

## ХРОНИКА

УДК 006.3:541.64

## МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ИЮПАК ПО МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ХИМИИ

С 5 по 9 сентября 1983 г. в Бухаресте проходил 29-й Международный симпозиум ИЮПАК по макромолекулярной химии.

Симпозиум привлек свыше 900 участников из 44 стран мира, в том числе около 550 специалистов из Социалистической республики Румыния. От Советского Союза в симпозиуме принимала участие делегация в составе 18 человек, возглавляемая Н. М. Эмануэлем.

Было заслушано и обсуждено четыре пленарных лекции, 52 главных лекции по приглашению Оргкомитета и около 600 кратких сообщений, включая устные и стеновые доклады. Советскими учеными было прочитано пять главных лекций (Н. М. Эмануэль, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, В. А. Марихин, В. А. Пономаренко) и сделано 32 кратких сообщения.

Тематически все заседания проходили параллельно в двух секциях: «Химия полимеров» и «Структура и свойства полимеров», в рамках которых было организовано несколько самостоятельных микросимпозиумов: «Технология получения полимеров», «Переработка полимеров», «Деструкция и стабилизация полимеров», «Модификация полимеров» и «Утилизация полимеров».

Фактически все представленные на симпозиуме лекции и доклады можно разделить на две большие группы – физика макромолекул и полимерных тел (включая вопросы структуры) и химия макромолекул (включая вопросы кинетики и механизма реакций синтеза и превращения полимеров).

Вопросы физики полимеров и структуры полимерных тел. В рамках этого направления было сделано несколько очень интересных и важных докладов. Прежде всего следует отметить пленарную лекцию П. Флори (США) «Конформации макромолекул в конденсированных фазах». Используя данные нейтронографического анализа в больших, средних и малых углах рассеяния, а также теоретические расчеты энергетических карт конформационных структур для серий олигомеров и соответствующих димеризованных аналогов, автор показал, что среднеквадратичное расстояние между концами цепей практически одинаково для макромолекул конкретного полимера (ПЭ, ПП, ПИБ, ПС, ПВХ, ПММА, поликарбоната, полидиметилсилоксана) в растворе, расплаве и в блоке. Приведенные данные довольно убедительно свидетельствуют в пользу того, что конформации цепей аморфных полимеров имеют неупорядоченный характер. Одновременно велика степень перекрывания сфер отдельных макромолекул. Молекулярные размеры цепей в кристалле и в расплаве также практически одинаковы, откуда Флори делает вывод, что регулярное складывание цепей в ламелях кристаллитов в общем не так уж и часто встречается, поскольку одна и та же цепочка, как правило, не возвращается в ту же ламель, выйдя из нее однажды. Плавление кристаллического полимера – это локальное плавление.

Дополнительные возможности нейтронографии в применении к анализу структуры полимеров были продемонстрированы А. Бенуа (Франция) в его пленарной лекции. Автор разработал теорию анализа спектров рассеяния нейtronов от бинарных и тройных систем полимер – растворитель и применил ее к экспериментальному исследованию структуры блок-сополимеров и лиотропных жидкких кристаллов полимеров.

Большое место в программе симпозиума заняли вопросы структуры и свойств блок-сополимеров. Подробный анализ поведения таких систем в растворе был дан в пленарной лекции, прочитанной от имени Е. Чашеску (CPP), а перспективы практического использования структурных особенностей блок-сополимеров проанализированы в блестящей лекции Ж. Риса (Франция). Последним докладчиком показаны широкие возможности применения ди- и триблок-сополимеров для получения латексов с поверхностными функциональными группами, водорастворимых полимеров для гидрофилизации пленок и волокон, а также в качестве поверхностно-активных веществ с целью регулирования свойств полимерных эмульсий. Эти достижения уже используются в текстильной и пищевой промышленности, в производстве бумаги. Наибольший интерес в лекции представляли результаты изучения морфологии ударопрочных полимер-полимерных композиций (дисперсионной фазой в которых являются частицы блок-сополимеров), а также влияния добавок блок-со-

полимеров на совместимость, а следовательно, и на свойства полимерных композиций.

