

**ХРОНИКА**

УДК 541.64:006.3

**АБЕРДИНСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛАМ**

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

На очередном симпозиуме 1973 г., проходившем с 10 по 14 сентября в г. Абердине (Великобритания), практически (но в разной степени) были представлены все проблемы химии и физики полимеров: синтез, химическая модификация полимеров, химические свойства и превращения макромолекул, структура, механические и другие физические свойства полимеров в блоке, пленках, растворах и расплавах, вопросы молекулярной физики полимеров и др.

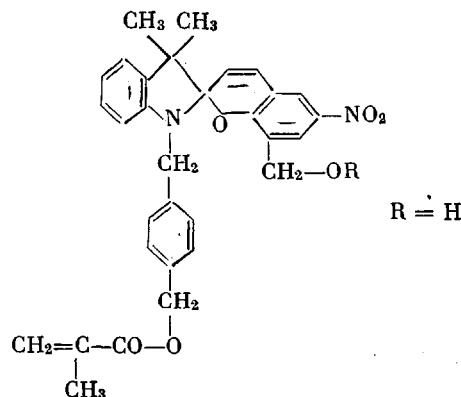
Симпозиум привлек свыше 900 участников, среди которых были ведущие специалисты из социалистических и многих капиталистических стран. От Советского Союза в симпозиуме принимала участие группа специалистов в количестве 15 человек.

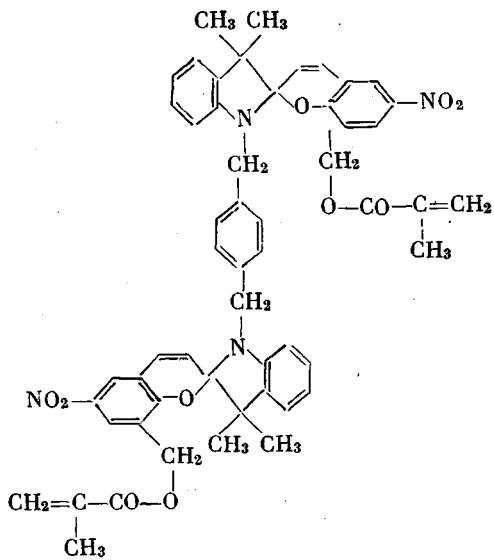
Было заслушано 20 лекций, 24 обзорных секционных доклада и свыше 265 научных сообщений. Группа советских специалистов сделала два обзорных доклада и 11 кратких научных сообщений.

Работа симпозиума проходила одновременно на семи секциях, не являющихся, к сожалению, тематическими. Поэтому в дальнейшем разбор представленных на симпозиуме сообщений будет сделан не по секциям, а по тематике работ. Перед рассмотрением содержания научных сообщений перечислим вначале лекции, прочитанные по просьбе Оргкомитета Симпозиума, и приведем краткие аннотации секционных обзорных докладов.

Лекции Симпозиума. Т. Саегуса (Япония) в своей лекции рассмотрел реакции полимеризации и циклополимеризации 2-оксазолина.

Синтезу и сополимеризации новых гетероциклических мономеров и свойствам полимеров на их основе была посвящена лекция Дж. Сметса (Бельгия). Были синтезированы мономеры бензоспиропиранового ряда с винильной группой, обладающие фотохромными свойствами.

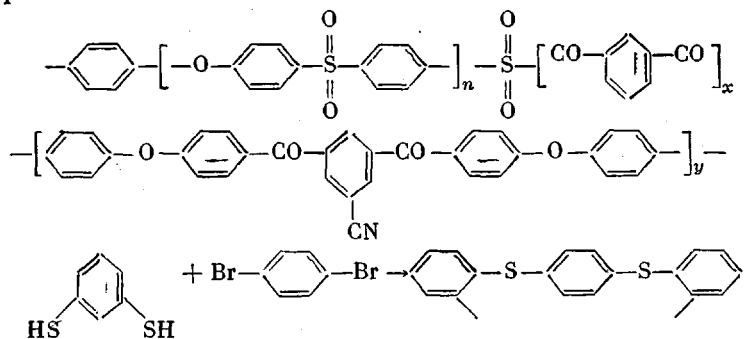
Фотохром F<sub>1</sub>



фотохром F<sub>2</sub> (димер)

Затем эти мономеры «пришивали» к полимерной матрице, в качестве которой брали полиэфиры. Кроме того, получали фотохромные полимеры путем механического распределения низкомолекулярного фотохрома в полимерной матрице, а также сополимеризацией фотохромных мономеров с другими мономерами или с помощью реакции поликонденсации. Сметс изучал фотохимическое поведение спиробензопиранов – производных индолина, включенных в твердую полимерную матрицу, при разных температурах, а также варьируя природу полимерной матрицы, и связал обнаруженные эффекты с сегментальной подвижностью конкретного полимера в твердой фазе. Некоторые из полученных фотохромных полимеров можно использовать в качестве негативных светочувствительных материалов.

Лекция С. Марвела (США) «Новые термостойкие адгезионные смолы» была посвящена главным образом синтезу полимеров, содержащих в различных сочетаниях ариленсульфоновые, ариленоксидные и ариленсульфидные группировки с одновременным наличием в ароматических ядрах атомов галогена или нитрильных групп, например



В качестве галогенариолов в последней реакции были применены также дихлорбензонитрилы. Наличие нитрильных групп в ароматических ядрах позволяет проводить структурирование получающихся линейных полимеров за счет реакции циклотримеризации.

Лекция С. Стернштейна (США) была посвящена проблемам механики перехода через предел текучести σ<sub>1</sub> полимеров в стеклообразном состоянии при различных видах напряженного состояния материала. Автор экспериментально доказал существование различных по физической природе явлений, приводящих к достижению σ<sub>1</sub>. Первое из них связано с достижением некоторого критического значения касательного напряжения, линейно зависящего от гидростатического давления. В этом случае переход через σ<sub>1</sub> приводит к развитию больших обратимых деформаций, а образование системы связанных микротрещин отвечает плато на деформированной кри-

вой. Достижение  $\sigma$ , во втором случае, обусловленном сугубо объемными деформациями, приводит к развитию пластических деформаций. Критерием этого явления служит величина  $\sigma_0$ , обратно пропорциональная первому инварианту тензора напряжений. В действительности при данной форме нагружения реализуется то из описанных явлений, которому эстафета меньшее значение критического напряжения.

Лекция Дж. Уильямса (Великобритания) «Механизм разрушения и рост микротрецчин в полимерах» была посвящена результатам изучения механизма развития трещин и разрушения термопластов. Автор описал последовательные стадии перехода от образования системы микротрецчин, которые способствуют релаксации напряжений, приводят к возрастанию податливости материала и могут передавать нагрузку, к формированию магистральной микротрецчины, определяющей условия разрушения образца. Исследования проводились с помощью совокупности прямых методов, включая сканирующую электронную микроскопию, киносъемку области разрушения и т. п.

Г. В. Биноградов (СССР) в лекции «Фундаментальные проблемы, связанные с соотношением структуры полимеров и их реологических свойств в текучем состоянии», обобщил экспериментальные данные по влиянию молекулярного веса и температуры в рядах полибутадиенов, полизопренов и полистиролов на весь комплекс вязкостных и вязкоупругих свойств этих полимеров с целью установления количественных корреляций между гибкостью молекулярной цепи, числом сегментов и свойствами полимера в блоке и растворе.

А. Норт (Великобритания) в лекции «Некоторые результаты исследования релаксационных явлений в твердых полимерах в различных средах» показал, что наличие среды может приводить к резкому ускорению релаксации созданных в полимере напряжений за счет образования большого числа микроскопических трещин.

Р. Конингсфельд (Голландия) прочитал лекцию «Термодинамические аспекты совместимости полимеров», в которой сформулировал общие принципы термодинамической оценки совместимости различных полимеров, а также влияния растворителя на совместимость растворенных в нем различных полимеров. Автор подробно рассмотрел влияние меры ширины МВР на совместимость полимеров и остановился на принципиальном вопросе несовместимости полимеров в пределах одного полимерогомологического ряда.

