С. Липатовым (СССР) при изучении реологических свойств некоторых олигомеров, которые оказались способными к большим обратимым деформациям без течения при низких напряжениях сдвига и к проявлению эффекта антикотропии, связанного с увеличением межмолекулярного взаимодействия вследствие ориентации и образования структурных сеток, при повышении скорости деформации. Чисто вискозиметрические исследования растворов различной концентрации были проведены А. Олшуром (Голландия) для растворов полистирола и поли-2,6-дифенил-1,4-фениленоксида в ряде растворителей и И. Кжаликом и О. Арсом (Венгрия) для концентрированных растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде при различных температурах. Попытка проведения вискозиметрических измерений в растворах несовместимых (расслаивающихся) полимеров была предпринята Х. Доппартом и В. Овердипом (Голландия), которые сопоставили собственно реологические исследования с фотографированием поведения капель различных фаз, совместно деформируемых в ротационном вискозиметре. Хотя не существует достаточно надежной теории, описывающей поведение таких систем, важных в технологическом отношении, авторы показали принципиальную возможность оценки их свойств реологическими методами.

Вторая секция — «Полиэлектролиты и биополимеры» — (43 доклада) была посвящена исследованиям свойств растворов и гелей полиэлектролитов, проблемам конформационных переходов и молекулярного строения полиэлектролитов и полипептидов.

Большое внимание было уделено исследованию влияния электростатической энергии макроионов на процессы ионизации полиэлектролитов и взаимодействия макроионов с противоионами. В ряде докладов Х. Кавабе, М. Янаджита (Япония), Р. Корретт, З. А. Вэк (Дания), были предприняты попытки модификации известного уравнения Гендерсона — Хассельбаха для нахождения эмпирической постоянной pK на кривых потенциометрического титрования с учетом взаимодействия ближайших ионогенных групп (до четырех). Эти попытки носят, однако, формальный характер и задача сводится, в основном, к описанию собственных экспериментальных результатов.

Большинство докладов было связано с изучением характера взаимодействия противоионов с макроионами. Эти работы были посвящены как исследованию коллигативных свойств (Д. Долар, Д. Кожак — Чехословакия, М. Милас, Л. Пойт, М. Ринойдо — Франция), так и релаксационных и транспортных свойств растворов полиэлектролитов (С. Хорник, Г. Вайлл — Франция, М. Мандель, Ф. Ван-ден-Тоув — Голландия, С. Тондре, Р. Зана — Франция). В основном, в этих работах исследовано влияние заряда и природы противоиона, а также конформации и размеров макроионов на избирательность связывания противоионов. Наиболее интересна работа С. Тондре и Р. Зана (Франция), в которой применен метод поглощения ультразвука, позволяющий разделить ионные пары и противоионы. Интересные экспериментальные данные были сообщены в докладах М. Манделя (Голландия) и С. Хорника и Г. Вайлля (Франция) по электрической поляризуемости полиэлектролитов в результате деформации облака противоионов. Из приведенных данных, разработанных в настоящее время теории поляризации, к сожалению, не могут описать полностью интересный эффект сильной поляризации макроионов в переменных электрических полях.

Существенный интерес представили доклады, посвященные рассмотрению свойств полиэлектролитных гелей, прежде всего полиэлектролитных комплексов на примере противоположно заряженных цепочек (И. Кратохвилл, Р. Кратохвилл, С. Пастернак — США, Ши Хсиен Ву и А. Гоффман — США, М. Петит, Дж. Л. Дебонне, Г. Белогрей, М. Йозефович — Франция и др.). В работах показано, что такие комплексы обладают рядом практически важных и интересных свойств: высокой проницаемостью к электролитам (на порядки превышающей проницаемость обычных мембран), высокой селективностью к сорбции ионов (по сравнению с обычными ионнообменниками) и способностью к различной набухаемости в водных растворах в зависимости от степени комплексования. В работе В. А. Каргина, В. А. Кабанова, А. Б. Зезина, И. М. Паписова и др. (СССР) изучены реакции обмена между разноименно заряженными полиэлектролитами, протекающие с образованием солевых комплексов между слабыми полимерными кислотами и солями полимерных оснований, а также между слабыми полимерными основаниями и солями полимерных кислот, и между полимерными кислотами (полиакриловой и полиметакриловой) и полиэтиленгликолем. Реакции сдвинуты в сторону образования комплексов, в то время как в низкомолекулярных модельных соединениях такие реакции не идут. Установлена критическая длина полиэтиленгликоля, начиная с которой имеет место образование комплекса с полиакриловой и полиметакриловой кислотами. Изучение равновесий в реакциях комплексообразования и свойств комплексов позволило сделать вывод о кооперативном характере взаимодействия функциональных групп при образовании комплексов из макромолекул.

