

УДК 541(127 + 64)

ДИФФУЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ  
МАКРОМОЛЕКУЛАМИ*С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопян*

В последнее время был экспериментально обнаружен диффузионный контроль реакции обрыва в радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА), *n*-бутилакрилата и ряда других мономеров в среде с вязкостью от  $10^{-1}$  до  $10^2$  *спуаз* [1].

Ряд работ посвящен теоретическому изучению этого явления [2]. Во всех этих работах предполагали, что время релаксации активных центров в статистических клубках заметно больше времени акта химической реакции\*. В настоящей работе рассмотрен диффузионный контроль химических реакций макромолекул в разбавленных растворах в случае, когда время релаксации много меньше времени акта реакции.

Процесс химической реакции состоит из трех последовательных стадий: сближение клубков макромолекул, сближение активных центров на расстояние, необходимое для реакции, и акт реакции.

Согласно принятому нами предположению о соотношении времен релаксации и акта реакции сближение активных центров осуществляется за счет перекрывания двух статистических клубков. Вероятность реакции определяется расстоянием между центрами клубков и пропорциональна плотности вероятности того, что оба активных центра находятся одновременно в достаточно малом элементе объема  $dV$  (в дальнейшем эту величину называем интегралом перекрывания).

Расчет предложенной модели заключается в подсчете концентрации клубков, находящихся на расстоянии  $r$  от произвольно выбранного клубка.

Вероятность реакции данного клубка с любым из находящихся на расстоянии  $r$ , пропорциональна истинной константе скорости реакции, интегралу перекрывания и концентрации клубков на расстоянии  $r$ . Полная вероятность реакций для выбранной макромолекулы определяется суммированием вероятностей по всем расстояниям  $r$ . Из эксперимента получается средняя эффективная константа скорости и средняя концентрация во всем макроскопическом объеме. Последнее позволяет связать эффективную константу скорости реакции с истинной константой скорости, диффузионными и термодинамическими свойствами макромолекул.

Для проведения расчета выберем произвольный клубок с коэффициентом полимеризации  $j$ . Концентрацию клубков с коэффициентом полимеризации  $i$ , находящихся на расстоянии  $r$  от выбранного, обозначим  $\rho_{ji}(r, t)$ .

Дифференциальное уравнение, описывающее изменение концентрации макромолекул  $i$  во времени в элементе объема  $dV$  на расстоянии  $r$  от центра клубка  $j$  имеет вид:

$$\frac{\partial \rho_{ji}}{\partial t} = \operatorname{div} D_r (\nabla \rho_{ji} + \rho_{ji} \nabla U_r / kT) - k I_r \rho_{ji}, \quad (1)$$

\* Среднее время акта реакции определяется как  $1/k[m]$ , где  $k$  — истинная константа скорости реакции,  $[m]$  — концентрация макромолекул.

где  $D_r$  — коэффициент взаимной диффузии макромолекул  $j$  и  $i$ ;  $k$  — истинная константа скорости реакции;  $U_r$  — свободная энергия взаимодействия макромолекул  $j$  и  $i$ , которая в дальнейшем выбирается по Флори [3];  $I_r$  — интеграл перекрывания функций распределения активных центров в клубках  $j$  и  $i$ .

Физический смысл интеграла перекрывания есть отнесенная на единицу объема вероятность того, что оба активных центра находятся в одном и том же элементе объема  $dV$  при расстоянии  $r$  между центрами клубков.