Г. Рехаге (ФРГ) в лекции «Упругость структурированных полимеров» дал термодинамический анализ высокозластичности сплошных полимеров с последовательным разделением наблюдаемых эффектов на энергетическую и энтропийную компоненты, причем особое внимание было удалено корректной оценке изменения объема в зависимости от температуры и степени удлинения.

В лекции Х. Бенуа (Франция) «Структура и свойства блок-сополимеров» были рассмотрены свойства блок-сополимеров в разбавленных растворах, в концентрированных растворах и конденсированной фазе, а также возможные области их практического применения. Показано, что большинство свойств блок-сополимеров (например, вязкость, второй вириальный коэффициент,  $\theta$ -точка и др.) отличны от таковых для статистических сополимеров и грубо имеют аддитивные значения по сравнению с исходными гомополимерами, что обусловлено разным характером взаимодействия соседних звеньев. Однако указанные свойства в случае блок-сополимеров в зависимости от молекулярного веса и соотношения блоков, температуры и природы растворителя изменяются немонотонно. В качестве возможных областей применения блок-сополимеров кроме обычного использования их в виде термоэластопластов Бенуа указал также возможность их применения для получения ударопрочных материалов, для модификации поверхности волокон и пленок, например гидрофилизации; в качестве склеивающего материала при получении комбинированных материалов на основе полимеров, что уже нашло практическое применение; для получения предельно анизотропных материалов в ориентированном состоянии: в одном направлении – пластики, в другом – эластомеры.

В лекции А. Петерлина (США) «Влияние морфологии кристаллических полимеров на процесс транспорта жидкостей и газов» было подробно рассмотрено влияние надмолекулярного строения кристаллических полимеров на перенос через них жидкостей, паров и газов. При сопоставлении данных структурных исследований с данными сорбции и диффузии были получены новые важные сведения об особенностях строения сферолитов, ориентированных полимеров и высокомолекулярных высокозластичных материалов на основе кристаллического полиэтилена и полипропилена.

Лекция Э. Эндрюса (Великобритания) «Морфология и механические свойства кристаллических полимеров» была посвящена попыткам нахождения количественных корреляций между морфологическим строением кристаллических полимеров и их свойствами. С этой целью автором была использована теория композитных материалов для описания свойств частично кристаллических полимеров в предположении, что кристаллическая и аморфная фазы четко разграничены и свойства их описываются через индивидуальные фазы. В качестве параметра был взят модуль упругости. Показано, что для количественного описания необходимо наряду с простой величиной (степень кристалличности) знать и такие свойства, как размеры и распределение кристаллитов по размерам, их расположение и характер взаимосвязи в пространстве, характер локализации ориентации и строение «аморфной фазы».

А. Келлер (Великобритания) в лекции «Ориентация цепей и кристаллизация» рассмотрел структуру кристаллических полимеров, возникающую при ориентированной кристаллизации растворов и расплавов при наложении на них напряжения как в статических, так и динамических условиях. Наиболее оригинальная часть доклада касалась разработанной автором методики прямого наблюдения с помощью поляризационной оптики за процессом течения расплава через фильтр, возникающими при этом напряжениями и получаемой в результате структурой волокон.

В лекции Е. Фишера и Т. Вегнера (ФРГ) «Кристаллическая структура и морфология полимеров, получаемых методом твердофазной полимеризации» была рассмотрена схема возможных соотношений между процессами полимеризации и кристаллизации, приводящих к той или иной конечной структуре полимера. Особое внимание было уделено формированию структур в процессе полимеризации в твердом состоянии под действием ионизирующих излучений и выяснению роли исходного мономера в формирующейся кристаллической структуре полимера. Подробно рассмотрены свойства полиоксиметилена, полученного при полимеризации в твердом состоянии двух мономеров – триоксана и тетроксана; результаты исследования приведены ниже.

Мономеры	триоксан			тетроксан		
Метод получения	Co <sup>60</sup>	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O	спонтанная	Co <sup>60</sup>	BF <sub>3</sub> Et <sub>2</sub> O	спонтанная
Ориентация по рентгеновским данным	да	да	да	да	нет	нет
Двойникование	да	да	да	нет	нет	нет
Большой период, Å	нет	нет	нет	70–200	70	70
T. пл., °C	191	191	191–196	181–191	180	174–178
Морфология	фибриллы	—	—	фибриллы	кристаллы со складчатыми цепями	—

Предложена схема роста цепи при полимеризации этих мономеров.

В лекции П. Мирса (Великобритания) «О молекулярной интерпретации явлений переноса в полимерах» была предпринята попытка дать молекулярную интерпретацию явлений переноса в полимерах с точки зрения оценки подвижности различных структурных элементов цепи – звеньев, сегментов, цепи в целом.

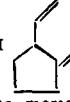
Дж. Хоган (США) сообщил о внедрении на заводах фирмы «Филипс петро-лоуи компании» процессе получения полистирила, а Г. Аллигер (США) – о способе получения изделий из каучука, в том числе шин, на основе жидких систем.

Лекция Г. Аллена (США) была посвящена исследованию самодиффузии в каучуках и полимерных расплавах с помощью метода нейтронного рассеяния. Проблемы сшивания макромолекул в полимерных системах обсудил в своей лекции Г. Барнетт (Великобритания).

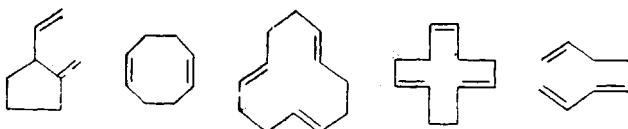
Лекция С. Г. Овербергера (США) была посвящена синтезу и свойствам асимметрических полимеров.

Секционные обзорные доклады. Большой интерес вызвал доклад Дж. Фурукавы (Япония) «Реакции сополимеризации на катализаторах переходных металлов», в котором были обобщены результаты исследований по сополимеризации с участием олефинов, диолефинов,  $\alpha$ -олефинов и ацетилена и приведен ряд новых данных. Были рассмотрены случаи полимеризации бутадиена с образованием чередующегося сополимера на каталитических системах на основе ванадия, например  $VCl_4 + (C_2H_5)_3Al$  (1:3). Фурукава рассказал о проведенном им изучении распределения химических звеньев в цепях сополимеров этилена с бутадиеном, пропилена с бутадиеном и пропиленом с изопреном с помощью метода ЯМР. Кроме того, степень чередования звеньев в сополимере и степень блочности определяли с помощью озонолиза сополимерного продукта. Наибольший процент чередующихся звеньев (88%) получен при сополимеризации этилена с бутадиеном. Фурукава сообщил о возможности получения чередующихся олигомеров следующего состава: пропилен – изопрен – пропилен. Если взять исходное соотношение пропилен : изопрен = 25 : 1, то в олигомере содержится 68% звеньев, входящих в последовательности пропилен – изопрен – пропилен, в то время как при отношении пропилен : изопрен = 1 эти тройные последовательности практически отсутствуют. Изучены также реакции сополимеризации ацетилена с бутадиеном, изопреном, хлоропреном и 2,3-диметилбутадиеном. Сополимеризацию проводили при 30° в толуоле с использованием каталитической системы  $(C_2H_5)_2AlCl : \text{нафтенат никеля}$  (3 : 1). Докладчик рассмотрел также реакции изомеризации (в частности, димеризации) и полимеризации бутадиена на никелевых катализаторах. Так показано, что при использовании в качестве катализатора  $Ni[P(OC_2H_5)_3]_4$  (80–90°) природа растворителя определяет направление реакции.

