ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XIV 1972 № 11

ОБЗОРЫ

УДК 541.64 : 019.941

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

Н. А. Платэ, А. Д. Литманович

Кинетика макромолекулярных реакций осложнена целым рядом специфических особенностей, обусловленных полимерной природой реагентов — эффект цепи, эффект соседа, конфигурационные, конформационные, электростатические и надмолекулярные эффекты [1]. Экспериментальное и теоретическое исследование столь сложных процессов в их совокупности пока еще невозможно, и поэтому в последние годы получил распространение подход, основанный на изучении относительно простых моделей. Одна из таких моделей — эффект соседних звеньев в полимераналогичных реакциях, который поддается как теоретическому, так и экспериментальному исследованию, а также влияние стереохимии цепи на кинетику и механизм полимераналогичных реакций полимеров винилового ряда.

В настоящей работе рассмотрено современное состояние этой области исследования, т. е. эффекты соседа и микротактичности в кинетике и механизме полимераналогичных реакций, а также пути и способы описания строения цепи продуктов этих реакций.

По существу, оба этих эффекта представляют собой пример взаимного влияния различных групп в молекуле на ее реакционную способность, т. е. одну из самых общих проблем химии. Эффект соседних звеньев в полимераналогичных превращениях приводит к значительным изменениям кинетики процесса [1—6]. Кроме того, существенно изменяются строение цепи и композиционная неоднородность продуктов реакции, а эти характеристики в значительной степени определяют весь комплекс физико-механических и химических свойств образующихся сополимеров.

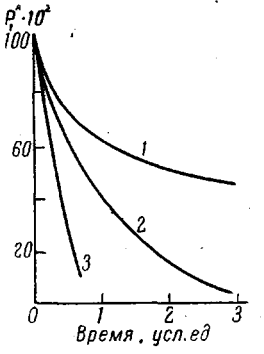


Рис. 1. Форма кинетических кривых полимераналогичной реакции в зависимости от соотношения констант скорости $k_0 : k_1 : k_2$: *1* — 1 : 0,2 : 0,01; *2* — 1 : 1 : 1; *3* — 1 : 5 : 100

Эффект соседних групп. Пусть в квази-изолированных макромолекулах звенья A превращаются в звенья B по необратимой реакции первого порядка, и реакционноспособность звеньев A зависит только от природы двух ближайших соседей (влиянием всех других факторов можно пренебречь). Будем различать триады AAA, BAA (или AAB) и BAB, обозначим их доли N_0, N_1 и N_2, а константы скорости превращения центральных звеньев — k_0, k_1 и k_2 соответственно.

Формально-кинетическая теория такого процесса должна описывать изменение состава реакционной смеси во времени. Для полимераналогичной реакции это предполагает: 1) описание изменения общей концентрации звеньев A (кинетика реакции); 2) распределение звеньев A и B в цепи макромолекулы при любой степени конверсии от 0 до 100% (строение цепи); 3) распределение макромолекул по степени превращения (композиционная неоднородность).

Для рассматриваемой модели эти характеристики должны зависеть от соотношения констант $k_0 : k_1 : k_2$. Форма кинетических кривых в отсутствие эффекта соседа ($k_0 = k_1 = k_2$), при сильном ускорении ($k_0 \ll k_1 \leqslant k_2$) и замедлении ($k_0 \gg k_1 \geqslant k_2$) существенно различна (рис. 1).

При $k_0 = k_1 = k_2$ звенья A и B распределены в цепи случайным образом; при сильном ускорении образуются B-блоки, а при замедлении растет доля изолированных B-звеньев.

Априори можно было ожидать также, что композиционная неоднородность продукта должна возрастать при ускоряющем и уменьшается при замедляющем действии соседних звеньев. Поэтому возникла общая задача — описать кинетику реакции,

строение цепи и композиционную неоднородность продуктов, как функции соотношения констант k_0, k_1, k_2.

Решение этой задачи явилось бы первым этапом построения общей теории реакционноспособности макромолекул и позволило бы по кинетическим данным предсказывать такие существенные для интерпретации физических и химических свойств продуктов характеристики, как распределение звеньев в цепи и неоднородность по составу макромолекул. Теоретические соотношения можно было бы использовать также для установления механизма полимераналогичной реакции.

Подробная сводка кинетических данных по влиянию соседних групп на механизм полимераналогичной реакции гидролиза, циклизации и т. п. приведена в обзорах [1, 2], а также в [6].

Для целого ряда сополимеров такие параметры, как температура плавления, температура стеклования, комплекс прочностных свойств, определяются распределением звеньев A и B в цепи, как это было показано на примере алифатических и ароматических силоксанов [7], вулканизатов чередующегося и статистического сополимера бутадиена и акрилонитрила [8], сополимеров бутилметакрилата и винилхлорида [9] и во многих других случаях.

Температура размягчения частично хлорированного полиэтилена повышается при переходе от композиционно однородного продукта, полученного в растворе, к образцу, полученному в суспензии и обладающему значительной композиционной неоднородностью [10].