В стационарном случае из (1) получим:

$$\operatorname{div} D_r (\nabla \rho_{ji} + \rho_{ji} \nabla U_r / kT) - k I_r \rho_{ji} = 0 \quad (2)$$

Полная вероятность того, что выбранная макромолекула  $j$  прореагирует с макромолекулой  $i$ , определяется суммированием по объему и равна:

$$W = \int_V k \rho_{ji} I_r dV = k_{\text{эфф}} \bar{\rho}_i, \quad (3)$$

где  $k_{\text{эфф}}$  — эффективная константа скорости реакции,  $\bar{\rho}_i$  — средняя концентрация макромолекул  $i$  во всем макроскопическом объеме. Отсюда следующая связь между истинной и эффективной константами:

$$f = \frac{k_{\text{эфф}}}{k} = \frac{\int_V \rho_{ji} I_r dV'}{\bar{\rho}_i} \quad (4)$$

Вычислим интеграл перекрывания функций распределения активных центров в статистических клубках  $j$  и  $i$ , находящихся на расстоянии  $r$ , причем клубки макромолекул считаем гауссовыми [3]:

$$I_r = \left( \frac{\beta_j \beta_i}{\pi^{1/2} \sqrt{\beta_j^2 + \beta_i^2}} \right)^3 \exp \left( - \frac{\beta_j^2 \beta_i^2}{\beta_j^2 + \beta_i^2} r^2 \right), \quad (5)$$

где  $\beta_j$  и  $\beta_i$  — параметры гауссовых функций распределения активных центров в клубках  $j$  и  $i$ . В случае  $\beta_j = \beta_i$  выражение (5) совпадает с результатом Флори [3]. Введем следующее обозначение

$$\beta_0 = \frac{\beta_j \beta_i}{\sqrt{\beta_j^2 + \beta_i^2}}$$

Решить уравнение (2) аналитически в общем виде не удается, поэтому рассмотрим несколько предельных случаев.

1. Пусть система находится в  $\theta$ -точке по Флори [3]. Тогда  $U_r = 0$ . Для получения приближенного аналитического решения заменим  $I_r$  прямоугольной функцией:  $I_r = \frac{3}{4\pi R^3}$  при  $r < R$  и  $I_r = 0$  при  $r > R$ , где

$$R = \left( \frac{3\pi^{1/2}}{4} \right)^{1/3} \beta_0^{-1}$$

Аналогичное предположение примем и для коэффициента диффузии  $D_r = D_1$  ( $r < R$ ) и  $D_r = D_2$  ( $r > R$ ).

В этом приближении решение уравнения (2) дает

$$f = \frac{4\pi R D_1}{k} \cdot \frac{\sqrt{A} R \operatorname{cth} \sqrt{A} R - 1}{1 + D_1/D_2(\sqrt{A} R \operatorname{cth} \sqrt{A} R - 1)}, \quad (6)$$

$$\text{где } A = \frac{3k}{4\pi R^3 D_1}$$

В зависимости от условий уравнение (6) описывает кинетическую область, когда диффузионные затруднения отсутствуют; внешнюю диффузионную область, когда лимитирующим является сближение клубков; внутреннюю диффузионную область, связанную с диффузией клубков друг в друга и промежуточные случаи.

Из уравнения (6) следует, что  $\sqrt{A}R \ll 1$  приводит к кинетической области:

$$f = 1 - \frac{k}{20\pi RD_1} \quad (7a)$$

Условие  $\sqrt{A}R \gg 1$  и  $D_1/D_2(\sqrt{A}R \operatorname{cth} \sqrt{A}R - 1) \gg 1$  отвечает внешней диффузионной области

$$f = \frac{4\pi RD_2}{k} \quad (7b)$$

Выражение (7b) совпадает с диффузионной константой скорости Смолуховского [4].

Наконец, при  $D_1/D_2(\sqrt{A}R \operatorname{cth} \sqrt{A}R - 1) \ll 1$  играет роль диффузия клубков друг в друга:

$$f = \frac{4\pi RD_1}{k} (\sqrt{A}R \operatorname{cth} \sqrt{A}R - 1) \quad (7c)$$