В докладе В. Мак-Найта (США) был дан обзор последних достижений в области исследования структуры иономеров методами электронной микроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов, рентгеновской дифракции, Мессбауэровской спектроскопии. Используя новейшие данные, Мак-Найт провел критический анализ известных теоретических моделей структуры иономеров и обсудил ряд новых, полученных в его лаборатории результатов исследования динамических, механических, диэлектрических и теплофизических свойств таких полимеров. Докладчик подчеркнул, что существование прочных ионных связей приводит к весьма специфической гетерофацальной структуре матрицы иономера. В результате некоторые закономерности макроскопического поведения разных по химическому строению иономеров оказываются качественно аналогичными и слабо зависят от физического состояния (аморфно-кристаллическое, стеклообразное, каучукоподобное) исходного неионизированного полимера.

У. Штокмайер (США) в лекции «Достижения в динамике цепных молекул» подробно рассмотрел различные аспекты динамики макромолекул в растворах, обсудил известные динамические модели. Особое внимание Штокмайер уделил проверке предположения о возможности реализации «жесткой динамической модели», соответствующей спиральной конформации макроцепей. В пользу этой модели, по мнению докладчика, свидетельствуют полученные им данные по эксимерной люминесценции растворов ряда модельных полимеров. В связи с этим проведен критический анализ возможностей других методов изучения динамических свойств макромолекул — ЭПР, ЯМР, диэлектрического, поляризованной люминесценции, нейтронного рассеяния.

Возможности метода поляризованной люминесценции для изучения структуры полимеров с мезогенными группами, а также для исследования процессов образования сетчатых полимеров и их молекулярной структуры были рассмотрены в двух сообщениях Е. В. Ануфриевой и др. (СССР).

Значительные успехи в изучении молекулярной структуры полимеров достигнуты в последние годы благодаря использованию ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии. С интересным докладом о применении установки «магического угла», позволяющей получать высокое разрешение ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектров твердых полимеров в широком интервале температур, выступил Г. Кантов (ФРГ). Продемонстрированы возможности метода для исследования конформационных превращений при механическом воздействии на полимеры, для изучения микро- и макроконформаций, конформационного состава блок-сополимеров.

Применению ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии посвящено большое число кратких и стендовых докладов. В работе Г. Пижора (Великобритания) на основе данных, полученных при исследовании соединений, моделирующих структуру феноло-формальдегидных смол, предложены спектральные критерии, позволяющие определять позиции метильных групп и метиленовых мостиков в новолаках и резолах. П. Локатelli и др. (Италия) исследовали строение концевых групп в поли- $\alpha$ -олефинах. Методика определения концентрации концевых метильных групп в полизифирах предложена Г. Вилстедом (Дания). А. Сегре (Италия) изучила микроструктуру сополимеров окиси этилена с октадецилоксираном — аналогов гребнеобразных полимеров.

Метод ЯМР широких линий использовали для определения содержания олигомеров, разветвлений и соотношения аморфной и кристаллической фаз в ПЭ высокой, средней и низкой плотности (Д. Галех, (СРР)), а также для изучения процесса микрофазового разделения в полиуретановых эластомерах (В. Нардвиски, (ПНР)).

Продолжают широко применять методы малоуглового и большеуглового рентгеновского рассеяния, причем осуществляется совершенствование как техники эксперимента, так и методов обработки экспериментальных данных. Р. Коуяма (Япония) методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучал конформации макромолекул в растворах полиэлектролитов. Ф. Анигхофер и Б. Гронски (ФРГ) применили его в сочетании с электронной микроскопией для определения толщины неупорядоченных слоев в блок-сополимере изопрена и стирола. Полученные структурные данные использованы для объяснения особенностей динамических механических свойств таких материалов. В сообщении В. Попова и др. (СРР) описана программа компьютерной обработки рентгенодифракционных данных для частично кристаллических полимеров (найлон-6, ПЭТФ, целлюлоза). А. Пенингс (Нидерланды) доложил результаты исследования  $\alpha$ - $\beta$ -кристаллографического фазового перехода в поли-L-лактиде, вызванного механическим напряжением. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния в работе М. Дезире (Бельгия) показано, что неупорядоченные области в ламелях найлона-11 содержат большое число регулярных складок. Последнее плохо согласуется с предложенной Флори структурной моделью «распределительного щита». Ф. Фесквит с сотр. (Франция) использовал данные малоуглового рентгеновского рассеяния для установления взаимосвязи между макромолекулярной структурой иономеров и их механическими свойствами. Изменения структуры кристаллических и аморфных областей в микрофибриллах ориентированного ПЭТФ при механическом и тепловом воздействии исследованы в работе Г. Хирхсе и др. (ФРГ).