Физиологическое действие водных растворов поливинилового спирта, применяемых в медицине в качестве плазмозаменителей и дезинтоксикаторов, существенным образом зависит от характера распределения остаточных ацетатных групп в полимерной цепи [11]. При сильно блочном или случайном распределении этих групп наблюдался ряд побочных нежелательных эффектов, тогда как образцы поливинилового спирта с промежуточным распределением ацетатных групп оказались нетоксичными.

Отсюда видно, что задача описания кинетики полимераналогичной реакции и строения продуктов этой реакции представляет не только теоретический интерес, но и имеет существенные практические аспекты.

Кинетика полимераналогичной реакции. Различные варианты частичного теоретического решения задачи описания кинетики процесса предложены в работах [12—16] в начале 60-х годов, а позднее в работе [17] нашли строгое решение не только для описания кинетики реакции, но и для распределения по длинам последовательностей непрореагировавших звеньев, использовав метод мультиплетов [18].

Впервые кинетическое уравнение для полимераналогичной реакции было выведено Келлером [12, 13], который получил несложные выражения для изменения во времени концентрации непрореагировавших звеньев, имеющих 0, 1 и 2 прореагировавших соседа.

Алфрей и Ллойд [14] использовали другой подход к решению этой задачи, составив систему уравнений для изменения величин $N_1, N_2, \ldots, N_n$, где N_i — число последовательностей из i непрореагировавших звеньев, ограниченных с обеих сторон прореагировавшими звеньями.

Арендс [15] применил для решения проблемы вероятностный подход, предположив, что для описания кинетики процесса достаточно ввести вероятность β найти звено B слева от A; вероятность γ_u найти звено B справа от AA и вероятность γ_r, найти звено B справа от BA. Через эти вероятности и f (долю прореагировавших звеньев) можно было выразить вероятности различных последовательностей.

Келлером было показано [13], что конечные результаты всех этих подходов одинаковы, т. е. после соответствующих преобразований получается одно и то же выражение для доли непрореагировавших звеньев, как функции кинетических констант и времени.

Однако наиболее строгим из всех способов описания кинетики полимераналогичной реакции с учетом эффекта соседа, является способ, предложенный Маккарри [17, 18].

Авторы [17] различают два типа последовательностей из j звеньев A: j-кластеры, если последовательность ограничена звеньями B, и j-туплеты, если природа ограничивающих звеньев несущественна.

Вероятности кластеров C_j^A и туплетов P_j^A в цепи взаимосвязаны

$$P_j^A = \sum_{i=0}^{M-j} (i+1) C_{j+i}^A, \tag{1}$$

где M — максимальное значение j.

$$C_j^A = P_j^A - 2P_{j+1}^A + P_{j+2}^A \tag{2}$$

Далее была найдена зависимость P_j^A от времени

$$P_j^A(t) = e^{-jk_0t} \exp\{2(k_0 - k_1)[t - (1 - e^{-k_0t}) / k_0]\}, \tag{3}$$

$j \geqslant 2$

$$P_1^A(t) = e^{-k_2 t}\left[2(k_2-k_1)e^{2(k_1-k_0)/k_0}\int e^{(k_2-2k_1)t}\exp\left\{\frac{2(k_0-k_1)}{k_0}e^{-k_0 t}\right\}dt + \right.$$

$$\left. +(2k_1-k_0-k_2)e^{2(k_1-k_0)/k_0}\int e^{(k_2-k_0-2k_1)t}\exp\left\{\frac{2(k_0-k_1)}{k_0}e^{-k_0 t}\right\}dt + C\right] \quad (4)$$

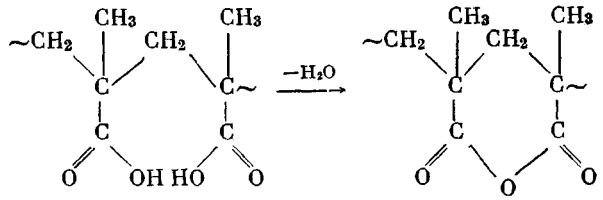
Зная $P_j^A(t)$, по формуле (2) легко сосчитать $C_j^A(t)$ и таким образом найти распределение по длинам последовательностей A-звеньев, а уравнение (4) прямо описывает кинетику реакции. На рис. 2 приведены результаты таких расчетов, выполненных в работах [14, 15].

Мы использовали эти результаты, так как можно показать, что выведенные в работах [12—16] уравнения согласуются с точным решением по методу Маккарри.

Таким образом, теоретический аппарат кинетики полимераналогичных реакций по описанной выше модели в настоящее время построен, и очередной задачей в этой области является усложнение модели — учет новых факторов, таких как рассмотрение обратимой реакции, конфигурационных и конформационных эффектов.

Распределение звеньев *A* и *B* в цепи. Возвращаясь к выражениям (2) и (3) точного решения, следует указать, однако, что распределение C_j^A отнюдь не полностью характеризует строение цепи продуктов полимераналогичных реакций. В частности, представляет существенный интерес распределение прореагировавших звеньев C_j^B.