Фурукава исследовал также реакции димеризации бутадиена с образованием

димера структуры  и зависимость его выхода от исходного отношения  $CH_3ONa / Ni^{2+}$ . Было также показано, что в присутствии никелевых катализаторов в зависи-

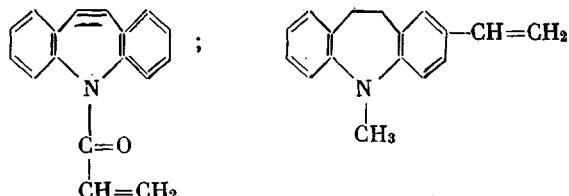
ности от условий реакции бутадиен способен образовывать следующие структуры:



Проблемам растворной полимеризации диенов на металлоорганических катализаторах посвятил свой доклад Е. Да克 (Великобритания).

Вопросы, касающиеся механизма инициирования полимеризации углеводородов на катализитических системах на основе алкилов алюминия, обсудил в своем докладе Дж. Кеннеди (США).

Синтезу новых гетероциклических мономеров и вопросам, связанным с их полимеризацией, был посвящен обзорный доклад А. Ледвита (Великобритания). Он сообщил о синтезе и полимеризации N-замещенных винилкарбазолов. Инициирование полимеризации этих мономеров проводили с помощью хлоранила, который образует КПЗ с производным карбазола (карбазол – донор электронов). Образующийся при распаде КПЗ димер карбазола катион-радикал ответствен за инициирование полимеризации. Ледвит сообщил также о проведенной им в аналогичных условиях полимеризации N-этил-3-винилкарбазола и N-этил-2-винилкарбазола. Структура всех полимеров на основе винилкарбазолов была установлена с помощью ЯМР-спектроскопии высокого разрешения. Полимеры на основе винилкарбазола характеризуются следующими свойствами: они являются электронодонорными соединениями, легко окисляются в катион-радикалы, обнаруживают фотопроводимость, обладают хорошей термостабильностью, макромолекулы характеризуются очень высокой жесткостью. Ледвит сообщил также о синтезе ряда новых гетероароматических соединений.



Первый из них удалось сополимеризовать со стиролом, второй обнаруживает способность полимеризоваться по катионному, радикальному и анионному механизмам и образует чередующийся сополимер с малеиновым ангидридом. Указанные полимеры и сополимеры, а также полимеры на основе других синтезированных Ледвитом мономеров, таких, как



обладают фармакологической активностью. Кроме того, эти полимеры обнаруживают свойства антиоксидантов и, как и полимеры винилкарбазолов, электронодонорные свойства.

В докладе А. Зиберта (США) «Синтез жидких полимеров с концевыми функциональными группами» было сообщено о разработанном способе получения жидких олигомерных продуктов на основе бутадиена с помощью радикального инициирования. Степень полимеризации олигомерных продуктов можно варьировать от 3 до 40 и выше. Существенно, что обе концевые группы олигомерной цепи представляют собой функциональные группы типа  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ . Указанное исследование наряду с другими работами в этом направлении может способствовать решению важной проблемы получения полимерного изделия непосредственно из реакционной среды, минуя стадию переработки.

С докладом «Полициклотримеризация как главный путь получения полимеров с циклами в цепи» выступил В. В. Коршак (СССР). Были рассмотрены реакции полициклотримеризации, основанные на возникновении главным образом ароматических карбо- или гетероциклов, образующихся в результате сочетания трех кратных связей и их замыкания в шестиэлементные циклы. В результате получены полифенилены, политриазины, полицианураты, полизоцианураты. В. В. Коршак провел

анализ особенностей реакций полициклотримеризации и обсудил кинетические аспекты этих реакций, их механизм. Рассмотрены вопросы строения и свойства полученных полимеров.

Из приведенных данных с очевидностью следует, что реакции полициклотримеризации являются новым перспективным путем в синтезе полимеров и сополимеров различного строения с карбо- или гетероциклами в цепи. Большое число исходных мономеров, способных принимать участие в реакции полициклотримеризации, обусловливает широкие возможности получения полимерных продуктов с разнообразным строением и свойствами.

Р. Симха (США) посвятил свой доклад обсуждению экспериментальных данных по соотношению между гидростатическим давлением  $p$ , удельным объемом  $v$  и температурой  $T$  для большого круга полимеров с точки зрения их соответствия известным эмпирическим уравнениям и теоретическим предсказаниям, вытекающим из моделей аморфного состояния, в которых рассматриваются соответственные состояния, получаемые нормировкой  $p$ ,  $v$  и  $T$  по характерным значениям этих параметров. Показано, что соотношения между безразмерными величинами давления, удельного объема и температуры получаются универсальными для всех рассмотренных полимеров, однако из общего соотношения между относительным свободным объемом при температуре стеклования и безразмерной температурой стеклования выпадает ряд полимеров, относящихся к ряду метакрилатов. Автор особенно подчеркнул существование температуры вторичного  $\beta$ -перехода  $T_{\beta}$ , величина которой составляет 0,7–0,8  $T_c$ . При этой температуре происходит отчетливо выраженное изменение механических свойств полимеров.

В докладе П. Гайла (США) «Морфология полимеров в аморфном состоянии» был дан обзор результатов, полученных в основном в работах американских исследователей, по электронно-микроскопическому изучению ряда аморфных полимеров. Основное содержание доклада составило доказательство существования доменной упорядоченности в пределах аморфного состояния и рассмотрение структурных превращений при отжиге аморфных полимеров выше и ниже их температуры стеклования.

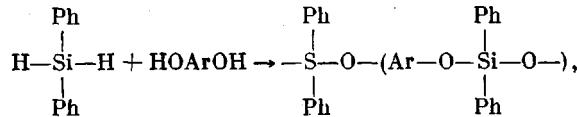
Исследованию особенностей механической анизотропии в ориентированных термопластах был посвящен доклад Д. Саундерса (Англия). В обзорном докладе В. Реддиша (Англия) были рассмотрены электрические свойства различных полимерных материалов.

В докладе А. Ковача (Франция) «Особенности кристаллизации и плавления полимеров» были суммированы данные о кинетике и механизме роста кристаллов полиэтиленоксида и некоторых эффектах при их плавлении. Особый интерес представляют данные по кинетическим закономерностям роста кристаллов со складчатыми и выпрямленными конформациями цепей. Однозначно показано, что при переходе к кристаллам с выпрямленными цепями наблюдается резкое уменьшение торцевой свободной поверхностной энергии. Автору удалось впервые экспериментально наблюдать за изотермическим утолщением полимерных кристаллов со складчатыми цепями при отжиге.

В докладе И. Уорда (Великобритания) «Механические свойства ориентированных полимеров» были представлены экспериментальные результаты исследования упругих характеристик и пределов текучести одноосно ориентированных полимеров, которые испытывались при различных соотношениях между направлениями первичной ориентации и вторичной вытяжки. Полученные результаты, представляемые в виде угловой зависимости модулей и критических напряжений, были обобщены, исходя из известных критерии предельных состояний анизотропных материалов.

П. Винсент (Англия) рассмотрел соотношение между механическими потерями, характеризующими вязкоупругие свойства полимерных материалов в области низких уровней напряжения и ударными характеристиками ряда промышленных термопластов. Хотя во втором случае предельные состояния достигаются при больших деформациях, тем не менее стойкость к удару коррелирует со значениями тангенса угла механических потерь и положением области релаксационного перехода по отношению к температуре испытания.

В докладе Г. Бира (ФРГ) «Полиарилаты» былоделено большое внимание работам советских ученых Коршака и Виноградовой, а также подчеркнуто, что исследованием полиарилатов занимаются в настоящее время ряд крупных фирм. В качестве исходных соединений были приведены бисфенолы различной структуры – от самых простых до очень сложных. Дегидроконденсацией в расплаве дифенилсилина с бисфенолами получены кремнийсодержащие полиарилаты



о свойствах которых не было сообщено, однако наличие связей кремний – кислород в полимере дает основание предполагать невысокую гетеролитическую стабильность полимера. Была продемонстрирована схема опытной установки непрерывного дей-

ствия, кончающаяся экструдером. Исходные соединения – бисфенол А и дифенилтетрафталат.