Значительное внимание продолжают уделять изучению теплофизических свойств полимеров. Большой интерес представляет доклад М. Тодоки (Япония),

в котором обсуждаются вопросы корректного определения температур плавления ориентированных полимеров, в частности нейлона-6 и нейлона-6,6, ПП, ПЭТФ. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии использован В. Добреску (СРР) для изучения смесей ПЭ высокой плотности с ПП и сополимерами этилена с пропиленом. Представляет интерес сообщение М. Крышевски (ПНР), которым разработана новая сканирующая методика определения теплопроводности полимеров, позволяющая проводить измерения на тонких полимерных образцах.

По сравнению с предыдущим аналогичным симпозиумом крайне незначительным оказалось количество работ, выполненных с применением метода ИК-фурье-спектроскопии. Здесь следует отметить сообщение Г. Сислера (ФРГ), в котором продемонстрированы достижения разработанной автором реооптической методики исследования конформационных переходов в полимерах. Новые данные о молекулярной структуре эпоксиаминных сеток, полученные методом ИК-фурье-спектроскопии, содержались в работе Л. В. Владимира и Э. Ф. Олейника (СССР).

Вопросы теории высокомодульности и структуры пространственных сеток по-прежнему привлекают внимание исследователей. В докладе Г. Хейриша, Е. Штубе и Г. Хеллена (ГДР) нашли дальнейшее развитие работы по статистической теории образования полимерных сеток, учитывающей топологические ограничения и позволяющей описать поведение полимерных сеток как при предельных, так и при малых деформациях. Дж. Марк (США) в своем сообщении остановился на особенностях эластичности бимодальных полимерных сеток, содержащих короткие и длинные цепочки полидиметилсилоксана, взятые в разных соотношениях. Предложенная молекулярная теория, описывающая аномально высокий модуль исследованных сеток. С. Б. Петрова и Л. С. Присс (СССР) представили оригинальные экспериментальные данные о структуре и упругих свойствах пространственных сеток, образующихся при различных степенях растяжения исходного каучука в процессе его радиационного сшивания. Авторы подробно проанализировали также особенности топологии сетчатых полимеров, полученных в присутствии разбавителя, и ее влияния на упругие константы резин.

Тематически к серии работ по полимерным сеткам примыкает сообщение Ш. Ахарни (США), в котором на основе анализа 62 полимеров, различающихся по химической природе и размерам боковых групп, предложены эмпирические уравнения для расчета числа зацеплений в полимере.

Значительное число работ посвящено изучению образцов, полученных при использовании необычных способов приготовления, таких как экструзия под высоким давлением, формование из растворов при наличии механических сдвиговых полей. Р. Обертюр с сотр. (Франция) при использовании метода малоуглового рассеяния нейтронов впервые экспериментально показал (в соответствии с теоретическими расчетами), что в текущих растворах ПС при наличии сдвиговых полей происходят конформационные изменения, приводящие к расправлению статистического клубка.

Блестящая лекция о новом методе исследования конформации макромолекул в растворе в потоке жидкости была прочитана А. Келлером (Великобритания). При вытягивании макромолекул в градиенте потока в растворе и измерения их релаксационных свойств удается прямо получить информацию о ММ, ММР, размерах клубка, о гибкости цепей и о наличии или отсутствии ассоциатов в растворе. Установление обратной связи влияния асимметрии вытянутой цепи на гидродинамику, массообмен и транспорт, процессы гелеобразования и формирования жидкокристаллической фазы становится также возможным. Автором была показана схема оригинальной экспериментальной установки для изучения этих влияний.

В лекции Дж. Фурукавы (Япония), посвященной теории вязкоупругости полимеров, последовательно рассмотрены вопросы вязкого течения, релаксации напряжений, упругости и пластичности полимеров в широком интервале температур. Проанализированы различные варианты взаимодействия макромолекул с учетом структуры цепи, условий образования и закономерностей распада ассоциатов. Несомненный интерес представляет предложенный автором новый вариант подхода к установлению взаимосвязи между микро- и макрореологическими характеристиками. Сделана успешная попытка связать локальную вязкость в микрообъемах со структурно-реологическими свойствами полимеров: эффективной вязкостью, модулем упругости, предельным напряжением сдвига и характером релаксационных процессов. Для подтверждения справедливости своей теории Фурукава ссылается, в частности, на работы советских ученых.