Например, при нагревании частично гидролизованного полиметилметакрилата соседние карбоксильные группы взаимодействуют между собой с образованием циклического ангидрида [19]:



Совершенно очевидно, что предельная степень циклизации прямо связана с распределением по длинам последовательностей именно гидролизованных звеньев C_j^B.

Вообще же, полное описание строения цепи предполагает расчет вероятностей любых последовательностей звеньев A и B.

Точное решение такой задачи оказывается в принципе возможным [20]. Для этого в [20] рассмотрены туплеты $A_iX_nA_j$, где $X = A$ или B, и были получены уравнения, описывающие временную зависимость вероятности таких туплетов для всех возможных сочетаний A и B на n местах последовательности X_n. Используя эти уравнения и решение Маккарри [17], можно найти вероятность любой последовательности звеньев A и B. В частности, когда все $X = B$, получается распределение C_j^B.

Следует заметить, что точное решение сопряжено со значительными трудностями. Так, для нахождения вероятности простейшего туплета AXA приходится решать ряд уравнений

$$dP\{AXA\}/d\tau = -2k'P\{AXA\} + 2(k'-k)P\{AXA_2\} + $$
$$+ 2(k'-k)P\{A_3\} - 2(k'-2k+1)P\{A_4\} \quad (5)$$

$$dP\{AXA_2\}/d\tau = -(2k+k')P\{AXA_2\} + (k-1)P\{AXA_3\} +$$
$$+ (k'-k)P\{A_2XA_2\} + (k'-1)P\{A_4\} - (k'-2k+1)P\{A_5\} \quad (6)$$

$$dP\{A_2XA_2\}/d\tau = -4kP\{A_2XA_2\} + (k-1)P\{A_2XA_3\} +$$
$$+ (k-1)P\{A_3XA_2\} + 2(k-1)P\{A_5\} \quad (7)$$

Здесь $k = k_1/k_0$, $k' = k_2/k_0$ и $\tau = k_0 t$.

Систему (5)—(7) удается решить, поскольку доказана справедливость следующих соотношений:

$$P\{AX_nA_{j+1}\} = P\{AX_nA_j\}e^{-\tau} \quad \text{при } j \geqslant 2 \quad (8)$$

$$P\{A_{i+1}X_nA_j\} = P\{A_iX_nA_{j+1}\} + P\{A_iX_nA_j\}e^{-\tau} \text{ при } i, j \geqslant 2 \quad (9)$$

Однако для больших n составление и решение системы уравнений становится чрезвычайно громоздким. Поэтому целесообразно искать приближенные методы ре-

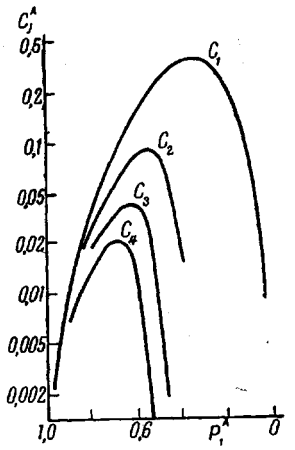


Рис. 2. Зависимость вероятностей кластеров длиной j от степени превращения при соотношении $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0{,}2 : 0{,}01$ [14, 15]

шения обсуждаемой задачи. Одним из таких методов могут быть марковские приближения разных порядков.

Распределение звеньев в продуктах полимераналогичных реакций не является конечномарковским, в отличие от строения цепи продуктов сополимеризации. Сополимеризация — векторный, чисто марковский процесс, в полимераналогичной же реакции химические акты не упорядочены в каком-то одном направлении. Но совпаде-

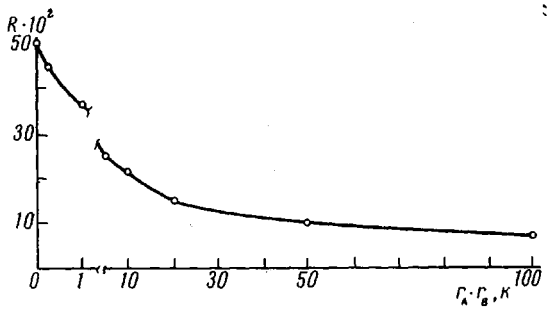


Рис. 3. Параметр блочности R как функции $r_A r_B$ (кривая) или $k = k_1 / k_0 = k_2 / k_0$ (точки) при $P\{A\} = 0{,}75$

ние некоторых параметров строения цепи тех и других сополимеров дает основание для применения марковских приближений и в случае продуктов полимераналогичных реакций.

Так, из решения Маккарри [17] следует, что

$$P\{A_{n+1}\} / P\{A_n\} = e^{-\tau} \quad \text{при} \quad n \geqslant 2, \tag{10}$$

т. е. условная вероятность найти A справа от последовательности из n звеньев A не зависит от n при $n \geqslant 2$, что характерно для двумарковской цепи.

В некоторых случаях представляется обоснованным использовать и марковское приближение первого порядка. Так, при соотношении констант $k' = 2k - 1$ равенство (10) справедливо и для $n = 1$, т. е. распределение по длинам A-последовательностей становится одномарковским. При равенстве двух констант ($k_1 = k_2$) обнаруживается еще одна аналогия в строении цепи продуктов полимераналогичных реакций и продуктов сополимеризации по концевой модели (марковская цепь первого порядка).