В других докладах были рассмотрены свойства новых ионнообменников на основе поликонденсатов N-алкиланилинов (Д. Мюллер, М. Йозефович — Франция), поли-1,4-гексауронатов (О. Смидсрот, А. Хауг — Норвегия) и транспортные свойства и структура известных уже мембран и ионнообменников (Ф. Крока, К. Душек, Р. Пуффр, И. Копечек, Й. Вачек, Д. Лим — Чехословакия, У. Мерле — Франция). Наиболее интересными в этих работах являются данные И. Копечека с соавторами, показавшими, что транспортные свойства гидрофильных мембран на основе полигидроксиэтилметакрилата, например проницаемость к солям, могут быть резко увеличены (на 1—2 десятичных порядка) при сополимеризации с мономерами, содержащими ионогенные группы. При этом наивысшей проницаемости удается достичь при одновременном введении и кислотных и основных групп.

В ряде работ были обсуждены вопросы конформационных переходов, главным образом, в синтетических полипептидах. Отдельные доклады были посвящены конформационным переходам в различных растворителях (Д. Баласубраманиан, Р. Рохе — Канада, Е. Патроне, Г. Конио — Италия), кинетике перехода спираль — клубок (Р. Ульман — США), применению разных методов к исследованию конформационных переходов, таких как светорассеяние (М. Бирнбайм, Х. Бирнбайм, Н. С. Форд, В. Ли — США), ядерный магнитный резонанс (Дж. Шривер, Дж. Леййт — Голландия), нейтронография (В. Гупта, М. Кришнан — Индия). Наиболее оригинальными данными являются результаты Е. Патроне и Т. Конио, которые исследовали конформационные переходы в водных растворах ряда полипептидов в присутствии алифатических спиртов и показали, что решающая роль в инициировании конформационного перехода принадлежит гидрофобным (CH_2)-группам в молекуле спирта.

Среди работ, связанных с исследованием молекулярного строения полиэлектролитов и полипептидов, следует отметить интересное сообщение Б. Валье, С. Ноэля и Л. Моннери (Франция), в котором методом поляризационной флюоресценции было показано, что в зависимости от тактичности полиакриловой кислоты гибкость цепей убывает в следующей последовательности. В органических растворителях — изотактическая > атактическая > синдиотактическая; в водных растворах — синдио > изо > атактическая. Для полиметакриловой кислоты и в органических растворителях и в водных растворах последовательность одинакова: изо > синдио > атактическая.

В работе С. Дебера, Е. Р. Блоута, Ф. А. Бовея и Дж. Каве (США, Канада) на примере олигомеров пролина методом ЯМР показано существование *цис*-конфигурации в пептидных связях, содержащих иминокислотные остатки. Исследованию надмоле-

кулярной организации протеинов в глазном хрусталике животных были посвящены доклады Ф. А. Беттельхайма и М. Дж. Винсигуэрра (США) и К. де Гроота (Голландия). Интересный метод определения среднечисленного молекулярного веса пектиновых кислот был предложен в работе Ф. Ромбайта, В. Норде и В. Пилника (Голландия). Метод основан на экстраполяции обнаруженной линейной зависимости при ферментативном гидролизе пектинов.

Третья секция — «Свойства кристаллических и аморфных полимеров» — (68 докладов) была посвящена рассмотрению ряда свойств полимеров, в частности вязкоупругих свойств твердых полимеров и изучению их плавления и кристаллизации. Здесь прежде всего следует отметить доклад Р. Шелдона и М. Эйли (Англия), в котором с помощью методов ДТА и высокочувствительной калориметрии устанавливалось существование локальной упорядоченности в аморфных полимерах и, в частности, было показано, что в зависимости от термической предыстории могут изменяться их механические свойства. Это одно из первых сообщений зарубежных авторов, в котором подтверждалось существование надмолекулярного порядка в аморфных полимерах, как это еще с 1957 г. утверждалось в работах школы В. А. Каргина.

Доклад Ю. С. Липатова и П. К. Царева (СССР) открывал серию докладов, посвященных изучению механических свойств поверхностных слоев полимеров. В нем были сопоставлены динамические механические свойства полимеров в тонких пленках и в объеме. На основании полученных результатов была предложена механическая модель, объясняющая специфику свойств поверхностных слоев, основная особенность которой состоит в предположении о зависимости ее структуры от частоты воздействия. Новые данные о механических и электрических свойствах и о поверхностном напряжении полимеров приведены в докладах Х. Курчевской и М. Крышевского, С. Сапеги, Дж. Святека (Польша), Е. Лечи (Англия).

Доклады голландских авторов (С. Тюиджман, Г. Кортилов, Дж. Пальмен, Ц. Фонк, Д. Ван-Кревелен, П. Хоффтицер) были посвящены рассмотрению теоретических аспектов соотношений между объемами и когезионной энергией аморфно-кристаллических полимеров и их растворов с температурой и механическими свойствами этих полимеров. Интересным результатом этих работ явилось установление обобщенной температурной зависимости изменения плотности нормальных парафинов и полимеров.