2. Рассмотрим вопрос о совместном влиянии диффузии и термодинамического взаимодействия на эффективную константу скорости реакций макромолекул. Пусть  $T \neq 0$ . Тогда согласно Флори  $U_r = kT X e^{-\beta_1 r^2}$  и  $(\beta_1/\beta_0)^2 = 3$  [3]. Пусть далее  $\frac{k\beta_0}{\pi^{3/2} D_1} \gg 1$  и  $\frac{k\beta_0}{\pi^{3/2} D_2} \leq 1$ . Для этого следующая уравнение (2) решено методом Вентцеля — Бриллюэна — Крамерса. Оставляя в стороне несложные выкладки, напишем конечный результат:

$$f = \frac{4\pi D_2}{k\beta_0} \left\{ \frac{a}{1 + \frac{D_2}{D_1 a} \cdot \frac{1}{3Xae^{-3a^2} + \sqrt{\frac{k\beta_0}{\pi^{3/2} D_1}} q(a)}} + \right. \\ \left. + 6a^3 X e^{-3a^2} \left( 1 - \frac{1}{1 + \frac{D_2}{D_1 a} \cdot \frac{1}{3Xae^{-3a^2} + \sqrt{\frac{k\beta_0}{\pi^{3/2} D_1}} q(a)}} \right) \right\}, \quad (8)$$

где  $a = R\beta_0$ ;  $q = \sqrt{e^{-a^2} + 9X \frac{\pi^{3/2} D_1}{k\beta_0} [a^2(Xe^{-3a^2} - 2) + 1]}$

Для  $\theta$ -точки уравнение (8) значительно упрощается. Подставляя  $X = 0$ , получим:

$$f = \frac{4\pi D_2}{k\beta_0} \cdot \frac{a}{1 + \frac{D_2}{D_1 a} \sqrt{\frac{\pi^{3/2} D_1}{k\beta_0} e^{a^2/2}}} \quad (9)$$

3. Чисто термодинамический эффект. Предположим, что истинная константа скорости мала, так что  $k\beta_0/\pi^{3/2} D_1 \ll 1$  и  $k\beta_0/\pi^{3/2} D_2 \ll 1$ , т. е. подвижность молекул не вносит вклада в скорость реакции. При этом устанавливается стационарное распределение  $\rho_{ij} = \rho_i(\infty) e^{-U_{ij}/kT}$  и согласно (4)

имеем:

$$f = \int_0^{\infty} e^{-U_r/kT} (\beta_0/\pi^{1/2})^3 e^{-\beta_0^2 r^2} 4\pi r^2 dr \quad (10)$$

Разложение  $e^{-U_r/kT}$  в ряд и интегрирование дает

$$f = 1 - \frac{X}{4^{3/2}} + \frac{X^2}{2!7^{3/2}} - \frac{X^3}{3!10^{3/2}} + \frac{X^4}{4!13^{3/2}} - \frac{X^5}{5!16^{3/2}} + \dots \quad (10a)$$

Такое вычисление эффективно, если  $X$  мало, например,  $X < 1/2$ . В противном случае ряд сходится медленно. При значительных  $X$  можно воспользоваться методом перевала. Вычисление для  $X > 1/3$  дает

$$f = \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2 \ln 3X}}{\sqrt[3]{3eX}} \quad (10b)$$

4. До сих пор мы считали коэффициент диффузии  $D_r$  прямоугольной функцией, которая меняется скачком, когда расстояние между клубками

#### Расчет $f$ по уравнению (2) на ЭВМ

$B$	$\Delta$					$B$	$\Delta$				
	1	0,5	0,25	0,1	$10^{-2}$		1	0,5	0,25	0,1	$10^{-2}$
0,1	0,978	0,973	0,969	0,965	0,963	5	0,540	0,470	0,427	0,397	0,378
0,5	0,917	0,894	0,875	0,860	0,850	10	0,377	0,315	0,280	0,257	0,242
1	0,850	0,810	0,780	0,758	0,741	50	0,121	0,0962	0,0823	0,0746	0,0695
2	0,741	0,683	0,643	0,613	0,593	100	0,0689	0,0541	0,0464	0,0416	0,0387

равно  $a/\beta_0$ . Для случая  $T = 0$  и  $D_r = D_0 + D_2(1 - e^{-\beta_1 r^2})$  уравнение (2) было решено на электронно-вычислительной машине (ЭВМ) \*. Полученные значения величины  $f$  в зависимости от безразмерных параметров  $B = k\beta_0/\pi^{3/2}D_2$  и  $\Delta = D_0/D_2$  приведены в таблице.