В докладе Э. Бейра (США) были подробно рассмотрены низкотемпературные  $\delta$ - $\gamma$ - и  $\beta$ -переходы в полимерах, различающихся химическим и физическим строением в твердой фазе. Показано, что  $\delta$ -переход ( $<50^\circ\text{K}$ ) в кристаллических полимерах связан с наличием дефектов в кристаллической фазе, и его интенсивность зависит от степени совершенства кристаллитов. В аморфных полимерах, в частности в полистироле и его фторпроизводных, этот переход соотносится с релаксационными явлениями в боковых группах. Введение некоторых пластификаторов, например минерального масла и жидкого азота, приводит к сдвигу положения  $\delta$ -перехода в область более высоких температур. Положение и отнесение второго низкотемпературного  $\gamma$ -максимума рассмотрено для случая полиэтилентерефталата. Этот переход в существенной степени зависит от химического строения полимера, различен для *цис*-, *зои*- и *транс*-полимеров и связан с движениями в основной цепи. С точки зрения отнесения механического поведения полимеров с областями их релаксационных переходов важно отметить, что в области  $\delta$ - и  $\gamma$ -максимумов полимеры способны к созданию больших деформаций и переходу через предел текучести, в то время как в областях между ними и ниже температуры  $\delta$ -перехода материал разрушается хрупко.

Д. Баллард в своем обзорном докладе рассмотрел вопросы полимеризации винильных мономеров и олефинов с помощью высокоеффективных катализаторов на основе алкилов переходных металлов.

В докладе Дж. Б. Роуза (Великобритания) были рассмотрены вопросы, связанные с синтезом и свойствами полиариленсульфоновых эфиров. Доклад П. Тейсси (Бельгия) был посвящен обзору катализируемых реакций полимеризации с раскрытием цикла. Об изучении структуры и свойств полипивалолактона сообщил в своем докладе Х. А. Остерхоф (Голландия). В. Купер (Великобритания) выступил с докладом «Термоэластичные эластомеры на основе полистиленсульфида». В докладе Дж. В. Вандерхофа (США) были обсуждены проблемы регулирования скоростей высыхания латексных пленок. О синтезе спицых полимеров типа АВ, изучении их структуры и свойств сообщил в своем докладе С. Х. Бемфорд (Великобритания). Дж. П. Берри и С. Х. Моррель (США) представили доклад «Жидкие каучуки и проблемы, связанные с их переработкой». Об изучении взаимодействия вязких полимерных растворов с поверхностями волокон сообщил в своем докладе Е. Ф. Т. Уайт (США).

Полимеризация и поликонденсация. В области радикальной полимеризации был сделан целый ряд сообщений. О радикальной полимеризации нового мономера N-(2-гидроксипропил)метакриламида сообщил в своем докладе Д. Копечек (ЧССР). Проведена также сополимеризация этого мономера со стиролом и метилметакрилатом. Полимер на основе N-(2-гидроксипропил)метакриламида обладает свойствами биосовместимости с веществом живого организма и пригоден для использования в качестве биомедицинского материала. Его раствор может быть носителем биологически активных соединений. Была проведена трехмерная сополимеризация N-(2-гидроксипропил)метакриламида с метилен-бис-акриламидом, определена зависимость структуры образующейся сетки от условной реакции. Полимер с сетчатой структурой можно использовать в качестве материала для пересадки в живом организме.

В сообщении Д. А. Топчиева и В. А. Кабанова (СССР) была продемонстрирована возможность осуществления стереохимического контроля за реакцией роста цепи при полимеризации ионогенных мономеров, что в отдельных случаях позволило получить практически стереорегулярные полимеры при радикальной полимеризации.

Ряд докладов был посвящен влиянию природы реакционной среды на направление реакций радикальной полимеризации и сополимеризации. Дж. Гилло и др. (Франция) показали, что при радикальной сополимеризации акрилонитрила с винилхлоридом на кинетику реакции существенно влияет природа растворителя.

И. Гзажлик и Ф. Тюдош (Венгрия) показали, что реакционная среда при сополимеризации акрилонитрила с метакрилатом оказывает воздействие на скорость элементарных стадий процесса.

Исследование кинетики сополимеризации на глубоких степенях конверсии было проведено И. Гзажликом и Ф. Геледжи (Венгрия) для пары акрилонитрил – метилакрилат при сополимеризации в диметилформамиде.

С. Руссо (Италия) показал, что при сополимеризации стирола с метилметакрилатом в различных растворителях природа реакционной среды влияет на реакцию бимолекулярного обрыва (на величины  $\delta_{AB}$  и  $\delta_{BA}$ , т. е. на параметры перекрестного обрыва), а также на состав образующихся сополимеров, что связано с конформационными свойствами концов растущих цепей.

Л. Перетц (Франция) изучал радикальную сополимеризацию акриламида с акрилонитрилом в различных растворителях. Показано, что содержание звеньев акриламида в полученном сополимере изменяется согласно следующему ряду: ацетонитрил > диоксан > уксусная кислота > вода > метиловый спирт > диметилформамид. Изучение гомополимеризации этих мономеров в указанных растворителях позволило Перетцу связать найденные особенности сополимеризации с ассоциативной способностью акриламида.

В области эмульсионной полимеризации были сделаны следующие сообщения. В докладе Ф. Джегодича и М. Абе (Югославия) были рассмотрены результаты изучения эмульсионной полимеризации этилакрилата в присутствии различных эмульгаторов, а также обсуждено влияние природы эмульгатора на стабилизацию эмульсий и на другие их важные свойства.

А. Дэни и Д. Никольс (Великобритания) сообщили, что при эмульсионной полимеризации метилметакрилата при комнатной температуре, инициированной редокс-инициаторами, микроструктура образующегося полимера идентична той, которая характерна для полимера, образующегося при гомогенной растворной полимеризации в присутствии этих же инициаторов или при фотополимеризации при такой же температуре.

Об исследовании особенностей эмульсионной полимеризации ряда мономеров, таких как винилхлорид, стирол и др., сообщили А. Беренс (США), Ф. Хансен, Дж. Югельстад и др. (Норвегия).

Радиационная полимеризация была представлена японскими исследователями. Это работа К. Хаями и др. по катионной полимеризации стирола, а также изобутил-винилового эфира и их сополимеризации и работа М. Такехиса и др. «Радиационная полимеризация этилена», в которой была приведена схема pilotной установки.

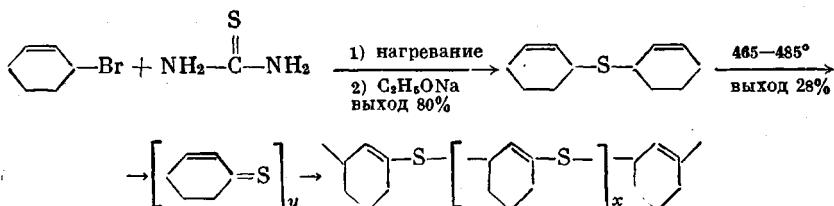
Об исследовании радиационной сополимеризации (используя  $\gamma$ -излучение  $\text{Co}^{60}$ , доза  $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$  рад/час) хлортрифтотиэтилена с изомерами бутена сообщили М. Сейган и др. (ФРГ). Показана возможность сополимеризации в указанной реакции изо-бутена, а также *n*-бутина, в то время как *цис*- и *транс*-2-бутины не вовлекаются в сополимеризацию. Изучено влияние исходного соотношения мономеров, температуры, степени конверсии и природы растворителя на скорость реакции и состав образующегося сополимера.

К. Хаяши и М. Ирис (Япония) сообщили о фотополимеризации нитроэтилена в тетрагидрофуране, которая, как предположили авторы, протекает по анионному механизму. Это было подтверждено фактом сополимеризации нитроэтилена с акрилонитрилом в аналогичных условиях. Образование активных центров и механизм инициирования полимеризации изучали с помощью метода флаш-фотолиза.

Ф. Тесси, М. Томасин и др. (Бельгия) изучали механизм инициирования и роста цепи при эквибинарной полимеризации бутадиена (с образованием полимера, содержащего 50% *цис*- и 50% *транс*-1,4-звеньев) на катализитической системе – *бис*-(три-фторацетаталлил) никель в ароматических растворителях.