И. Майнер (Швейцария) прочел лекцию о методах исследования структурно-реологических свойств расплавов и растворов полимеров. Докладчик подчеркнул необходимость применения реологических приборов для анализа процессов переработки полимеров. Наиболее интересная часть доклада Майнера была посвящена ротационной вискозиметрии. Здесь в первую очередь следует отметить данные, полученные на вискозиметре типа конус – плоскость. Вискозиметр позволяет в широком диапазоне изменять скорость сдвигового деформирования, определять нормальные напряжения наряду с касательными и (что особенно интересно) наблюдать визуально процесс течения исследуемого расплава (раствора) полимеров, находящегося между поверхностями конуса и плоскости. Наглядно продемонстрировано интересное явление отрыва исследуемой системы от измерительных поверхностей в зоне высоких скоростей деформации (на периферийной части). Это явление имеет достаточно общий характер, наблюдается в многочисленных процессах, свя-

занных с переработкой расплавов полимеров, и в ряде случаев существенно осложняет эти процессы, в частности ограничивает их скорости. В лекции приведены также данные о ряде новых вискозиметров, разработанных под руководством Майснера, в том числе о биаксиальном вискозиметре и вискозиметре для изучения экструзии.

Некоторые вопросы математической обработки реологических данных были проанализированы в докладе К. Уолтерса (Великобритания). Дж. Фергюсон (Великобритания) посвятил свой доклад установлению взаимосвязи между химической природой и растяжимостью растворов и расплавов полимеров при их течении.

Вопросы реологии смесей полиолефинов были рассмотрены в лекции В. Добреску (СРР).

В ряду кратких и стендовых сообщений следует отметить сильно прогрессирующую в последние годы работы болгарских ученых, в частности Я. Иванова и М. Тулецкова. Работа Иванова посвящена изучению влияния природы, дисперсности и концентрации наполнителя на реологические свойства наполненных полимерных композитов. Работа имеет как практический, так и теоретический интерес. С помощью реологических методов автору удалось определить зону влияния поверхности наполнителя на полимерную матрицу и на этой основе рассчитать критическое значение концентрации наполнителя, при повышении которой резко возрастают реологические сопротивления деформированию наполненных полимерных систем. В работах Тулецкова и др. исследована специфика деформирования газонаполненных полимеров в процессах экструзионного формования.

Рассматривая представленные на симпозиуме работы в области реологии, можно заключить, что в последние годы благодаря использованию средств автоматизации и компьютерной обработки эксперимента существенно возросла точность измерения реологических характеристик. Отличительной особенностью современных реологических приборов является их целевая направленность на анализ конкретной технологической операции.

В. А. Марихин (СССР) доложил результаты своих последних работ по изучению взаимосвязи структурных и механических аспектов разрушения полимерных тел.

Большая группа работ была посвящена проблемам формования, а также исследования структуры и свойств практически важных полимерных материалов: прочных ориентированных волокон, пленочных нитей, полимерных смесей, в том числе из различных кристаллизующихся полимеров, полимерных композитов с дисперсными наполнителями.

Вопросы оптимизации процессов ориентационной вытяжки ПЭ, ПП, ПЭТФ и других полимеров рассмотрены в сообщениях румынских ученых — А. Турку с сотр., В. Добреску с сотр.

Среди наиболее важных работ по полимерным смесям и композитам следует выделить сообщение М. Рэтча и Х. Келена (ГДР) «Термодинамика полимерных смесей и композитов», в котором сформулирован новый подход к термодинамическому описанию таких систем, позволяющий рассматривать смеси, состоящие из компонентов с малоотличающимися свойствами.

Большой интерес вызвал доклад, представленный от имени коллектива авторов под руководством Н. С. Ениколова (СССР) «Высокопроводящие полимерные композиты на основе графита и полипропилена». Не вызывают сомнений широкие перспективы и практическая значимость разработанной методики получения таких систем при помощи полимеризационного наполнения с предварительной фиксацией катализатора на поверхности носителя.