Интересный доклад, посвященный исследованию температурной зависимости теплопроводности аморфных полимеров, был представлен Г. Рехаджем и Г. Хиршем (ФРГ), выполнившими измерения в очень широкой области температур. Теплофизические свойства привитых сополимеров целлюлозы, в частности в области переходов, рассматривались в докладе Б. Кокта и С. Хьюса (Канада). В докладах Х. Симионеску, Н. Асадея и И. Бенедека (Румыния), Б. Терселиуса и Е. Ренби (Швеция) рассматривалось влияние структуры и состава двойных и тройных сополимеров различного строения на их физические свойства.

Единственным докладом, посвященным исследованию механизма растяжения полимеров, была работа Т. Хашимото, Р. Стейна и П. Филлиса (США), в которой рассматривалось динамическое рассеяние света от пленок полиэтилена. Теоретическую обработку экспериментальных результатов проводили методами, обычными для механики вязкоупругих сред, трактуя функцию рассеяния как комплексную величину.

Большой интерес вызвал доклад Н. Ф. Бакеева, Н. И. Никаноровой и В. А. Каргина, посвященный исследованию кинетики кристаллизации полиэтилена (индукционного периода кристаллизации, линейной скорости роста и валовой скорости кристаллизации) из его растворов в декалине. Показано, что в растворах полиэтилена выше равновесной температуры растворения существуют агрегаты макромолекул, выполняющие функции предсуществующих зародышей. В докладе Г. Чалла и Дж. Хелмса (Голландия) была приведена фазовая диаграмма изотактического полистирола в толуоле во всем диапазоне составов. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами расчетов, основанных на теории Флори. В другом докладе тех же авторов рассматривалась конформация макромолекул изотактического и атактического полистиролов и кинетика кристаллизации полимера.

Ряд докладов был посвящен исследованию электрических и электромагнитных свойств полимеров: в докладе Е. Амрейна и Х. Фришкорна (ФРГ) рассматривалось поглощение электромагнитных колебаний в далекой ИК-области, включая субмиллиметровый диапазон; в докладе А. Бунка и Дж. Шуйера (Голландия) обсуждена температурная зависимость диэлектрических потерь в области β -максимума для ряда N-замещенных полиамидов. В интересном докладе Т. Такамацу и И. Фукадо (Япония) представлены результаты измерения температурной зависимости тока деполяризации в широком интервале температур — от температуры жидкого азота до 160° для электретов на основе полиэтилена и политетрафторэтилена. Эти измерения могут служить очень чувствительным методом оценки переходов в полимерах. В докладе Дж. Патора, Дж. Пиотровского, М. Крышевского, А. Шиманского (Польша) изложены результаты измерения температурной зависимости электропроводности поли-N-винилкарбазола.

Традиционно большое внимание было удалено изучению вязкоупругих и других механических свойств, а также диэлектрических релаксационных свойств различных

полимеров. Здесь, в первую очередь, следует отметить большую группу докладов, посвященных изучению переходов в полимерах динамическими механическими и диэлектрическими методами с целью установления соответствия между химическим строением полимеров, движением отдельных групп в цепи и температурами максимумов потерь. К этому направлению исследований относятся доклады Е. Бутта и В. Фразини, М. Баккареда, П. Магагнини и П. Гьюсти (Италия), Дж. Столтинга, Ф. Каата, В. Мак-Найта, П. Филлипа, П. Эмерсона (США), Р. Уеттона и А. Тана (Англия), С. Байуотера (Канада), Г. Гордона (США), М. Крышевского и М. Мухи (Польша). Близкие по методике исследования влияния анизотропии, возникшей при растяжении полимеров, на их релаксационные свойства были предметом рассмотрения в докладах Г. Девиса, А. Сузна, И. Уорда (Англия), Э. Стэффенса (Бельгия), Д. Симова, С. Факирова и М. Михайлова (Болгария). В докладе И. Яннаса (США) были установлены границы линейной области механического поведения поликарбонатов в широкой области температур. Вопросам теории вязкоупругих свойств полимеров был посвящен доклад Г. Л. Слонимского (СССР), в котором рассматривалось применение дробных интегральных операторов для описания вязкоупругих свойств полимеров. Полученные теоретические результаты для предложенной им модели хорошо согласуются с большим объемом экспериментальных данных по механической и диэлектрической релаксации. Теоретическим вопросам стеклования полимеров с различным химическим строением был посвящен доклад Дж. Хейджбура (Голландия). Новый механизм диссипации энергии при вязкоупругой релаксации, связанный с туннельным эффектом, был предложен в докладе С. Рейха и А. Эйзенберга (Канада).