Интересное сообщение сделали А. С. Гомес и О. К. Филью (Бразилия). Они обнаружили, что в жидким сернистом ангидриде происходит гомополимеризация индена, инициируемая гидроперекисями метилэтокетона, циклогексанона. Однако использование таких «стандартных» радикальных инициаторов как перекись водорода, персульфат калия не приводят к гомополимеризации. При уменьшении мольного соотношения  $\text{SO}_2$ : инден до 4 : 1 или еще ниже происходит сополимеризация индена с  $\text{SO}_2$  наряду с гомополимеризацией индена. При соотношении  $\text{SO}_2$ : индена = 1 образуется только сополимер. Характерно, что реакция гомополимеризации индена в данном случае не подчиняется закономерностям катионной полимеризации (известно до сих пор, что инден можно полимеризовать только катионными инициаторами). Например, при понижении температуры от  $-10$  до  $-76^\circ$  происходит уменьшение скорости полимеризации, при полимеризации не наблюдается покраснения реакционной смеси, как это имеет место при использовании кислот Льюиса и т. п.

В. Бейли (США) сообщил о синтезе *тио-2*-циклогексанона и *тио-2*-цикlopента-нона и о получении новых полимеров на их основе

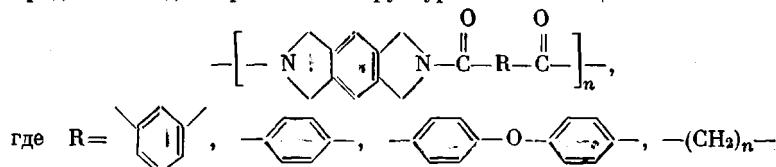


Полученный полимер состоит почти целиком из 1,4-*транс*-звеньев. Ароматизация этого полимера должна привести к получению поли-*m*-фениленсульфида, который обещает оказаться весьма ценным полимерным продуктом.

Из докладов в области поликонденсации можно привести следующие. Р. Хук и Г. Причард (Великобритания) сообщили, что при конденсации *транс*-стильбена с *n*-диметоксиметиленом в условиях реакции Фриделя – Крафтса им удалось получить в основном линейные олигомеры низкого молекулярного веса, характеризующиеся высоким содержанием ароматических звеньев и содержащие олефиновые двойные связи и поэтому пригодные для последующего проведения реакций спшивания. Молекулярные веса олигомеров лежат в интервале 650–1400. В цепях олигомеров содержится около 80% исходных двойных связей. Полученные олигомеры – каучукоподобные продукты, размягчающиеся при 60–120°. Они растворимы в толуоле

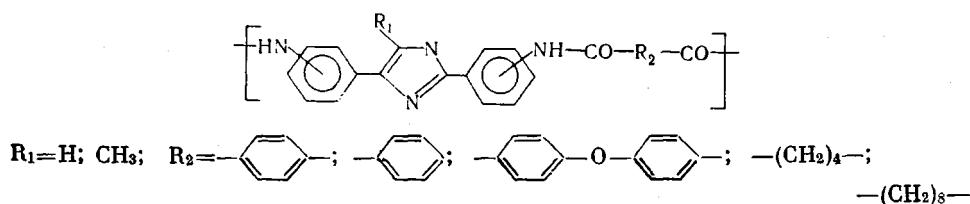
и хлорированных углеводородах. Их можно использовать как промежуточные продукты для получения термостойких сеток.

О синтезе нового циклического вторичного диамина дизоиндолина сообщил Н. Доди (США). Используя это соединение в качестве сомономера в реакции поликонденсации на границе раздела фаз с несколькими хлорангидридами, Доди синтезировал ряд полiamидов с различной структурой основной цепи



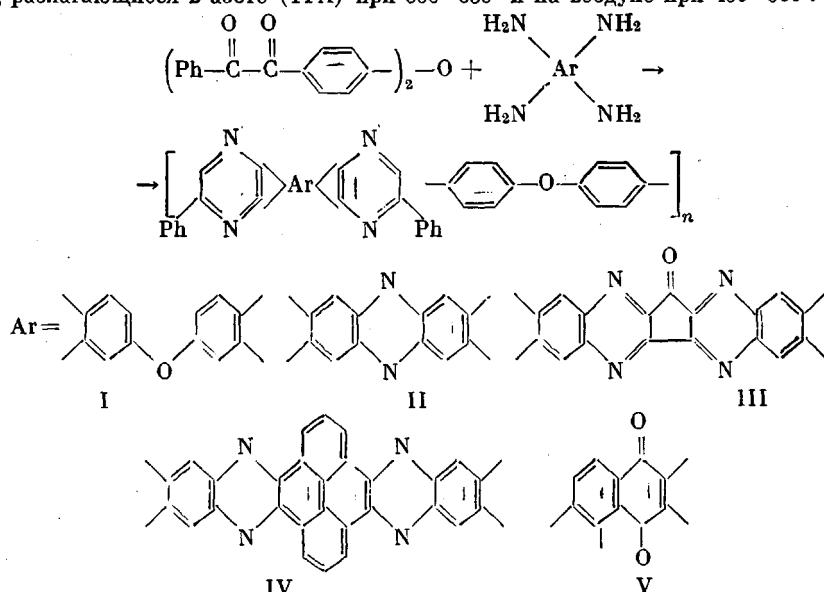
Приведенная вязкость полимеров в зависимости от условий полимеризации находится в интервале 0,4–2,5. Наибольшие молекулярные веса полимеров были получены в присутствии изофталоилхлорида. Проведенные исследования показали, что из указанных полимеров можно изготавливать волокна и пленки. Показано, что полимеры, у которых основная цепь состоит исключительно из ароматических звеньев, плавятся при температуре выше 400° и вслед за плавлением разлагаются.

Б. Карл и Г. Манеке (ФРГ) сообщили о поликонденсации 2,4(5)-бис-(*m*-аминофенил)- и 2,4(5)-бис-(*n*-аминофенил)имидозолов с ароматическими или алифатическими дихлоридами дикислотов, в результате чего были получены различные новые полiamиды



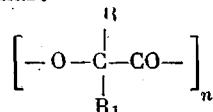
Показано, что полiamиды, содержащие дифенилэфирные группы в цепи, характеризуются высокой термостабильностью до 525° и волокнистой структурой и могут оказаться пригодными для технологической обработки.

**Термостойкие полимеры.** Следует отметить сообщение Е. Арнольда и др. (США) на тему «Синтетический подход к повышению температуры стеклования полифенилхиноксалинов». В соответствии с приведенной ниже схемой, авторы получили полимеры, разлагающиеся в азоте (ТГА) при 600–650° и на воздухе при 450–500°.



Другие сообщения относились к детализации синтеза полимеров, а также к исследованию механических, диэлектрических и других свойств полимеров. К таким сообщениям относятся работа Х. Камбо, Т. Като (Япония) «Механические и диэлектрические свойства вытянутых полипиромеллитимидных пленок» и работа В. Франзини (Италия) «Диэлектрические свойства полибензоксазола».

**Химические превращения в полимерах. Деструкция полимеров.** По этому направлению прочитано несколько сообщений, краткая аннотация которых приводится ниже. В сообщении Д. Купера (Великобритания) приведены данные по термической деструкции поли- $\alpha$ -эфиров в расплаве



При  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$  или  $\text{CH}_3$  происходит внутримолекулярная реакция обмена первого порядка, приводящая к образованию гликолидного фрагмента в качестве первичного продукта деструкции. При этом не происходит значительного изменения молекулярного веса; при  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{CH}_2\text{CH}_3$  или  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  скорость деструкции значительно возрастает. Распад полимерных молекул происходит по закону случая с образованием ряда олефиновых кислот.