Из соотношений концевой модели можно вывести следующее уравнение для параметра блочности R:

$$R = \frac{4P\{A\}(1 - P\{A\})}{1 + [1 - 4P\{A\}(1 - P\{A\})(1 - r_A r_B)]^{1/2}}, \tag{11}$$

где $R = 2P\{AB\}$ ($P\{AB\}$ — вероятность найти диаду AB [21]), r_A и r_B — относительные реакционные способности. По уравнению (11) при фиксированном составе сополимера $P\{A\}$ можно построить зависимость R от произведения $r_A \cdot r_B$. Для цепей того же состава, полученных в полимераналогичной реакции, значение R при разных значениях k ($k = k_1 / k_0 = k_2 / k_0$) можно найти методом Монте-Карло [22, 23] или по уравнениям Маккарри [17]. На рис. 3 сопоставлены значения R для сополимеризации (кривая) и полимераналогичной реакции (точки), рассчитанные при $P\{A\} = 0{,}75$ и одинаковых значениях $r_A \cdot r_B$ и k. Хорошее совпадение точек с кривой свидетельствует о том, что весьма существенный элемент распределения R в рассматриваемом случае полимераналогичной реакции ($k_1 = k_2$) таков же, как для одномарковского процесса сополимеризации. Совпадение R сохраняется и при других $P\{A\}$; только вблизи $r_A \cdot r_B = k = 0$ появляются расхождения при $P\{A\} < 0{,}57$ (0,57 — предельное значение $P\{A\}$ в случае полимераналогичной реакции при $k = 0$). Следовательно, при полимераналогичном превращении можно реализовать весь диапазон блочности цепей, образующихся при сополимеризации по концевой модели.

Таким образом, есть основания использовать в качестве приближений марковские цепи разного порядка. В [20] выведены уравнения для одномарковского, двумарковского и тримарковского описания строения цепи. При этом предполагалось, что в каждый фиксированный момент времени полимерная цепь является марковской цепью n-го порядка ($n = 1, 2, 3$), а переходы во времени от одного состояния цепи к другому происходят по закону полимераналогичной реакции с эффектом соседа.

Например, в одномарковском приближении полное описание строения цепи получают решением системы

$$dP_{aa}/d\tau = P_{aa}[(k' - 2k) - P_{aa}(k' - 2k + 1)(2 - P_{aa})]$$

$$dP_{ba}/d\tau = P_{ba}\left\{\frac{P_{aa}^2}{1 - P_{aa}} - k'(1 - P_{aa}) - P_{ba}\left[\frac{P_{aa}^2}{1 - P_{aa}} + 2kP_{aa} + k'(1 - P_{aa})\right]\right\}. \tag{12}$$

где P_{aa} и P_{ba} — условные вероятности найти звено A справа от A и справа от B соответственно.

В двумарковском приближении система содержит четыре, а в тримарковском — восемь дифференциальных уравнений для соответствующих условных вероятностей.

В [20] предложено еще одно приближение, основанное на рассмотрении кинетики превращений последовательностей типа AB_jA — блоков из j прореагировавших

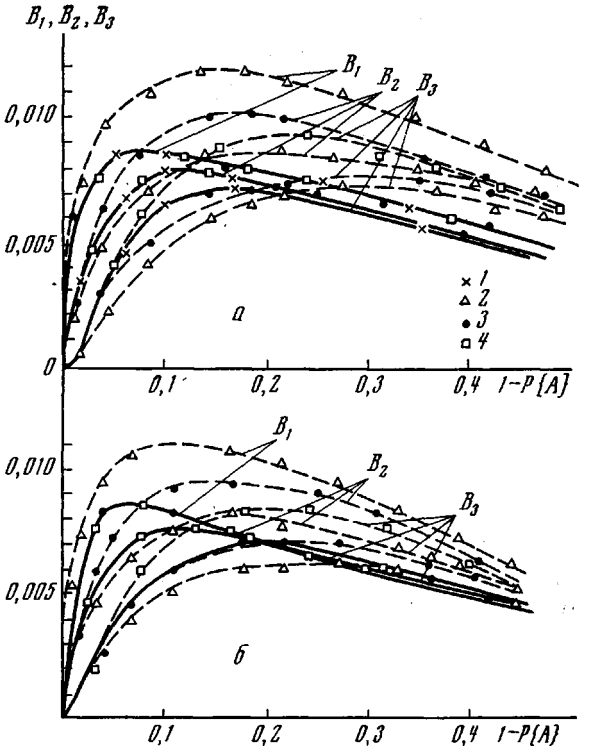


Рис. 4. Зависимость вероятностей B_1, B_2, B_3 от степени превращения $1-P\{A\}$ при $k=50$, $k'=50$ (*а*) и $k=50$, $k'=99$ (*б*). Сплошные кривые соответствуют точному решению: *1* — *B*-приближение; *2* — одно-, *3* — дву- и *4* — тримарковское приближения