Интересное сообщение о синтезе высокорегулярного *транс*-1,4-полихлоропрена методом радиационной полимеризации и исследовании его свойств сделали Р. Гаррет, С. Харгривс и Д. Робинсон (США). Результаты термомеханических исследований структурированных метакриловых сополимеров были изложены в докладе М. Михайлова и Г. Ненкова (Болгария). Сообщение Ю. К. Годовского, Г. Л. Слонимского, В. С. Папкова, Т. А. Дикаревой (СССР) содержало новые результаты измерений тепловых эффектов при деформации кристаллических полимеров, полученные благодаря существенному повышению чувствительности и точности измерений.

Работы, посвященные проблемам плавления и кристаллизации полимеров, по их характеру можно разделить на три группы. В первой группе сообщений были рассмотрены теоретические вопросы, связанные с расчетом конфигурационной энтропии плавления полимеров (А. Туртуро, У. Бианки — Италия), кинетики и неизотермической кристаллизации (Х. Ньювелл — Голландия) и термодинамики кристаллического состояния полимеров (Х. Цахманн — ФРГ). Последнее сообщение касалось расчета свободной энергии кристалла на основе решеточной модели для идеального полимерного кристалла (с учетом меж- и внутримолекулярного взаимодействия). В случае неполного равновесия для разных структурных моделей могут быть реализованы метастабильные состояния, которые объясняют процессы рекристаллизации полимеров при отжиге и зависимость интервала и температуры плавления от условий кристаллизации.

Вторая группа работ была посвящена изучению влияния особенностей строения кристаллических полимеров на процессы рекристаллизации при отжиге и плавлении (А. Мунц-Эскалоне, Е. В. Фишер, И. Г. Вегнер, М. Драймайер, Д. Фуурманн и Р. Рехаг — ФРГ; Р. Робертс — Англия, Н. П. Смит — Голландия, Б. Вандерлих — США). В этих работах рассматривались механизмы рекристаллизации и зависимость температуры плавления от скорости нагревания. Наиболее интересные сообщения были сделаны Б. Вандерлихом (США) и Е. В. Фишером с соавторами (ФРГ). В первом докладе на примере терилена была использована возможность деполимеризации и дальнейшей поликонденсации макромолекул в твердой фазе и наблюдение за особенностями термического поведения гидролизованных и негидролизованных образцов. В докладе западногерманских авторов методом термографии было изучено плавление полиоксиметилена, полученного твердофазной полимеризацией триоксана (выпрямленные цепи в кристаллах) и тетроксана (складчатая конформация цепей). Гидролизованные образцы терилена (гидролиз идет по неупорядоченным проходным цепям) и полиоксиметилен, полученный из триоксана, не обнаруживают рекристаллизационных эффектов при отжиге. В то же время для всех полимеров обнаруживается эффект перегрева, природа которого до сих пор остается неясной. Наряду с этими данными в работах П. Смита (Голландия) методом количественной термографии было показано, что выше равновесной температуры плавления полипропилен наблюдается эндотермический эффект, который автор связывает с наличием мезоморфной фазы в расплаве.

Третья группа работ была посвящена исследованию кинетики кристаллизации полимеров (А. Пеннингс, М. Пайперс и А. Ковакс; А. ван Антверпен — Голландия, Дж. М. Барралес-Риенда и И. Фатоу — Испания, Е. Турска и С. Гоголевски — Польша). Представленные работы были посвящены исследованию влияния молекулярного веса, степени переохлаждения и содержания наполнителей на скорость кристаллизации полимеров. Наиболее интересным было сообщение А. Пеннингса с соавторами, которые разработали интересную методику, позволяющую методом дилатометрии исследовать кинетику кристаллизации в растворах в потоке.

Четвертая секция — «Морфология волокон, пленок и аморфных полимеров» — (17 докладов) объединяла сообщения, в которых речь шла о мор-

фологии кристаллизующихся полимеров, получаемых из растворов в виде тонких пленок и волокон; один доклад был посвящен структуре трехблочных сополимеров типа термоэластопластов на основе стирола и бутадиена.

В работе И. К. Иоссефа и Р. ван Леемпта (Бельгия) были приведены данные о структуре анионного поликарбонитрила, полученного на металлическом литии в жидким аммиаке при -78°C , а в докладе Г. Моравца, Д. Табака и К. Пайка (США) исследовалась кинетика *cis*- и *trans*-изомеризации в растворе и в стеклообразном состоянии в модифицированных полиамидах и сополимерах этилметакрилата, содержащих азофенильные остатки в боковых группах. В докладе К. Гарбера (США) было сообщено о морфологии политетрафторэтилена, закристаллизованного в блоке. В отличие от других полимеров, в качестве основного типа структур обнаружены так называемые «банановые» структуры, а не сферолиты. Морфологически такие структуры подобны структуре полистиlena, закристаллизованного под давлением, с образованием выпрямленных конформаций цепей. При этом морфология исходных блоков сохраняется и в деформированных образцах полимера.