И. Битенбах (Австрия) сообщил об исследовании механической деструкции полистирола в циклогексане при ламинарном вязком течении. К. Рас (Великобритания) исследовал окислительную деструкцию полибутиадиеновой резины в присутствии надбензойной кислоты в смеси бензола и уксусной кислоты. При взаимодействии надбензойной кислоты с двойными связями образуются эпоксидные циклы, которые далее раскрываются в присутствии уксусной кислоты. В сообщении Б. Целлера (Франция) приведены теоретические расчеты изменения массы полимера и степени полимеризации во времени как для линейных, так и для спищих полимеров. Первая часть доклада не содержала принципиальной новизны, поскольку аналогичные работы сделаны в СССР (например, Ал. Ал. Берлин, С. А. Вольфсон «Кинетический метод в синтезе полимеров», «Химия», 1973), но математический аппарат, разработанный для деструкции спищих полимеров, представляет интерес для исследователей, работающих в этой области.

Сообщение Т. Моримото (Япония) привлекло большое внимание, поскольку оно было посвящено актуальной теме – образованию горючих и отравляющих газов при сжигании полимеров. С помощью оригинальной методики, позволяющей анализировать состав и концентрации образующихся газов при различных условиях ( $700^\circ$ , скорость потока воздуха до  $100 \text{ л/час}$ ) были исследованы полистилен, поливинилхлорид, поликарбамид, нейлон-66, полифениленсульфид, полиуретан и полистирол. Анализические данные по составу газов были приведены в тезисах симпозиума.

В сообщении Ю. В. Моисеева, Т. Е. Рудасовой и др. (СССР) были рассмотрены и обсуждены кинетика и механизм деструкции пленок из полиэтилентерефталата в щелочных водных растворах.

Изучению стабильности полибензоцазола в водных растворах серной кислоты был посвящен доклад Ю. В. Моисеева, Г. Е. Заикова и др. (СССР).

В сообщении С. Гупта (Великобритания) приведены интересные данные по синтезу и свойствам полиэфиров, используемых в качестве огнетушащих средств. Полиэфиры получены на основе диметил-ди-( $n$ -4-оксиacetоксилитилфенил) метана и диметил-ди-(3,5-дигидро-4-оксиацетоксилитилфенил) метана. Найдена обратная зависимость между термической стабильностью и «огнетушащей» способностью этих эфиров. Изучен механизм термической деструкции. Следует обратить внимание на использование ИК-спектроскопии для изучения кинетики деструкции.

**Химическая модификация полимеров.** А. Мишель (Франция) исследовал кинетику озонирования поливинилхлорида в тетрахлорэтане. При озонировании образуются гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы. Концентрация последних групп прямо пропорциональна числу разрывов в цепи.

И. Линдберг (Финляндия) в своем сообщении рассказал о получении ряда хлорсульфоновых производных поли-(2,6-диметокси-1,4-фениленового эфира) в присутствии динитрила азозомасляной кислоты. Термическая стабильность и температура стеклования полимеров уменьшаются при увеличении степени хлорсульфирования.

В сообщении И. Вортельбайера (ФРГ) приведены данные по спшиванию линейного полиэтилена в трихлорбензole при  $120^\circ$  с использованием дикумилперекиси в качестве спищающего агента. В сообщении Т. Сикорского (Польша) приведены данные по хлорированию полилизобутилена.

А. Мейер (Франция) изучил образование сетки в трехзвеневом полимере (бутиадиен, стирол и 4-винилпиридин) посредством комплексообразования пиридиновых групп полимера с хлоридами переходных металлов. Наличие координационных кластерингов показано методами мессбауэр-спектроскопии, магнитной восприимчивости, рентгеновской и электронной линеоскопии.

Вопросы спшивания *чис*-1,4-полибутиадиена различными спищающими агентами рассматривались в сообщении Г. Камерона (Великобритания). И. Поспишил (ЧССР) в своем сообщении привел данные по влиянию продуктов окисления антиоксидантов на свойства полипропилена и его модельных соединений.

Интересное сообщение было сделано И. Блэквеллом (США). Методом кругового дихроизма в физиологическом растворе изучено взаимодействие между полипептидами (поли-L-аргинин, поли-L-лизин, поли-L-орнитин) и мукополисахаридами. Определены центры взаимодействия и конформации макромолекул.

**Механические свойства полимеров.** Наибольшее число работ, из представленных на симпозиуме и относящихся к изучению механических свойств полимеров, было посвящено исследованию вязкоупругих характеристик и релаксационных явлений в различных полимерах. Следует отметить, что на симпозиуме был замечен интерес к исследованию релаксационных свойств не только традиционных полимеров, но и совершенно новых полимерных материалов, таких как полипиромеллитид (Х. Камве и Т. Като – Япония), полибензоцисалолы (В. Фрозини, Е. А. Николь, С. де Петрис – Франция), полиазофенилены (Дж. Хелескиви и Б. Лефгрен – Финляндия), полисульфонамиды (Д. Четейн, С. Лакабанне, Б. Чеберт, М. Майро, Дж. П. Соулье – Франция), поли-1,2-аценафтилинилен (П. Кирова и И. Шопов – Болгария), некоторые блок-сополимеры, например на основе кристаллизующегося гексаметиленсебацината и его аморфного изомера (И. С. Санчез – США). Сообщение Г. Чоу, А. Кайя и М. Шена (США) было посвящено изучению релаксационных свойств гетерофазных смесей гомополимеров бутадиена или стирола с трехблочным сополимером полистирола с полибутадиеном с целью анализа возможностей приложения различных вариантов принципа температурно-временной суперпозиции к таким системам. Дж. К. Гильхэм (США) показал возможности использования одного из вариантов горсционного маятника, основанного на покрытии упругой нити полимером из раствора, для исследования вязкоупругих свойств материала в диапазоне температур –180–650°. П. М. Хаугтон и Д. В. Селлен (Великобритания) измерили релаксационные характеристики регенерированной целлюлозы в интервале температур –185–+20° и широком временному диапазоне, что позволило описать основные релаксационные механизмы и найти их энергии активации. В сообщении Х. Г. Мунинени и Р. Е. Веттона (Великобритания) приведены результаты измерения релаксационных переходов поли-3-хлорстиrolа, поли-4-метоксистирола и полициклогексилметакрилата в зависимости от частоты и давления; показано, что предварительное уплотнение стекла влияет на вторичные релаксационные переходы. Изучению релаксационных свойств политетраметиленоксида и полипентена-1 и полигексана-1 были посвящены сообщения А. Белло и Дж. М. Г. Фатоу (Испания), Дж. Бурдари, Р. Исаарда и Дж. Одина (Франция). В сообщении Х. Блока, Д. Эванса, П. В. Лорда и С. М. Уолкера (Великобритания) были приведены результаты исследования релаксационных переходов в сополимерах стирола с N-замещенными малеимидами, особенно подчеркнуто существование первохода при необычно высокой температуре, превышающей 200°. Использование техники спинового резонанса для изучения сеток, образованных в полиуретанах, с целью обнаружения областей упорядоченности в аморфных полиуретанах и переходов в области низких температур было описано в сообщении Дж. Т. Букса и Т. С. Уорда (США). Метод ДТА был применен для исследования релаксационных явлений в  $\omega$ -аминокислотах и их связи с образованием и распадом водородных связей в работе Ф. В. Лорда (Великобритания).

Вторую основную группу работ в области исследования механических свойств полимерных материалов составляют сообщения, посвященные исследованию процессов разрушения и растрескивания полимеров, в частности и в активных средах. Здесь следует отметить интересные данные, полученные в работе М. Сакагучи и Дж. Сохма (Япония) по исследованию природы свободных радикалов при механическом разрушении образцов полипропилена при 77°К и вызванных микроскопическими разрушениями цепей по связи C–C, в отличие от разрушения этого полимера под действием облучения. Было исследовано также влияние ориентации (Л. Кэмвелл и Дж. Халл – Великобритания), исходной структуры полимеров (Т. Бесселл, Дж. Халл и Дж. Б. Шортэлл – Великобритания; Х. Г. Цахман и К. Злузаллек – ФРГ) на прочность полимеров и механизм разрушения.