Китайские ученые Ли Гуанг-Лианг и Хи Чангхуа сообщили об исследованиях структуры и релаксационных свойств композитов с порошкообразными и волокнистыми наполнителями. Оба докладчика когда-то учились и работали в нашей стране.

Изучению роли границы раздела в формировании структуры и свойствах наполненных композиций посвящены сообщения И. Ружника с сотр. (ВНР), А. Э. Крейтуса с сотр. (СССР), М. Пегораро с сотр. (Италия). В работе Крейтуса получены оригинальные результаты по изменению плотности и кристалличности полимерной фазы под влиянием специально синтезированных наполнителей с различной удельной поверхностью.

В докладе А. А. Бунята-заде с сотр. (СССР) приведены интересные новые данные о влиянии распределения и длины привитых цепей в ряде сополимеров полиолефин — акрилонитрил на морфологию и некоторые макроскопические свойства таких систем.

Новая область физики полимеров — структура и свойства термотропных жидкокристаллических полимеров в связи с электрооптикой и магнитооптикой этих систем — явилась предметом лекции Н. А. Платэ (СССР). Доклад был встречен с большим интересом и вызвал оживленную дискуссию. Следует вообще отметить, что химия и физика полимерных жидкокристаллических систем сегодня — бурно развивающееся направление, и в нескольких других лекциях (А. Бенуа (Франция), Г. Рингсдорф (ФРГ)) эти вопросы также получили отражение. Особый интерес представляет создание различных технических устройств для светофильтров, записи и хранения информации, а также использование жидкокристаллического состояния для повышения механических свойств пленок и волокон.

Жидкокристаллические полимеры были представлены также краткими сообщениями школы Рингсдорфа. В частности, исследованы сополимеры, содержащие

мезогенные и ковалентно присоединенные группы, являющиеся производными антрахинона. Показано, что ковалентное присоединение к полимерной цепи молекул красителя препятствует их температурной разориентации. Другая работа Рингдорфа посвящена изучению динамических свойств жидкокристаллических полимеров. Жидкокристаллический порядок в производных целлюлозы обсуждается в работе П. Навара и Дж. Одэна (Франция).

Большое место в тематике симпозиума занимали вопросы электропроводности полимерных систем — создания и изучения свойств электропроводящих полимеров. Здесь надо отметить лекции Дж. Чена (США), М. Крышевского (ПНР) и Г. Вегнера (ФРГ).

Доклад Чена представлял собой попытку объяснить природу высокой проводимости полиацетиленов, допированных различными добавками. Автор рассматривает солитоны как носители тока в этих системах, что доказывается результатами термо-ЭДС, морфологии полиацетиленов и данными ЭПР-спектроскопии. Эта лекция убедительно показала чрезвычайную актуальность работ в новой области электропроводящих полимеров, которые привели к созданию органических синтетических материалов с электропроводностью до  $10^4$  Ом/см, характерной для хорошего проводника.

Особенности полимеризации диацетиленовых производных в кристаллическом состоянии с целью получения сопряженных цепей рассматривались в докладе Вегнера (был представлен в основном уже опубликованный материал), а вопросы структуры и электрических свойств полимеров с аморфными и кристаллическими допиращими добавками — в лекции Крышевского.

Заслуживает внимания доклад П. Кэрока (США), посвященный поиску условий, обеспечивающих переработку полиацетиленов. Для этой цели предложено использовать его смеси с эластомерами. В работе обсуждается также возможность получения селективно проводящих материалов, что достигается аморфизацией полиацетиlena с помощью локального нагревания, например в лазерном пучке.

Большой интерес представляет также работа коллектива итальянских физико-химиков под руководством Ф. Чардели, который выступил с лекцией «Фотохимические конформационные превращения в хиральных полимерах с фотохромными группами в боковых цепях». Автор показал, как стереохимия строения акриловых и виниловых полимеров, а также производных N-карбоксиангидридов, содержащих спиронированые или другие фоточувствительные циклические группировки, влияет на вторичную структуру цепей, образование  $\alpha$ -спирали или  $\beta$ -структуры под влиянием облучения ультрафиолетовым или видимым светом. Эти работы представляют собой важный шаг в области фотохромных полимерных систем.