В двух докладах А. Пенингса совместно с А. А. ван ден Марком и А. М. Кийлом (Голландия) были рассмотрены структура и свойства кристаллов полистиlena, образующихся из растворов в потоке. Гидродинамически инициируемая кристаллизация полистиlena приводит к образованию «шашлыкоподобных» структур. Согласно микроскопическим и термографическим исследованиям, эти структуры образованы кристаллитами с выпрямленными цепями, на которых эпитаксиально наращиваются боковые ламелли со складчатой конформацией цепей. При плавлении таких кристаллов наблюдаются два эндотермических пика, и в скрещенных николях, после плавления боковых ламелей, сохраняется высокое двулучепреломление фибрillлярного остова.

В двух докладах А. Ковакса совместно с А. Гонтье, Г. Виндотто и А. Г. Викджордом (Франция) было рассмотрено влияние температуры кристаллизации и молекулярного веса на скорость кристаллизации и морфологию полистиленоксида и сделан вывод о существовании нерегулярных складок на поверхности монокристаллов полистиленоксида, образующихся при кристаллизации из расплавов в тонких пленках.

В работах Дж. Уитменна и А. Ковакса (Франция), Х. Чачковича (Югославия), Р. Хоземанн (ФРГ) было показано, что монокристаллы полистиlena имеют блочную структуру, при этом на границах блоков (плоскости [310] и [001]) возникает большое количество дефектов, как следует из данных определения поверхностного натяжения. По мнению авторов, высокая концентрация дефектов на границах блоков объясняет высокую пластичность полимерных монокристаллов. Г. Йех и Д. Лач (США), исследовавшие ориентированную кристаллизацию натурального каучука методами электронной микроскопии и проводившие измерения рассеяния рентгеновых лучей под большими и малыми углами, полагают, что фибрillлярные структуры, первоначально возникающие при растяжении, претерпевают превращение в твердой фазе в ламеллярную форму при температурах, лежащих существенно ниже температуры плавления ориентированного полимера. В работе Е. Педемонте, У. Бианки и А. Турутурро (Италия) на основании морфологических исследований структуры трехблочного сополимера бутадиена со стиролом и результатов измерения его механических свойств подтверждена концепция микрофазного строения эластопластов. Как новый факт авторы отмечают влияние строения на эффект снижения температуры стеклования блоков полистирола, что связывают с более плотной их упаковкой в доменах по сравнению с собственно полистиролом. Сообщение С. Ф. Бермудеса, Дж. Фатоу и Ф. Каталина (Испания) было посвящено исследованию поверхности разрушения фракций 1,4-полибутадиена, закристаллизованного при высокой температуре. Показано, что с увеличением молекулярного веса размеры кристаллитов и поверхностная свободная энергия кристаллов возрастают. В докладе В. Дж. Мак-Нулти (Англия) приведены результаты исследования влияния состава и качества растворителя на морфологию поверхностей разрушения полимеров, содержащих фенильные группы в главной цепи, закристаллизованных в тонких пленках из различных растворителей. Работы М. Б. Роудеса, С. Пикота, и Р. С. Стейна (США) касались вопросов применения голографического микроскопа для исследования морфологии и вторичной кристаллизации полимеров и дальнейшего развития метода рассеяния поляризованного света под малыми углами для исследования сферолитных структур в полимерах. В докладе Л. И. Безрука и Ю. С. Липатова (СССР) рассматривался новый метод микроскопического исследования поверхности полимеров, основанный на использовании высокочастотного безэлектродного разряда в вакууме. Этим методом было установлено существование дефектной области толщиной $0.2 \mu\text{m}$ на поверхности волокон. Морфология волокон резко меняется на глубине $5-7 \mu\text{m}$. Предложенный метод позволяет проводить тонкие морфологические исследования поверхности слоев на заданной глубине.

Пятая секция — «Кристаллическая и молекулярная структура полимеров» — объединила 31 сообщение. Здесь были доложены работы, связанные с исследованием кристаллографической структуры алгининовых кислот (Е. Аткинс, В. Маки, Е. Смолко — Англия), поли-*n*-фениленоксидов и их комплексов с низкомолекулярными жидкостями (И. Боон, Е. Магре — Голландия), сополимеров пропилена с этиленом (А. Тенер-Джонс — Англия). И. Боон и Е. Магре показали, что поли-2,6-дифенил-*n*-фениленоксид может кристаллизоваться совместно с хлороформом,

метиленхлоридом, декалином и др. низкомолекулярными жидкостями с образованием новой кристаллографической структуры. Полимеры типа поли-2,6-диметилпарафениленоксида, не кристаллизующиеся при термической обработке, легко кристаллизуются в присутствии низкомолекулярных жидкостей с образованием совместных кристаллов.