Ряд работ (П. Биан, М. Бевис, Дж. Халл, Дж. Л. Лэнчбюри и А. Лоу – Великобритания; С. Бойсье, Дж. Ф. Пирсон и Дж. Реггиани – Франция) посвящен оптическому и электронно-микроскопическому исследованию поверхностей разрушения различных полимеров с целью установления связи между кинетикой и механизмом образования микротреции при растяжении аморфных полимеров и их разрушением. Структурное исследование зародышеобразования и распространения усталостных трещин в полистироле (В. Хавличек и В. Зильвар – Чехословакия) позволило проследить за процессом образования первичных микротреций при растяжении полистирола и их переходом во вторичную макротрецию, которая, распространяясь, приводит к разрушению образца. При этом направление развития трещин согласуется с ориентацией главных осей напряжений, возникающих вокруг вершины первичной трещины. Ряд работ был посвящен исследованию разрушения полимеров в активных средах. В сообщении В. Дж. Макналти (Великобритания) методами оптической и сканирующей электронной микроскопии исследовали особенности структуры поверхностей разлома большого числа различных полимеров, разрушенных действием небольших напряжений в активных средах.

Проблема достижения предела текучести (предела вынужденной эластичности) и взаимосвязи структуры, механизма деформации и механических свойств полимерных материалов была темой довольно большого числа представленных сообщений (Т. Р. Мэнли и С. Г. Мартин – Великобритания; П. Б. Боуден и Р. Дж. Янг – Великобритания; Дж. Штейдл – Чехословакия; С. Бойсье, Дж. Ф. Пирсон, Дж. Реггиани и С. Висконти – Франция; М. Дж. Бевис, Дж. Боуман, Н. Харрис, Дж. Халл и Т. В.

Оувен — Великобритания; Дж. Балдриан — Чехословакия; С. Б. Бакнэлл — Великобритании и др.). Интерес представляют результаты работы Ю. Дж. Чоу, В. Джорджа (США), где на основании подробного исследования перехода через предел текучести в волокнах нейлона-66 на воздухе и в различных средах было показано, что этот переход аналогичен переходу порядок — беспорядок в магнитных материалах, причем количественно он может быть описан уравнениями, вытекающими как из активационной теории Эйринга, так и из дислокационной теории Котрелла. В сообщении Н. Ф. Бакеева, Р. Г. Огородова и Е. А. Синевича (СССР) показано, что изменение предела вынужденной эластичности полистирола под влиянием жидких сред, не вызывающих набухания или растворения полимера, обусловлено изменением межфазной поверхностной энергии на границе «полимер — жидкость» (эффект Ребиндера). Исследование эффекта снижения гидравлического сопротивления при добавлении к воде микроколичеств натрийкарбоксиметилцеллюлозы и некоторых других полимеров было посвящено сообщение Х. Блока, А. Н. Морана и С. В. Уолкера (Великобритания). В сообщении Г. П. Андриановой (СССР) были рассмотрены возможности аномально сильного (до 20-кратного) повышения текучести расплавов полимеров при введении в них некоторых олигомерных кремнийорганических соединений в микродозах или при изменении предыстории растворения в различных растворителях и растворах различной концентрации.

Применению теории свободного объема к исследованию композиционных материалов были посвящены две работы М. Шрагера (США). Им была предложена количественная модель, позволяющая распространить принцип температурно-временной суперпозиции на наполненные полимерные системы с твердым наполнителем, а также показано, каким образом следует учитывать влияние больших деформаций на изменение свободного объема при распространении метода суперпозиции на деформируемые композиционные материалы с твердым наполнителем типа сажи в резине. В работе В. В. Прокопенко, О. К. Петкевич, Ю. М. Малинского и Н. Ф. Бакеева (СССР) обнаружено непропорциональное падение вязкости расплава полистирола при введении малых количеств (менее 1 об. %) твердых наполнителей. Исследовано влияние различных факторов и предложено объяснение этого эффекта. М. Литт (США) предложил теорию стеклования полимеров, связывающую температуру перехода с релаксационными свойствами полимера и свободным объемом, показав, что концепция свободного объема, который определяет значения времен релаксации полимера, также может быть использована для предсказания температур стеклования полизобутилена, полистирола, поли-*n*-октилметакрилата и др. полимеров. В сообщении Ф. Дж. Балта-Каллейя и М. А. Перейра-Фуэтеса (Испания) на примере образцов полистилена с различной морфологией, полученной путем изменения предыстории материала, показано, что микротвердость кристаллических полимеров обладает анизотропией и может варьироваться в зависимости от особенностей надмолекулярной структуры полимера в довольно широких пределах.

**Структура полимеров.** На Симпозиуме было сделано большое число сообщений, касающихся различных проблем структуры полимеров.

Наибольшая их часть была посвящена изучению морфологии и механизма образования кристаллических структур при кристаллизации из растворов и из расплавов, причем особое внимание уделялось кристаллизации в механическом поле. Именно в этой области исследования структуры полимеров были сделаны наиболее интересные сообщения, касающиеся проблемы формирования специфических ориентированных структур типа «шиш-кебаб», в которых часть цепей находится в выпрямленной, а часть в складчатой конформации как при кристаллизации из растворов (Р. Ладженен, А. Пеннинг — Канада; Дж. Фатоу, Е. Рианде, Р. Г. Вальдекасес — Испания), так и из расплавов (Т. Джордж, П. Тукер — США; С. Хошино, Т. Матсумура, Т. Нагасава — Япония; Е. Фишер — ФРГ). В работах указанных авторов систематически исследовано влияние молекулярного веса, температуры и величины напряжения на особенности строения «шиш-кебабной» структуры. Оригинальные данные были представлены японскими авторами, показавшими, что структуры «шиш-кебаб» образуются не в момент кристаллизации, а при последующей деформации уже закристаллизованного в форме «столбчатых» кристаллов полимера.

Ряд сообщений был посвящен изучению влияния условий кристаллизации на параметры образующихся кристаллических структур. Сюда следует отнести работы Х. Бергманса, Н. Овербергера Г. Гронинкса и Х. Рейзера (Бельгия); Х. Д. Чэнзи, Е. Дж. Рохе, К. Дж. Тэйлора и Р. Вонинга (Франция); П. Д. Кальве (Великобритания); К. Дж. Ивина, С. Макмеекина, Г. И. Норриса и Х. А. С. Тодда (Великобритания); А. Галесского, В. Яблонского, М. Крышевского, С. Сапиги (Польша); Дж. Хайяши, С. Масуда, С. Ватанабэ (Япония) и др. Доклад А. Мета и Б. Вундерлиха (США) был посвящен исследованию молекулярного зародышеобразования. Авторы полагают, что необратимость процесса кристаллизации полимеров из раствора связана с особенностями зародышеобразования на поверхности растущих кристаллов. Представляет интерес сообщение С. Факирова и Е. В. Фишера (НРБ и ФРГ), в котором были представлены результаты исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния структуры кристаллов, возникающих в изотермических условиях при отжиге полиэтилентерефталата, предварительно подвернутого вытяжке при 65° до пятикратного удлинения; отжиг проводили при 100—260°.

Сообщение Б. Эдвардса и П. Дж. Филлипса (Великобритания) было посвящено результатам морфологического исследования кристаллизации натурального каучука при давлениях до 4 кбар и комнатной температуре. Была обнаружена возможность формирования двух структурных форм каучука — сферолитной и в виде ламеллярных кристаллов, различающихся структурными характеристиками.

Изучению структуры и механизма формирования кристаллических структур в процессах твердофазной полимеризации триоксана были посвящены сообщения Р. Матева, В. Рейманна и Г. Бенгнера (ФРГ) и И. Колсона, Г. Мартина, Д. Ренекера (США). В этих работах было показано, что даже при полимеризации монокристаллов триоксана возможно образование кристаллов со складчатыми цепями. Этот эффект объяснялся доменной структурой монокристаллов. Другой важный результат был получен немецкими исследователями при равновесной полимеризации триоксана в растворе. Оказалось, что за счет реакции передачи цепи в процессе одновременной полимеризации и кристаллизации происходит изотермическое утолщение кристаллов с выпрямленными цепями.