звеньев. Будем называть этот метод *B*-приближением и обозначим $(N_1/2)/(N_1/2+N_2)=\gamma$. Тогда

$$dP\{AB_jA\}/d\tau = \delta_{j,1}N_0 + 2P\{AB_{j-1}A\}(1-\delta_{j,1})k\gamma -$$

$$-2P\{AB_jA\}[k\gamma + k'(1-\gamma)] + \frac{k'(1-\gamma)^2}{N_2}\sum_{m=1}^{j-2} P\{AB_mA\}P\{AB_{j-m-1}A\}, \qquad (13)$$

где $\delta_{j,1}=1$ при $j=1$ и 0 при $j\neq 1$. (N_0, N_2, γ — известные функции τ [17]).

При расчете вероятностей последовательностей, содержащих A и B, перемножают $P\{AB_jA\}$, найденные по уравнениям (13), и $P\{A_j\}$, найденные по уравнениям Маккарри [17].

Для сопоставления различных методов расчета на ЭВМ были вычислены [20] некоторые элементы распределения, как функции времени при разных соотношениях $k_0:k_1:k_2$, по точным уравнениям, по уравнениям *B*-приближения и по уравнениям марковских приближений первого, второго и третьего порядков.

Часть результатов представлена на рис. 4 в виде зависимостей вероятностей $P\{ABA\}$, $P\{AB_2A\}$ и $P\{AB_3A\}$, обозначенных для краткости B_1, B_2 и B_3 соответственно, от степени превращения $1-P\{A\}$. Эти элементы наиболее показательны, так как максимального расхождения приближенных и точных методов описания следует ожидать именно для распределения последовательностей звеньев B. Оказалось, что степень расхождения приближенных решений с точным существенно зависит от соотношений $k_0:k_1:k_2$. При замедляющем эффекте соседа все приближения хорошо согласуются с точным решением. Заметные отклонения дает только одномарковское приближение при $1-P\{A\}>0{,}4$.

При относительно небольшом ускоряющем эффекте одного прореагировавшего соседа ($k_1 : k_0 = 5$) степень отклонения одномарковского приближения от точного решения сильно зависит от отношения $k_2 : k_0$. Остальные приближения дают почти одинаковые малые отклонения.

При сильном ускорении ($k_1 : k_0 = 50$) (рис. 4) только B-приближение дает результаты, близкие к точным для всех рассмотренных элементов распределения (на рис. 4, *б* точки, соответствующие B-приближению, не представлены, так как при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 50 : 99$ удовлетворяется условие $k' = 2k - 1$, когда уравнения B-приближения превращаются в точные уравнения).

На основании приведенных расчетов B-приближение в комбинации с уравнениями Маккарри [17] может быть рекомендовано для полного описания распределения звеньев в продуктах полимераналогичных реакций.

Композиционная неоднородность продуктов. Точного аналитического описания композиционной неоднородности пока не найдено, только для случая сильного ускорения написана система уравнений, которую еще не решили вследствие вычислительных трудностей [24]. Предложенные в работах [25, 26] приближенные решения не доведены до расчетов для различных соотношений $k_0 : k_1 : k_2$ и степень приближения не оценена.

Исследование зависимости композиционной неоднородности от соотношения кинетических констант было осуществлено методом Монте-Карло [22, 23]. Оказалось, что распределение по составу существенным образом зависит от соотношения кинетических констант и степени превращения. Максимум композиционной неоднородности достигается при средних конверсиях и неоднородность растет с увеличением ускоряющего эффекта соседних прореагировавших звеньев. На рис. 5 представлена зависимость дисперсии композиционного распределения σ^2 от конверсии при различных соотношениях констант скорости. σ^2 растет с увеличением ускоряющего эффекта соседа. Так, максимальное значение σ^2 возрастает в ~ 5 раз при переходе от $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 5 : 5$ к $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 100 : 100$. Интересно, что при сильных ускоряющих эффектах кривые $\sigma^2 - (1 - P\{A\})$ несимметричны. Так, при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 100 : 100$ σ^2 при $1 - P\{A\} = 0{,}9$ почти в пять раз больше, чем при $1 - P\{A\} = 0{,}1$. Следует заметить, что результаты расчета методом Монте-Карло зависят от длины испытуемых цепей n и числа реализаций m. Минимальные значения n и m, при которых этот метод пригоден для описания композиционной неоднородности высокомолекулярных (практически бесконечных) цепей, зависят от соотношения констант $k_0 : k_1 : k_2$. При правильном выборе n и m результаты расчета методом Монте-Карло могут служить эквивалентом точного решения и, следовательно, могут быть использованы для оценки эффективности различных приближенных способов описания композиционной неоднородности (необходимость в приближенных способах обусловлена тем, что расчеты методом Монте-Карло связаны со значительными затратами машинного времени).