Существенное внимание на симпозиуме было уделено вопросам биохимии, биотехнологии и медицины в связи со все увеличивающейся ролью синтетических полимеров в развитии этих областей и открывающимися при этом принципиально новыми возможностями и горизонтами. Здесь в первую очередь следует отметить лекцию В. А. Кабанова (СССР) о новом классе полимерных веществ — нестехиометрических комплексах полизелектролитов — и о том, как синтетические полизелектролиты, давая комплексы с некоторыми природными белками, могут работать в живом организме как стимуляторы иммунного ответа организма на антигены. Потому это путь к новому поколению эффективных вакцин и сывороток.

Г. Рингдорф (ФРГ) прочитал весьма интересную лекцию о моделировании липосом с помощью синтетических полимеров гребнеобразного строения, содержащих заряженные группы. Такие модели напоминают природные липосомы. Они способны образовывать смешанные структуры с природными бислипидными слоями мембран клеток. Помещенный в них фермент сохраняет свою активность, а фоточувствительный рецептор (например, родопсин), внедренный внутрь модели липосомы, работает как и в случае природной липосомы. Возможности варьирования структуры и свойств таких синтетических моделей практически неисчерпаемы. Поэтому, хотя эта область находится в самом начале своего развития, уже сейчас можно утверждать, что определен перспективный путь для создания «депо» лекарственных средств направленного действия.

Популярную лекцию об иммобилизованных на синтетических полимерах ферментах и о значениях этой области для биотехнологии прочитал Э. Качальский (Израиль). Из кратких сообщений по этой тематике можно отметить работу М. Георгиевой и др. (НРБ), посвященную исследованию антиканцерогенной активности и селективности действия лекарственных препаратов, получаемых путем энзиматического расщепления синтетических полимеров с пептидными связями.

Я. Калал (ЧССР) представил подробный доклад о результатах исследования свойств и перспективах применения в медицине двух известных полимеров метакрилового ряда — поли-2-гидроксиэтилметакрилата и полиэпоксиметакрилата. В работе Н. Федоровой и др. (ВНР) «Полимерные клеи для хирургии» сообщается о результатах исследований по применению различных производных ПВС в качестве klees медицинского назначения. Большой интерес вызвало сообщение С. Гоголевского с соавт. (Нидерланды) о применении в медицине пористых биоактивных материалов на основе полилактидов. Хорошая биосовместимость, способность к биодеструкции, нетоксичность и возможность получать материалы с пористостью от 5 до 300 мкм кристаллизацией полилактидов в присутствии низкомолекулярных веществ, например цитрата или гартрата натрия,  $\alpha$ -оксибензойной кислоты, позволяют считать эти материалы перспективными для имплантации.

**Вопросы химических превращений полимеров, катализа и синтеза полимеров.** Эта область была представлена несколькими блестящими лекциями и одновременно рядом малоинтересных докладов. Ж. Сметс (Бельгия), развивая традиции бельгийской полимерной школы, подвел итоги работ по фотохимическим превращениям полимеров. Особое внимание в докладе было уделено сетчатым полимерам на основе винилбензохинона, образующимся при облучении на воздухе. Такие полимеры имеют важное практическое значение для полиграфии, цветного репродуцирования и фотографии.

Экспериментальному исследованию механизма действия высокоеффективной системы (производные ксантона — производные амина), инициирующей УФ-сшивание олигомеров с винильными группами, посвятил доклад Б. Рэнби (Швеция).

В лекции А. Ледвита (Великобритания) кроме системы ксантон — амин рассмотрены инициирующие композиции из производных флуоренона и аминов. Последние интенсивно поглощают свет в области 350 нм и могут быть использованы для сшивания олигомерных композиций светом в более длинноволновой области спектра.

Большой интерес аудитории вызвала лекция Н. М. Эмануэля (СССР), в которой были впервые в мировой практике обобщены результаты по термоокислительному старению большой группы полимерных материалов и сделана успешная попытка классифицировать эти явления с единых позиций кинетики процессов и механизмов деструкции и стабилизации полимеров.

В лекции О. Вогла (США) дан обзор известных приемов функционализации полимеров — введение в цепь групп, играющих роль модификаторов, стабилизаторов, инициаторов и т. п.

А. Дженкинс (Великобритания) представил подробный и объективный обзор опубликованных данных по методам синтеза блок-сополимеров с регулируемой длиной блоков.