Для сравнения ниже даны значения  $f$ , рассчитанные по уравнению (6):

$$\begin{array}{cccccc} \Delta & 1 & 0,5 & 0,25 & 0,1 & 10^{-2} \\ B: & 0,1 & 0,87 & 0,83 & 0,79 & 0,75 & 0,74 \\ & 100 & 5,2 \cdot 10^{-2} & 3,9 \cdot 10^{-2} & 3,3 \cdot 10^{-2} & 2,9 \cdot 10^{-2} & 2,6 \cdot 10^{-2} \end{array}$$

Как видно, моделирование  $D_r$  прямоугольной функцией не является слишком плохим приближением.

5. Для экспериментальной проверки полученных результатов наиболее важной является зависимость эффективной константы скорости реакции от коэффициента полимеризации макромолекул. Рассмотрим простейшую модель, описываемую уравнением (6). В уравнении (6) параметр  $\phi$  и коэффициенты диффузии  $D_1$  и  $D_2$  являются функциями  $j$  и  $i$ , причем согласно определению имеем

$$\beta_0 = \frac{3^{1/2}}{l_{\text{пр}} \sqrt{j+i}} \quad (11)$$

где  $l_{\text{пр}}$  — приведенная длина связи [5].

Коэффициент диффузии  $D_2$  вне области перекрывания клубков может быть взят в форме [5]

$$D_2 = \frac{kT}{6\pi\eta} \left( \frac{1}{R_j} + \frac{1}{R_i} \right), \quad (12)$$

\* Авторы выражают благодарность С. Л. Каменомостской и Р. В. Новиковой за проведение расчета на ЭВМ.

где  $\eta$  — вязкость среды,  $R_j$  и  $R_i$  — эффективные радиусы клубков. Вопрос о коэффициенте диффузии в области перекрывания клубков  $D_1$  является менее ясным. В качестве приближений возьмем:  $D_1 = \text{const}$ . (а) и

$$D_1 = \frac{1}{C_1(j+i) + C_2(j+i)^{3.4}} \quad (б). \text{ Формула (б) вытекает из экспериментальной зависимости вязкости аморфных и расплавленных полимеров от молекулярного веса [6], причем, для полизобутилена, например, при } 490^\circ\text{K } C_1/C_2 \approx 10^4 [7].$$

Подставляя (11), (12), (а) или (б) в уравнение (6), можно получить два варианта зависимости  $f$  от  $j$  и  $i$ . Ввиду громоздкости получающихся формул приведем здесь лишь зависимость первого варианта для  $\theta$ -точки

$$f = \frac{3(j+i)^{1/2} \cdot p(j+i)^{-1/4} \operatorname{cth} p(j+i)^{-1/4} - 1}{p^2 \cdot 1 + t \cdot \frac{(ji)^{1/2}}{j^{1/2} + i^{1/2}} \{p(j+i)^{-1/4} \operatorname{cth} p(j+i)^{-1/4} - 1\}}, \quad (13)$$

$$\text{где } t = \frac{6\pi\eta l_{\text{пр}} D_1 \left(\frac{3\pi^{1/2}}{4}\right)^{1/3}}{3^{1/2}kT}; p = \sqrt[3]{\frac{3^{3/2}k}{4\pi(3\pi^{1/2}/4)^{1/3} \cdot l_{\text{пр}} D_1}}$$

Проанализируем поведение эффективной константы при увеличении коэффициента полимеризации одной из реагирующих макромолекул, т. е. при  $j \rightarrow \infty$ .