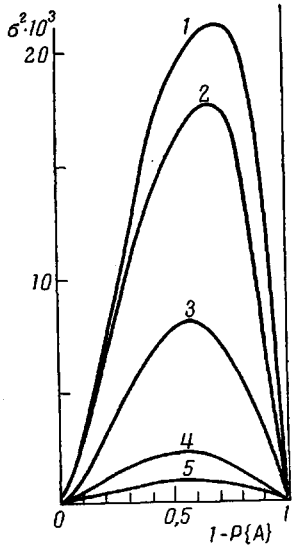


Рис. 5. Зависимость дисперсии композиционного распределения σ^2 от степени превращения $1 - P\{A\}$ при соотношениях $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 100 : 100$ (*1*); $1 : 50 : 50$ (*2*); $1 : 5 : 100$ (*3*); $1 : 1 : 1$ (*4*); $1 : 0{,}2 : 02$ (*5*)

На основании хорошего совпадения с результатами метода Монте-Карло может быть рекомендован следующий приближенный аналитический метод описания композиционной неоднородности. Предполагается, что композиционная неоднородность описывается функцией нормального распределения. Дисперсия этого распределения D_n рассчитывается в одномарковском приближении по формуле [27]

$$\lim_{n\to\infty} \frac{D_n}{n} = \frac{(1 - P_{aa})P_{ba}(1 - P_{ba} + P_{aa})}{(1 - P_{aa} + P_{ba})^3},$$

где n — длина отрезков, на которые разбивается бесконечная цепь при вычислении D_n / n. Следует подчеркнуть, что предположение о применимости марковского приближения первого порядка относится только к расчету D_n / n в заданный момент времени; вся же предыстория образца определяется истинными закономерностями полимераналогичной реакции с эффектом соседа. Поэтому P_{aa} и P_{ba} вычисляются не по уравнениям (12), а исходя из точных уравнений (3) и (4). Таким образом, современное состояние формальной теории позволяет по величинам индивидуальных констант k_0, k_1, k_2 полностью описать кинетику реакции, строение цепи и композиционную неоднородность. Такие расчеты представляют особую ценность в тех случаях, когда строение цепи не удается оценить экспериментально, а индивидуальные константы могут быть определены.

Экспериментальное определение констант скорости. Эффект соседних звеньев в

полимераналогичных реакциях обнаружен на десятках примеров, однако лишь в немногих случаях определены индивидуальные константы скорости.

В табл. 1 представлены данные, взятые из работ, где были определены константы k_0, k_1, k_2 или их отношения.

Немногочисленность количественных данных объясняется большими трудностями экспериментального определения констант. Рассмотрим основные принципиально возможные методы их определения.

В рамках рассматриваемой модели (специфика процесса определяется только эффектом соседа) наиболее естественным представляется следующий способ. Скорость реакции можно описать уравнением

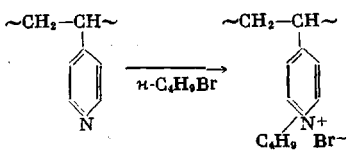
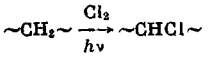
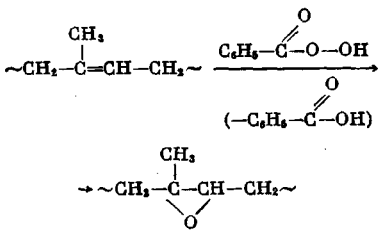
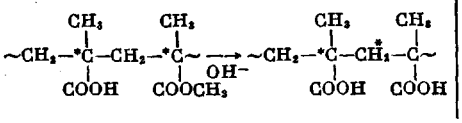
$$-d\{A\} / dt = k_0N_0 + k_1N_1 + k_2N_2 \qquad (14)$$

Установив содержание звеньев типа N_0, N_1 и N_2 в трех образцах, выделенных при разных глубинах превращения, а также определив по кинетической кривой скорости, соответствующие этим конверсиям, можно составить систему из трех уравнений типа (14) и найти k_0, k_1, k_2. Но именно экспериментальное определение величин N_0, N_1, N_2 является чрезвычайно трудным. Лишь для немногих сополимеров удается установить количественно распределение звеньев в цепи [32]. Что же касается продуктов неполного полимераналогичного превращения, то достаточно надежно в настоящее время могут быть найдены величины N_0, N_1, N_2, пожалуй, только для частично гидролизованного полиметилметакрилата. Клесперу [33] с помощью ЯМР-спектрометров на 100 и 220 *Мгц* удалось описать распределение триад в синдио-, изо- и атактических сополимерах метилметакрилата с метакриловой кислотой, полученных как путем сополимеризации, так и гидролизом полиметилметакрилата до различных степеней конверсии.

Кроме того, работы [34—36] позволяют надеяться, что из данных по ЯМР удастся найти значения N_0, N_1, N_2 для хлорированного полиэтилена.