Весьма интересный большой доклад был прочитан К. Бемфордом (Великобритания) на тему о функционализации и привитой полимеризации на полизэфируретанах. Занявшись проблемой полимеров для медицины, Бемфорд разработал ряд эффективных приемов модификации полиуретанов как в растворе, так и в гетерогенных условиях. Любопытным является возможность прививки биоактивных веществ, если они содержат в составе своей молекулы полимеризующиеся кратные связи. Особенно перспективна в этом смысле гидрофилизация полиуретанов для повышения гемосовместимости этих материалов, предназначенных для контакта с кровью и тканями живого организма. Прививка основывается на реакции образования свободного радикала у атома азота основной цепи полимера при взаимодействии N-бромированных или N-хлорированных производных полизэфируретанов с производными переходных металлов и последующей привитой полимеризации гидрофильного мономера.

Лекция Р. Шульца (ФРГ) была посвящена химическим превращениям полiamидов, содержащих длинноцепочечные разветвления у атома азота в основной цепи. Эти полимеры, а также некоторые сходные с ними по строению полиуретаны, образуют мезофазы, меняющие свою окраску при укрупнении молекул, а также обратимо изменяющие цвет при фазовых переходах.

Доклад Ч. Овербергера (США) касался традиционной для него темы создания моделей нуклеотидов — синтетических гидрофильных полимеров и сополимеров на основе поливинилимидазола и производных полиэтиленимина, содержащих в боковых группах аминокислотные фрагменты и пурино-пиридиновые основания. Автор работает в этой области уже свыше 15 лет и его лекция убедительно показала, какие сложные и тонкие эффекты существуют как в самом органическом синтезе таких моделей, так и в полимеризации и в конформационном поведении систем. Тем не менее прогресс в этой области очевиден: модели нуклеиновых кислот уже созданы и они проявляют определенную биологическую активность.

Исследование кинетики и механизма взаимодействия эпокси- и карбоксилсодержащих соединений, а также использованию этой реакции для химической модификации полимеров и получения блок-сополиконденсатов посвятил свой доклад А. Маршаль (Франция).

В докладе З. М. Раева (СССР) представлены результаты изучения роли кетоенольной тautомерии в механизме образования чередующихся сополимеров малинового ангидрида с производными циклогексилвинилкетона при их радикальной сополимеризации. О новом методе инициирования полимеризации акриловых мономеров с использованием системы силиконолят — нуклеофильные агенты ( $\text{HF}_2$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ) сообщено в работах О. Уэбстера (США). Исследование особенностей фотополимеризации ряда виниловых мономеров в присутствии кремний- и германийсодержащих перекисей было посвящено сообщение Б. Б. Троицкого и соавт. (СССР).

В лекции Р. Райниша (ГДР) рассмотрена физико-химическая модель поликонденсации в расплаве (получение ПЭТФ), на основе которой дан анализ этого процесса и найдены основные факторы, позволяющие его интенсифицировать. Приведена также модель эмульсионной полимеризации и даны рекомендации по совершенствованию этого промышленного процесса.

М. Швард (США) в большом обзорном докладе обобщил современные представления о роли передачи электрона в полимеризационных процессах.

Катионная полимеризация ангидросахаров являлась темой лекции В. А. Пономаренко (СССР), вызвавшей интерес аудитории.

В докладе Дж. Кеннеди (США) обсуждены результаты его работ по привитой полимеризации на полидиенах, полиолефинах и ПВХ при использовании в качестве катализитических систем производных классических ионных катализаторов типа  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ . Новых идей в этой лекции не высказывалось.

Важный аспект эмульсионной полимеризации — локализация элементарных актов процесса в заданных зонах реакционной системы как способ управления кинетикой реакции и свойствами образующегося полимера — был подробно рассмотрен в сообщении, представленном С. С. Иванчевым и соавт. (СССР).

Лекция П. Пино (Швейцария) «Прогресс в области катализаторов Циглера — Натта» в значительной степени повторяет его доклад на ту же тему в 1980 г. в связи с 25-летием со дня открытия катализаторов Циглера — Натта. Здесь, в Бухаресте, им значительно расширена часть, посвященная высокоактивным  $\text{Ti}-\text{Mg}$ -катализаторам. Рассматривая альтернативные механизмы роста цепи — «цик-введение» и «карбеновый», Пино отдает предпочтение первому. Основными задачами исследователей в области полимеризации на катализитических системах Циглера — Натта он считает детальное изучение природы активных центров, контроль за гранулометрическим составом и ММР полимеров.