В докладе Дж. Гиллета, А. Стейна и Д. Грея (Канада) было сообщено об использовании метода «молекулярных проб» (использование полимеров в качестве наполнителей в колонках газовых хроматографов) для исследования степени кристалличности и кинетики кристаллизации полимеров. Метод не требует предварительной калибровки. В двух сообщениях А. Келлера совместно с Е. Мартуселли, Д. Прайсом, И. Удагава и Д. М. Садлером (Англия) на основании результатов изучения продуктов деструкции при травлении монокристаллов азотной кислотой и озоном, а также наблюдения дислокационных сеток был сделан вывод о том, что поверхности складок нерегулярны и сами складки могут располагаться на разных уровнях.

Новые результаты были сообщены М. Хиллом, А. Келлером и М. Уолтоном (Англия) относительно структуры слегка подщипых гелей полиэтилена, закристаллизованных под напряжением. При определенных значениях напряжений наблюдаются два типа структур: фибрillлярные кристаллы с практически выпрямленными цепями и ламеллярные кристаллы, ориентированные осьми макромолекул в направлении приложенного напряжения и обладающие складчатой конформацией цепей. Показано, что фибрillлярные кристаллы служат зародышами для направленной кристаллизации ламелей.

Следует отметить, что важной тенденцией работ, представленных на пятой секции, являлось привлечение представлений теории дислокаций для объяснения структурных особенностей и физических свойств кристаллических полимеров. Представления о роли дислокаций в кристаллической структуре полимеров и дислокационная теория γ -релаксации в высококристаллических полиолефинах были развиты в докладе Я. Вада, Р. Масуи и Х. Матсуи (Япония), которые связывают явление γ -релаксации с тепловым движением винтовых дислокаций между двумя (или более) положениями равновесия.

Большая группа докладов была связана с применением методов ЯМР и протонного магнитного резонанса (доклады Р. Р. Диана (Англия), Е. Клесспера и А. Джонсона, В. Пижека и Е. В. Фишера (ФРГ), Г. Херманна и Г. Вайля (Франция), М. Коллинского, Д. Доскочиловой, Е. Драгорадовой, Б. Шнайдера, И. Стокра, В. Куска — Чехословакия). В докладе М. Дж. Хэннона, И. К. Парка и Р. Л. Фоли (США) методом ЯМР исследовались переходы в гомо- и сополимерах оксиметилена в зависимости от степени кристалличности, морфологии и т. п. Доклады Г. М. Холоба и П. Эрлиха (США) были посвящены применению метода ЭПР для установления особенностей структуры полифенилацетилена. В докладе Б. Шнайдера, И. Стокра, С. Дирликова (Чехословакия) и М. Михайлова (Болгария) были исследованы колебательные спектры полиметилметакрилатов и его низкомолекулярных моделей с целью выявления полос, чувствительных к изменению конформаций макромолекул. В работе М. Р. Минкса и Дж. Л. Кенига (США) для исследования структуры сополимеров винилхлорида и винилиденхлорида был использован лазерный спектрометр комбинационного рассеяния. Доклад С. А. Павловой, В. В. Коршака, Л. В. Дубровиной и Г. И. Тимофеевой (СССР) был посвящен анализу применимости различных способов моделирования полимерной цепи в растворе на примере полиарилатов. Были сопоставлены результаты оценки термодинамической жесткости полимерной цепи на основании соотношений между величиной статистического сегмента и характеристической вязкостью. Тестом для выбранной модели служил тот факт, что введение в мономерное звено бокового заместителя должно привести к увеличению жесткости цепи. В случае полиарилатов интерпретация экспериментальных результатов с точки зрения моделей персистентных цепей и полуупрочняемых клубков дает наиболее приемлемые результаты.

Было представлено также несколько теоретических работ, в частности доклад М. Крышевского и А. Галевского (Польша) по применению метода рассеяния поляризованного света под малыми углами для исследования структур кристаллических полимеров с внутренней спиральной структурой (типа овоидов) и два доклада А. Вежака и З. Вексли (Югославия) по нахождению рентгенографического критерия для определения числа фаз в многофазных полимерных системах; при этом в качестве компонента или фазы системы рассматривали любое микро- или макроизменение структурного состояния полимера.

В докладе М. Крышевского, А. Галевского, Т. Пакулы, Дж. Гребовича и П. Милчарека (Польша) было показано, что введение небольших количеств сополимера этилена с пропиленом в полипропилен улучшает свойства полимера. Так, наибольшее значение модуля Юнга было получено для пленок, содержащих 10% сополимера, закристаллизованных при быстром охлаждении из расплава.

Шестая секция — «Влияние молекулярной структуры полимеров на их технические свойства» — объединила 28 докладов. Представленные доклады касались механизма образования трещин; критериев достижения пределов текучести и разрушения полимеров; свойств полимерных волокон и пленок, а также поверхностных явлений.

К числу наиболее интересных докладов принадлежит работа Дж. Патерно, А. Онгейна и С. Стернштейна (США), посвященная экспериментальному определе-

нию критериев достижения предела текучести и растрескивания для ударопрочного полистирола при многоосном нагружении. При одностороннем растяжении нормальные напряжения обратно пропорциональны первому инварианту тензора напряжений. При сдвиге критическое напряжение линейно уменьшается при возрастании среднего напряжения.