Таблица 1

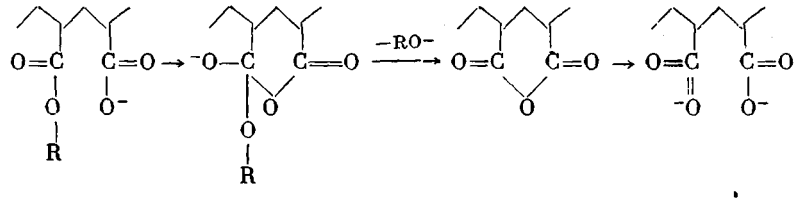
Индивидуальные константы скорости полимераналогичных реакций

Реакция	Условия реакции	Константы скорости	Литература
Кватернизация поливинилпиридина 	25°, растворитель — тетраметиленсульфон	$k_0 = k_1 = 6{,}54 \cdot 10^{-4}$ *л*$^{-1}$ *моль·мин*$^{-1}$ $k_2 = 2{,}10 \cdot 10^{-4}$ $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 0{,}32$	[28]
Хлорирование полиэтилена 	50°, УФ-облучение (230 *люкс*), растворитель — хлорбензол	$k_0 = 6{,}1 \cdot 10^{-4}$ *л·моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$ $k_1 = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ $k_2 = 0{,}48 \cdot 10^{-4}$ $k_0 : k_1 : k_2 = 1{:}0{,}35 : 0{,}08$	[29]
Эпоксидирование НК 	25°, растворитель — бензол	$k_0 = 9{,}6$ *л·моль*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$ $k_1 = 6{,}4$ $k_2 = 4{,}0$ $k_0 : k_1 : k_2 = 1{:}0{,}67,\ 0{,}42$	[30]
Гидролиз косиндиотактического сополимера метилметакрилат — метакриловая кислота 	145°, среда — 5 *ммолей* КОН в 12 *мл* воды (на 250 *мг* полимера)	$k_0 : k_1 : k_2 = 1{:}0{,}5,\ 0{,}25$	[31]

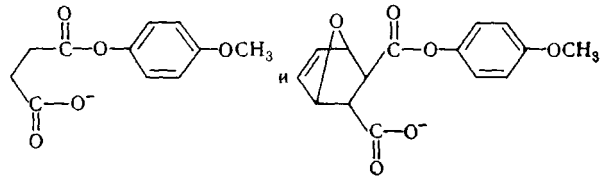
В общем случае, экспериментальное определение N_0, N_1, N_2 пока осуществить не удается, хотя интенсивное развитие исследований по установлению строения цепи сополимеров позволяет рассчитывать на успехи в ближайшем будущем.

Другим общим методом определения констант могло бы явиться использование низкомолекулярных соединений, моделирующих соответствующие участки цепей макромолекул. Так, если характер кинетических кривых для полимера и соответствующего монофункционального низкомолекулярного аналога различен, можно допустить наличие эффекта соседних звеньев в цепи. В этом случае монофункциональные аналоги заведомо неадекватны и следует использовать полифункциональные модели.

Рассмотрим известный пример. При гидролизе метакрилатов и акрилатов механизм ускоряющего действия карбоксильных групп на превращение соседних эфирных звеньев может быть представлен следующей схемой [37]:



Аналогичный механизм гидролиза установлен и для моноэфиров дикарбоновых кислот. Однако оказалось, что ускоряющий эффект в сильной степени зависит от строения моноэфира. Так, константы скорости гидролиза монофениловых эфиров янтарной и глутаровой кислот относятся как 160 : 1 [38], а для соединений



как 1 : 230 [39]. Эти данные свидетельствуют о важной роли пространственных факторов, определяющих легкость образования промежуточного циклического ангидрида. Следовательно, моделировать необходимо не только последовательность групп, но и их взаимное пространственное расположение. Поэтому сопоставление кинетических данных, полученных на полимере и низкомолекулярной модели, является весьма сложной задачей. Шибатани и Фуджии [40] сравнили скорость гидролиза формалей пентан-2,4-диолов и гептан-2,4,6-триолов. Оказалось, что ОН-группа в формалях триолов не ускоряет реакцию, тогда как при гидролизе формалей поливинилового спирта (ПВС) наблюдали эффект ускорения. Авторы [40] полагают, что влияние ОН-групп несущественно, и ускорение в случае ПВС объясняют неким «полимерным эффектом». Однако не исключено, что ускорение осуществляется все же ОН-группой; просто в полимере конформация цепи благоприятна для проявления эффекта, а в модели — нет.

При исследовании взаимодействия натурального каучука и модельного соединения сквалена с надбензойной кислотой в бензоле при 25° Туторский и Ходжаева [30] нашли весьма близкие соотношения $k_0 : k_1 : k_2$ для полимера в модели, равные 1 : 0,67 : 0,42 и 1 : 0,60 : 0,37 соответственно. Как видим, в этом случае удалось подобрать низкомолекулярный аналог, моделирующий соответствующий участок цепи полимера. Однако принципы подбора адекватных моделей не изучены; а пока эта задача не решена, нельзя оценить пригодность той или иной модели априори. Это обстоятельство, а также трудности синтеза модельных соединений в настоящее время сильно ограничивают возможность определения индивидуальных констант с помощью низкомолекулярных аналогов.

Использование полимерных моделей. Существенные возможности для определения констант может дать использование полимерных моделей, т. е. полимерных образцов с известным распределением N_0, N_1, N_2.