Из формулы (13) имеем:

$$f_{j \rightarrow \infty} \rightarrow 1 - \frac{k}{20\pi \left(\frac{3\pi^{1/2}}{4}\right)^{1/3} l_{\text{пр}} \cdot \frac{3^{1/2}}{3^{1/2}} \cdot \sqrt{j+i} \cdot D_1} \quad (14)$$

Используя формулу (б) для коэффициента диффузии  $D_1$ , получаем

$$f_{j \rightarrow \infty} \rightarrow \sqrt{\frac{4\pi 3^{1/2} \left(\frac{3\pi^{1/2}}{4}\right)^{1/3} l_{\text{пр}}}{k[C_1(j+i)^{0.5} + C_2(j+i)^{2.9}]}} \quad (14\text{a})$$

В первом варианте константа скорости растет с увеличением коэффициента полимеризации и в пределе переходит в истинную константу скорости  $k$ ; во втором — эффективная константа падает с увеличением коэффициента полимеризации. Таким образом, разные зависимости коэффициента диффузии при перекрывании клубков  $D_1$  от коэффициента полимеризации могут привести к качественно разным законам  $k_{\text{эфф}} = \phi(j, i)$ . Заключение о том, что константа обрыва в радикальной полимеризации может падать при увеличении коэффициента полимеризации встречалось ранее, однако, оно получено из совсем других соображений [2, 8].

На рис. 1 представлена зависимость эффективной константы обрыва от коэффициента полимеризации реагирующих макрорадикалов равной длины. Расчет сделан по уравнению (13), причем взяты следующие значения параметров  $t = 2 \cdot 10^{-6}$  и  $p = 50$ , которые соответствуют характеристикам радикальной полимеризации MMA  $k = 10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ ,  $D_1 = 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $\eta = 0.5 \text{ cPauz}$ ,  $300^\circ\text{K}$ .

Теперь сравним расчеты с имеющимися в литературе экспериментальными данными по диффузионному контролю обрыва в радикальной полимеризации.

На рис. 2 приведены зависимости констант обрыва от вязкости среды, полученные Бенсоном и Нортоном [1] для радикальной полимеризации MMA и *n*-бутилакрилата. Рассмотрим применимость уравнения (6) для описания этих результатов. Прежде всего отметим, что выражение (6) не может

описать зависимость  $k_t - \eta$  для MMA, поскольку, как отмечают [2, 8], в диффузионном пределе (7б) приводит к завышенным значениям констант, а в остальных случаях не выполняется пропорциональность между  $k_t$  и  $1/\eta$ . Рассчитанные по (6) данные для *n*-бутилакрилата при  $\frac{D_1}{D_2} (\sqrt{A} R \operatorname{cth} \sqrt{A} R - 1) \ll 1$ ,  $k = 7 \cdot 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ ,  $R = 50 \text{ \AA}$ ,  $D_1 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$  при  $\eta = 0,5 \text{ спуз}$  и  $D_1 \approx 1/\eta$  приведены на рис. 2. Видно, что в этом случае уравнение (6) не противоречит эксперименту. Покажем, что опытные факты для MMA можно описать уравнением (8),

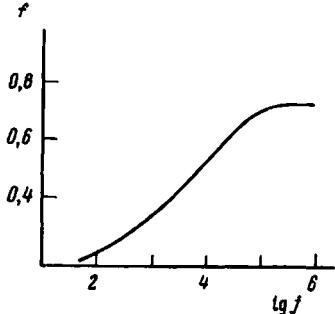


Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости обрыва  $f$  от коэффициента полимеризации макрорадикалов. Расчет по уравнению (13) при  $t = 2 \cdot 10^{-6}$  и  $p = 50$