В докладе Р. П. Камбура (США) излагались новые данные по изучению возникновения трещин («серебра») в стеклообразных полимерах с использованием методики электронно-микроскопического исследования ультратонких срезов. Для предотвращения искажений структуры полимера при получении срезов полимер импрегнировали жидкостями, пропитывающими полимер, но не вызывающими его набухания и химически не взаимодействующими с ним, с температурами плавления, лежащими выше температуры приготовления срезов, но ниже температуры стеклования полимера. В качестве таких сред использовали серу, эвтектическую смесь серы с иодом и пинакол. Участки, на которых происходило образование трещин «серебра» представляли собой ориентированные фибрillы с диаметром порядка 100—400 Å. В докладе Г. Саломона (Голландия) приведены результаты изучения разрушения некоторых полимеров в среде холодной газовой плазмы. В докладе В. С. Куксенко, А. И. Слуцкера и М. А. Гезалова (СССР) представлены результаты изучения особенностей образования субмикротрешин при растяжении ориентированных аморфно-кристаллических полимеров. Возникающие при этом поперечные (относительно оси нагружения) субмикротрешинны по размеру практически совпадают с толщиной фибрill, а продольные — близки к размерам растянутых аморфных прослоек. Поэтому полагают, что определяющую роль в образовании субмикротрешин играют разрывы наиболее слабых аморфных внутрифибрillлярных прослоек. В докладе В. Р. Регеля, Т. Б. Бобоева и М. П. Вершининой (СССР) показано, что разрывы химических связей в макромолекулах, вызываемые действием ультрафиолетового облучения, увеличивают скорость ползучести и скорость роста трещин и снижают долговечность полимеров. Полученные данные хорошо согласуются с представлениями кинетической концепции прочности о ведущей роли элементарных актов разрывов химических связей в макромолекулах при развитии разрушения и о тесной взаимосвязи процесса разрушения с процессом деформирования.

По-прежнему много внимания уделено исследованию механических свойств полизилентерефталата (ПЭТФ). В докладе Дж. Скэнлака и С. Стэффорда исследовалась ползучесть пленок, изготовленных из двухосноориентированного ПЭТФ при больших напряжениях, и было показано, что второй (нелинейный) член может быть представлен в виде произведения степенной функции времени и линейной функции напряжения. В докладе Р. Дакнета и И. Уорда (Англия) приведены данные по зависимости предела вынужденной эластичности ПЭТФ от температуры и скорости растяжения. Доклад Г. П. Андриановой, А. С. Кечекьяна и В. А. Каргина (СССР) был посвящен исследованию нового, обнаруженного авторами, механизма автоколебательного образования шейки при растяжении полимеров, когда происходит периодическое изменение напряжения и отвечающее этому периодическое изменение внешнего вида деформируемого образца. Критическими условиями осуществления этого процесса являются скорость растяжения, податливость образца и условия теплопередачи. Механизм автоколебательного перехода полимеров в шейку связан с локальными повышениями температуры в процессе растяжения.

Доклад С. Чоя и Н. Накайма (США) отразил растущий интерес к использованию высоких давлений в исследовании полимеров. Авторы проводили изучение механических свойств высокомолекулярного полизтилена в зависимости от его молекуларного веса и степени кристалличности при давлениях до 7000 atm, определяя модуль упругости, предел текучести и прочностные характеристики материала. Эти работы продолжают в известной мере работы С. Б. Айнбindera (СССР).

В работе П. Джонса (Англия) представлены результаты экспериментального исследования деформационных свойств пенопластов на основе жестких термоэластичных полимеров. С помощью предложенной расчетной формулы, основанной на использовании функции ошибок, авторы удачно описывают результаты измерений зависимости деформаций ползучести от времени в широком диапазоне нагрузок.

В докладе Х. Допперта и Г. Хармсена (Голландия) было показано, что скорость диффузии ионов водорода и гидроксила в поливинилацетатное моноволокно при его получении путем экструзии в коагулирующую ванну, состоящую из раствора H_2SO_4 , уменьшается с увеличением приложенного напряжения. В сообщении И. Накамуры (Япония) описано получение волокнистых эластомеров путем прививки этилакрилата к целлюлозным волокнам. Высокоэластические свойства привитого сополимера возрастают с увеличением содержания этилакрилата. В интересном докладе Дж. Хоппенброувера, В. Барентсена, А. Блейнберга и Д. Хайнкенса (Голландия) описано получение волокон из поливинилового спирта в условиях, когда ориентация индуцирует кристаллизацию волокна, что, в частности, позволяет получать волокна, нерастягиваемые в кипящей воде.