В трех сообщениях японских авторов (И. Хаяши, С. Масуда и С. Ватанабе) были приведены данные, касающиеся структуры аморфных областей в волокнах целлюлозы, подробного описания кристаллической структуры и конформации цепей в так называемых кристаллах целлюлозы II, а также эффекта памяти к конформации цепи в различных реакциях целлюлозы и ее производных и зависимости реакционной способности целлюлозы от исходной структурной формы полимера.

В докладе Р. Хоземана (ФРГ) и двух его докладах с сотрудниками (Х. Каккович и И. Лобода-Каккович) были сообщены новые данные о паракристаллической структуре полимеров и ее изменений в процессе отжига и деформации линейных и разветвленных полиэтиленов. В сообщении Дж. Хаазе, Р. Хоземана и Б. Ренванца (ФРГ) на основании паракристаллической модели строения обсуждена структура целлюлозы.

В сообщениях, не относящихся к вопросам изучения кинетики кристаллизации, содержалась некоторая конкретная информация, не представляющая, впрочем, принципиального интереса. Так, в докладе И. Стаффорда (Швейцария) были предприняты математические попытки описания кинетики всего процесса кристаллизации полимеров с помощью много параметрических уравнений неэкспоненциального типа, не имеющего особого физического смысла. В сообщении Д. С. Бассетта, Д. С. Бедфорду и Р. Х. Оллея (Великобритания) было прослежено влияние контролируемо вводимых боковых групп на кинетику кристаллизации и большой период образованияющихся кристаллитов полиэтилена. Изучение кинетических параметров кристаллизации *транс*-1, 4-полиизопрена явилось темой сообщения С. К. Дэвиса и О. Е. Лонга (Великобритания), а М. Коима, Х. М. Ли и Дж. Н. Мэгги (США) описали кинетику кристаллизации узких фракций, смесей и сополимеров полисилоксанов при варьировании молекулярного веса в очень широких пределах.

Несколько сообщений было посвящено изучению структуры аморфных полимеров. Так, в сообщении В. А. Ньюмана, П. Л. Магагини и В. Фрозини (Италия) было показано, что необычные термодинамические и технические свойства полип-бифенильных акрилатов и их производных могут быть связаны с существованием определенной степени длиннопериодической структурной упорядоченности в них, обнаруживаемой рентгеноструктурными методами. В работе Ю. К. Овчинникова, Г. С. Марковой и Н. Ф. Бакеева (СССР) продемонстрировано, что характер ближнего порядка в полимерах существенно зависит от наличия боковых групп, а также от молекулярного веса полимеров. Предложены новые параметры для изучения ближнего порядка.

Ряд сообщений был посвящен вопросам растворимости полимеров и взаимодействия полимер — растворитель. Так, в сообщении Р. Альберта, В. М. Малоне (США) были сделаны попытки предсказания способности полимера к растворению в различных растворителях на основании установленной связи между плотностью когезионной энергии и молекулярными характеристиками полимеров. Влияние молекулярного веса и морфологии полиметилметакрилата на его способность к растворению в различных растворителях явилось темой сообщения Р. Дж. Цереза (Великобритания). С. К. Патра (США) сообщил о характере влияния длины цепи на значения параметра взаимодействия ряда акриловых эфиров с растворителем.

Только небольшое число работ было посвящено исследованию конформационного строения макромолекул. В докладах Дж. А. Землина совместно с М. С. Биверсоном и Л. Е. Скэйлом (США), а также с Дж. М. Эндрюсом, Д. Р. Купером и Ф. Р. Джонсом (США) были обсуждены вопросы равновесной концентрации колец и конформации цепей в силиконовых маслах, и в расплавах найлона-6 и полистилентерефталата. Большой интерес представляло сообщение Р. Г. Кирсте, В. А. Краузе и Дж. Шелтена (ФРГ), в котором с помощью нового метода рассеяния нейтронов для дегидрированных образцов полиметилметакрилата были определены основные характеристики макромолекулярной цепи для полимера, находящегося в стеклообразном состоянии, причем, оказалось, что такие характеристики близки к получаемым известными методами для разбавленных растворов. М. Бишоп и Е. А. Лимардио (США) остановились на особенностях перехода спираль — клубок в биологических макромолекулах, один из концов которых закреплен на твердой поверхности, что связано с проблемой активности энзимов.

Вопросы совместимости полимеров были предметом двух сообщений. В работе П. Кратохвилы, Д. Страковой и З. Тузара (Чехословакия) дана характеристика несовместимости полимеров, основанная на методике светорассеяния разбавленных растворов. Авторы измерили концентрационную зависимость интенсивности рассеяния света разбавленных бинарных растворов ряда пар полимеров и на основании оценки некоторого введенного параметра, аналогичного второму вирיאльному коэффициенту, дали оценки совместимости компонент в различных парах. Сообщение Р. Х. Юнга и Д. Дж. Штейна (ФРГ) было посвящено исследованию совместимости полимеров в твердом состоянии; в нем даны общие термодинамические оценки в совместимости различных полимеров и подробно проанализированы возможности совмещения полимеров на примере сополимеров акрилонитрила со стиролом и полиметилметакрилатом.

В ряде работ основное внимание было уделено свойствам растворов сополимеров. В докладе Ю. Камве (Япония) были представлены результаты измерения инкремента показателей преломления тройных статистических сополимеров стирола, акрилонитрила и метилметакрилата различных молекулярных весов в ряде растворителей и определения критической точки на изотермической фазовой диаграмме в трехкомпонентной системе. Р. Кратохвил и З. Тузар (Чехословакия) показали, что при использовании селективного растворителя для полистирола можно достичь солюбилизации полибутиадиена в трехблочном сополимере названных компонент, вследствие чего могут образовываться так называемые смешанные мицеллы с очень высоким эффективным молекулярным весом.

Сообщение Дж. Ле Мейра и С. Виппера (Франция) было посвящено исследованию блок-сополимеров методом светорассеяния и показало, что при использовании некоторых исходных растворителей компоненты в блок-сополимерах образуют квазикристаллическую высокоупорядоченную решетку. Тот же метод использован в работе А. Павана (Италия) для изучения структуры терполимера  $\alpha$ -метилстирола, метилметакрилата и 4-винилиширидана, а в сообщении И. Бенедека, М. Джорджиа и С. Иона (Румыния) — для оценки молекулярных характеристик и структурной гетерогенности сополимеров N-винилкарбазола с этилметакрилатом и обсуждены вопросы чувствительности метода светорассеяния при исследовании сополимеров в разбавленных растворах.

Группа сообщений была связана с использованием метода ИК- и вибрационной спектроскопии для исследования молекулярных движений в полимерах и сополимерах. Это работы А. Азмана, Б. Борстника и Ф. Ягодика (Югославия), Х. Граубнера (ФРГ) и др. Применение метода ЯМР для исследования распределения звеньев в сополимерах метилметакрилата с винилхлоридом было описано в сообщении Дж. Гильо и К. Т. Фама (Франция), а в работе Д. Доскочиловой и Б. Шнайдера (Чехословакия) этот метод был использован для исследования влияния химического структурирования на анизотропию молекулярного движения и физической гетерогенности в гелях акрилатов и метакрилатов.

Интересны некоторые новые методики, применяемые для изучения молекулярных весов и молекулярных характеристик полимеров. Сообщение Дж. Янка и М. Колинского (Чехословакия) было посвящено применению метода гель-проникающей хроматографии для исследования структуры и свойств поливинилхлорида, полученного по методу радикальной полимеризации. Новая ускоренная методика определения молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров на микрообразцах с применением метода ускоренного турбодиметрического титрования с использованием импульсной техники, позволяющая получать значения молекулярных весов менее чем за одну минуту, была предложена в сообщении Х. Граубнера (ФРГ).

Следующий очередной Международный симпозиум по макромолекулярной химии предполагается провести в 1974 г. в Мадриде (Испания).

Г. П. Андрианова, Д. А. Топчиев