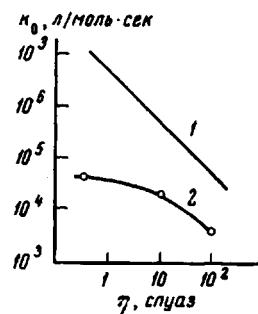


Рис. 2. Зависимость константы скорости обрыва от вязкости среди  
1 — MMA 40°; 2 — *n*-бутилакрилат 30°; точки — расчет по уравнению (6)

учитывающим диффузию и термодинамическое взаимодействие. Действительно, при  $\eta = 0,5 \text{ спуз}$ ,  $D_2 = 10^{-7}$ ,  $D_1 = 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $k = 10^8 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ ,  $R = 50 \text{ \AA}$ ,  $X = 1,4$  [9] в уравнении (8) можно пренебречь первым и третьим членами; при этом получаем:

$$f = 6a^3 X e^{-3a^2} \frac{4\pi D_2}{k\beta_0} \quad (15)$$

При  $a = 1,7$  для  $\eta = 0,5 \text{ спуз}$  расчет по уравнению (15) дает  $k_{\text{эфф}} = 4 \cdot 10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ ; экспериментальное значение  $2 \cdot 10^7 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ .

Рядом авторов [10—12] было показано, что при фотополимеризации MMA, стирола и N-винилкарбазола не выполняется закон Аррениуса, что связывали с диффузионным контролем обрыва.

Поскольку энергии активации для  $k$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  в общем различны, понижение температуры приводит, например, к большей доле диффузионного контроля и соответственно к изменению эффективной энергии активации. Для количественных оценок можно использовать уравнение (6).

Интересным является вопрос о молекулярно-весовом распределении (МВР), так как эксперимент в основном согласуется с теорией при независимости констант скоростей элементарных реакций от коэффициента полимеризации [8]. Пусть  $k_p^{\text{эфф}} = \psi_j k_p$  и  $k_o^{\text{эфф}} = f_{j_i} k_o$ , где  $\psi_j$  и  $f_{j_i}$  — множители, учитывающие диффузионный контроль, соответственно, роста и обрыва,  $k_p^{\text{эфф}}$  и  $k_o^{\text{эфф}}$  — эффективные, а  $k_p$  и  $k_o$  — истинные константы скорости роста и обрыва. Тогда система уравнений, дающих МВР макрорадикалов в стационарном периоде, имеет вид:

$$(\psi_{j-1} R_{j-1} - \psi_j R_j) k_p M - k_o R_j \sum_{i=1}^{\infty} f_{j_i} R_i = 0, \quad (16)$$

где  $R_j$  — концентрация макрорадикалов с коэффициентом полимеризации  $j$ ,  
 $M$  — концентрация мономера.

Этой системе эквивалентно следующее интегро-дифференциальное уравнение

$$-k_p M \frac{\partial(\psi_j R_j)}{\partial j} - k_o R_j \int_0^{\infty} f_{ji} R_i di = 0 \quad (17)$$

Диффузионный контроль реакции роста существен только в очень вязких средах, поэтому обычно  $\psi_j = 1$  и уравнение (17) упрощается

$$-k_p M \frac{\partial R_j}{\partial j} - k_o R_j \int_0^{\infty} f_{ji} R_i di = 0 \quad (17a)$$

Не занимаясь здесь решением уравнения (17a)\*, рассмотрим асимптотическое поведение  $R_j$ , при  $j \rightarrow \infty$  для  $f$ , даваемых выражениями (14) и (14a). В первом случае  $f \rightarrow 1$  и  $R_j \rightarrow Ae^{-j/l_p}$ , т. е. к нормальной экспоненте, во втором —  $f \rightarrow 0$  и  $R_j \rightarrow \text{const}$ ; последнее противоречит физическому смыслу. Отсюда следует, что вариант (б) формулы для  $D_1$  не является справедливым для разбавленных растворов, по крайней мере, при  $j \rightarrow \infty$ , если выполняются допущения, принятые в расчете. Вопрос нуждается в дальнейшем исследовании.