В докладе С. Дж. ван-ден-Меера (Голландия) приведены данные, характеризующие остаточную деформацию нитей, полученных из различных полимеров с температурами стеклования выше 20° . Остаточная деформация, равно как и обратимое сокращение нитей после прекращения растяжения, зависят от гибкости цепи поли-

мера, наличия боковых заместителей и величины межмолекулярного взаимодействия. И. Лобода-Чачкович (Югославия) и Р. Хоземани (ФРГ) рассмотрели структурные изменения в растянутом полизтилене в процессе отжига при температурах выше 110°. При этом происходит переход от нематической к смектической структуре материала при сохранении постоянной плотности. Детальное исследование особенностей такого перехода позволило установить связь между процессами перераспределения микро- и макроструктуры полимера. Специфический интерес представил доклад Р. Исмакла (ФРГ), в котором был описан новый тип волокон на основе полиарилатов, обладающих высокой температуростойкостью. Так, стекломаты, пропитанные политетрахлор-ариловым эфиром, выдерживали нагревание при 225° в течение года, причем при температурах до 155° потери веса не наблюдались. В докладе К. Матсуямы (Япония) предложен метод повышения адгезии полидиалилфталата к меди, для чего поверхность меди обрабатывают раствором дихромата натрия в серной кислоте или наносят на медь слой хрома, марганца, палладия, кобальта или железа. Усиление адгезии происходит вследствие образования координационной связи между аллильной группой макромолекулы и металлом, нанесенным на поверхность меди. Доклад Ю. С. Малошук, Р. А. Сорокиной, Ю. Д. Кущцова и С. С. Воюцкого (СССР) был посвящен рассмотрению прочности адгезионных соединений продукта поликонденсации эфиров терефталевой кислоты, диэтиленгликоля и этиленгликоля и полизтилентерефталата. Увеличение продолжительности термообработки приводит к увеличению адгезионной прочности до некоторого предельного значения, а возрастание температуры способствует повышению этого предельного значения прочности. При достижении некоторого содержания аморфных областей в полизтилентерефталате адгезионное разрушение переходит в когезионное. Результаты трактуются на основе диффузионной теории адгезии.

Следующий очередной международный Симпозиум по макромолекулярной химии предполагается провести в 1971 г. в г. Бостоне (США).

Г. П. Андрианова

УДК 006.3 : 541.64

II УКРАИНСКАЯ РЕСПУБЛИКАНСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

С 1 по 4 декабря 1970 г. в Одессе проходила вторая Украинская республиканская конференция по высокомолекулярным соединениям. Конференция была организована АН УССР, Научным советом по высокомолекулярным соединениям Отделения химии и химической технологии АН УССР, Министерством высшего и среднего специального образования УССР, Украинским отделением ВХО им. Д. И. Менделеева и Одесским государственным университетом им. И. И. Мечникова. Конференция явилась важным событием в жизни украинских химиков и подвела итоги исследований в области химии и технологии высокомолекулярных соединений, выполненных научными учреждениями, вузами и промышленными предприятиями республики за два года, прошедших после первой конференции, состоявшейся в Киеве в 1968 г.

Конференция продемонстрировала как возросший объем исследований по полимерам, проводящихся на Украине, так и возросший их уровень и направленность исследований на решение наиболее актуальных народнохозяйственных проблем.

Работа конференции была посвящена трем основным направлениям исследований, получившим наиболее широкое развитие в республике: кинетике и механизму реакций образования высокомолекулярных соединений, физико-химии полимеров и модификации и стабилизации полимерных материалов.

Ряд докладов по первому направлению был посвящен вопросам применения различных перекисных соединений для инициирования полимеризации и получения гомополимеров и блок-сополимеров в эмульсиях и в массе (С. С. Иванчев, А. И. Юрченко и др.). В обстоятельном докладе А. И. Юрченко были рассмотрены особенности механизма, кинетики и топохимии реакции эмульсионной полимеризации и вопросы рационального управления процессом полимеризации путем изменения природы эмульгаторов и их гидрофобно-гидрофильного баланса. В ряде сообщений Т. Э. Липатовой с сотрудниками были приведены новые данные о механизме образования линейных полиуретанов в присутствии ацетилатацоватов меди и анионной полимеризации олигоэфиралилатов, инициируемой натрийнафталином и электрохимически. Ряд докладов был посвящен выяснению тонких деталей механизма эмульсионной полимеризации и полимеризации в гранулах (В. А. Вильшанский, И. А. Андор и др.). Работы в области синтеза новых видов полимеров и изучения условий их образования касались преимущественно полимеров класса полиуретанов (Т. М. Гриценко, А. П. Греков, Ю. Л. Спирин) и различных олигомеров—олигодиендиаминов, карбаматных и амидных олигомеров и др. Следует отметить, что в большинстве прочитанных докладов наряду с общетеоретическими вопросами решались и прикладные вопросы, а исследования механизмов реакций сопровождались исследованием свойств получаемых полимеров. В общем объеме исследований в области химии высокомолекулярных соединений наибольшую роль играют исследо-