Полимеризация циклоолефинов с раскрытием цикла явилась темой лекций и серии кратких сообщений М. Димоние (CPP). Докладчиком представлены новые данные о природе процессов раскрытия цикла, протекающих под влиянием комплексов вольфрама. В частности, приведены результаты, свидетельствующие об образовании активных центров на основе соединений  $\text{W}^{+3}$ , а также об определяющей роли доноров протона в активации такой системы. Аналогичный вывод об увеличении лабильности связи переходный металл — углерод в присутствии протонодоноров содержится в работе советских исследователей (докладчик Э. А. Фушман).

В целом работы, посвященные координационной полимеризации, были представлены на симпозиуме относительно слабо.

Лекция З. Едлинского (ПНР) содержала обзор последних достижений в области синтеза мономеров из продуктов углехимии и получения на их основе различных термостойких полимеров: полиимидов, полихинокалинов, полибензимидазолов, полифенилтриазинов и ряда других соединений. Приведены сравнительные характеристики пленок и волокон, сформированных из этих полимеров.

Вопросы синтеза и применения новых полимеров освещены в нескольких наиболее интересных работах. Р. Волчану и др. (CPP) сообщили о разработке огнестойких систем на основе циклофосфазенов. Огнестойким полисульфонатам посвящена работа З. Бржовски с соавт. (ПНР). В сообщении Е. Журковой и др. (ЧССР) представлены интересные данные о синтезе и свойствах новых сopolимеров метил-1,2,2-трифторакрилата с олефинами и *n*-алкилвиниловыми эфирами. Указанные сopolимеры обладают термостойкостью выше 300°. Важные результаты разработки нового способа модификации полициромеллитимидов  $N,N'$ -бис-малеимидами различной химической структуры приведены в сообщении А. И. Воложина с соавт. (СССР). Модификация позволяет получать материалы с весьма ценными свойствами — при сохранении высокой термостабильности, свойственной полиимидам, значительно повышаются механические характеристики полимерных пленок. Д. К. Дас-Гупта и К. Доти (Великобритания) представили данные исследования по синтезу полимеров на основе винилиденфторида, обладающих пьезоэлектрическими свойствами. В работе Е. Негу и др. (CPP) описано получение эмитретных пленок на основе фторированных сopolимеров этилена с пропиленом и ПЭТФ. Очень хорошее впечатление производят работы Д. Ворле и др. (ФРГ), в которых приведены результаты сложных синтезов полимерных  $\text{N}_2\text{O}_2$ -хелатов и цианинов. Эти полимеры способны к обратимому связыванию кислорода и используются для селективного окисления. О сравнительно новом перспективном мономере — левоглюкозане, выделяемом из растительного сырья, а также о методах получения и свойствах олигомеров и полимеров на его основе сообщили В. П. Карливан с соавт. (СССР). Г. Хелинг (ФРГ) изложил результаты работы по применению латексов в качестве носителей низкомолекулярных соединений ионогенной и неионогенной природы и использованию таких композиций в технологии производства фотоматериалов.

В лекции И. Хайдука (ФРГ) «Взгляд химика-неорганика на полимерную химию» были подчеркнуты трудности, возникающие при переходе от цепи, состоящей из атомов углерода, к цепям из атомов других элементов, и рассмотрены условия получения неорганических полимеров.

Впервые в рамках симпозиума «МАКРО» ИЮПАК был специально организован микросимпозиум «Утилизация полимеров», на котором представлено 44 доклада из 13 стран. Этот факт несомненно отражает возросший интерес промышленности и общества к вторичной переработке полимеров.

В опубликованном сборнике материалов симпозиума содержатся тезисы всех кратких и стеновых сообщений. Материалы пленарных и главных лекций опубликованы в 1984 г. в журнале «Pure and Applied Chemistry».

Очередной политематический Международный симпозиум ИЮПАК по макромолекулярной химии предполагается провести в Гааге (Нидерланды) в августе 1985 г.

Платэ Н. А., Владимиров Л. В.,  
Марихин В. А., Урьев Н. Б.