В заключение рассмотрим вопрос о границах применимости разных моделей диффузионной кинетики обрыва. Для этого используем формулу Френкеля для времени релаксации  $\tau \simeq \frac{(3l)^2}{D} \cdot j$ , где  $D$  — коэффициент

диффузии растворителя \*\* [13]. При  $l = 1,5 \text{ \AA}$ ,  $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $j = 10^3$  получаем  $\tau \simeq 2 \cdot 10^{-7} \text{ сек.}$ , тогда как время акта реакции обрыва (время жизни макрорадикалов) обычно  $0,1$ — $10 \text{ сек.}$  [14]. Таким образом, при обычных коэффициентах полимеризации, по-видимому, справедлива наша модель, однако при увеличении коэффициента полимеризации ситуация меняется и начинают становиться справедливыми другие модели.

Для выяснения диффузионного механизма обрыва существенно получение экспериментальных зависимостей эффективных констант обрыва разных мономеров от скорости инициирования [2], концентрации мономера, вязкости и природы растворителя, температуры.

Отметим также, что наши результаты не зависят от химической природы реакции и поэтому могут быть применимы к другим реакциям между макромолекулами, например к реакциям поликонденсации, межцепного обмена, передачи цепи с разрывом.

### Выходы

1. Предложена модель диффузионного контроля реакций между макромолекулами в разбавленных растворах для случая, когда время релаксации активных центров в статистических клубках значительно меньше времени акта реакции.

2. В предложенной модели эффективная константа скорости является функцией длины реагирующих макромолекул.

3. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с экспериментальной зависимостью констант скоростей обрыва в радикальной полимеризации от вязкости среды.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 XI 1968

\* Анализ уравнения (17a) и МВР неактивных макромолекул будет проведен в другом месте.

\*\*  $\tau$  — Время, в течение которого устанавливается нормальное (гауссово) распределение совокупности одинаковых цепочек по длинам, если первоначальное распределение было отлично от равновесного [13].

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1339, 1959; A. M. North, G. A. Reed, J. Polymer Sci., **A1**, 1311, 1963.
2. S. W. Benson, A. M. North, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 93, 1962; A. M. North, Makromolek. Chem., **83**, 15, 1965; R. D. Burkhardt, J. Polymer Sci., **A3**, 883, 1965; X. C. Багдасарьян, Высокомолек. соед., **Б9**, 10, 1967.
3. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Corn. Univ. Press. N. Y., 1957.
4. M. Smoluchowski, Z. phys. Chem., **92**, 129, 1917.
5. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, изд-во «Химия», 1965.
6. Р. Портрет, Ю. Джонсон, Химия и технология полимеров, 1966, № 11, 3.
7. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., **55**, 221, 1951.
8. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.
9. G. V. Shultz, R. Kirste, Z. phys. Chem., **30**, 171, 1961.
10. Н. Н. Семенов, Химия и технология полимеров, 1960, № 7, 196.
11. J. Hughes, A. M. North, Trans. Faraday Soc., **60**, 960, 1964; **62**, 1866, 1966.
12. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, **163**, 1191, 1965.
13. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1959.
14. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, т. 1, изд-во «Химия», 1965.

---

## DIFFUSION CONTROL OF REACTIONS BETWEEN MACROMOLECULES

*S. V. Kozlov, A. A. Ovchinnikov, N. S. Enikolopyan*

### Summary

Mathematical analysis of diffusion control in reactions between macromolecules in diluted solutions has been carried out for the case when the relaxation time of the active centers in the statistical coils is much lower than the reaction time. Effects of diffusion and thermodynamical characteristics bring about dependence of the effective rate constant on the length of the reacting macromolecules. The results are in satisfactory agreement with experimental dependence of thermination rate constant on viscosity at radical polymerization of methylmethacrylate and *n*-butylacrylate. The experimentally observed deviations from the Arrhenius law are explained with variation in the degree of diffusion control in termination.

---