Такие образцы можно, например, синтезировать путем сополимеризации мономеров A и B. Если известны относительные реакционные способности r_A и r_B, то для сополимеров, полученных при соотношении мономеров в реакционной смеси $A / B = x$, величины N_0, N_1, N_2 рассчитываются по формулам [21]

$$\begin{aligned} N_0 &= (r_A x)^2 / (1 + r_A x)^2 \\ N_1 &= 2 r_A x / (1 + r_A x)^2 \\ N_2 &= 1 / (1 + r_A x)^2 \end{aligned} \qquad (15)$$

Определив теперь для трех образцов сополимера разного состава начальные скорости полимераналогичной реакции $A \rightarrow B$, можно из системы уравнений (14) найти k_0, k_1, k_2.

Сметс и Де Лекер [41] использовали радикальные сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой для изучения кинетики гидролиза полиметилметакрилата, однако набор индивидуальных констант k_0, k_1, k_2 им определить не удалось, что обусловлено (наряду с другими причинами) ограничениями, связанными с применением сополимеров в качестве полимерных моделей.

Прежде всего заметим, что при сополимеризации, как правило, не удается получить стереорегулярных сополимеров. Следовательно, сополимеры можно применять как модели (в рамках рассматриваемой задачи) только для реакций, в которых эффект соседа не зависит от стереохимической конфигурации соседних звеньев.

Кроме того, расчет N_0, N_1, N_2 по формулам (15) проводится для образцов состава $P\{A\}$, однозначно связанного с величиной x уравнением состава сополимера [42]

$$\frac{P\{A\}}{1-P\{A\}} = (1 + r_A x)/(1 + r_B/x) \tag{16}$$

Если же сополимер композиционно неоднороден, рассчитанное по среднему составу образца распределение N_0, N_1, N_2 будет отличаться от истинного [41, 43]. В табл. 2 приведены значения N_0, N_1, N_2 для случайных сополимеров состава $P\{A\} = 0{,}70$; 0,30 и 0,50, а также для эквимольной смеси первых двух образцов, так что состав смеси $P\{A\} = 0{,}50$ [43]. Из сравнения образцов 3 и 4 видно, что однородный и неоднородный образцы, одинаковые по своему среднему составу, характеризуются существенно различными значениями N_0, N_1, N_2.

Поэтому, строго говоря, следует использовать только однородные сополимеры или определить степень их композиционной неоднородности и учитывать ее при расчете N_0, N_1, N_2.

Таблица 2

Величины N_0, N_1, N_2 для сополимеров и смеси сополимеров по данным [43]

Образец, №	$P\{A\}$	N_0	N_1	N_2
1	0,70	0,49	0,42	0,09
2	0,30	0,09	0,42	0,49
3 (смесь 1 и 2)	0,50	0,37	0,42	0,21
4	0,50	0,25	0,50	0,25

Полимерные модели с известным распределением N_0, N_1, N_2 в ряде случаев можно синтезировать, используя полимераналогичную реакцию $A \rightarrow B$, если ее удается осуществить в таких условиях, когда эффект соседа не проявляется, т. е. когда $k_0 = k_1 = k_2$. Тогда N_0, N_1, N_2 для образца состава P_1^A легко рассчитать по формулам [44]

$$N_0 = (P_1^A)^2; \quad N_1 = 2P_1^A(1 - P_1^A); \quad N_2 = (1 - P_1^A)^2 \tag{17}$$

Критерием отсутствия эффекта соседа может быть форма кинетической кривой (линейный характер полулогарифмической анаморфозы).

Измерив начальные скорости реакций $A \rightarrow B$ для таких образцов, уже в условиях, когда реализуется влияние соседних звеньев, можно использовать уравнение (14) для расчета констант k_0, k_1, k_2.

Такой подход в принципе можно осуществить, так как экспериментально наблюдали подавление эффекта соседа при гидролизе синдиотактического полиметилметакрилата в концентрированной серной кислоте [33] или при гидролизе полиакриламида 0,1 н. раствором NaOH [45].

Кинетику реакций с участием полимерных моделей желательно изучать до относительно глубоких степеней конверсии. Если бы оказалось, что один и тот же набор констант k_0, k_1, k_2 описывает кинетику реакции для нескольких моделей с различным исходным распределением N_0, N_1, N_2 (такой набор констант следует искать с помощью ЭВМ, используя уравнение (4) и найденные по формуле (14) значения k_0, k_1, k_2 в виде первого приближения), то этот факт сам по себе свидетельствовал бы о решающей роли эффекта соседа в данных условиях эксперимента и о значительной степени достоверности найденных таким способом значений индивидуальных констант скорости.

В качестве модели можно применять и полимеры, построенные из триад единственного типа. Например, гомополимер A состоит из звеньев типа N_0 и по начальной скорости его превращения в ряде случаев можно найти значение константы k_0.

Если располагать полимерными моделями для всех трех типов триад, то можно определить значения всех констант. Пока такие примеры неизвестны. Однако даже при неполном наборе моделей можно найти значения индивидуальных констант с помощью кинетических уравнений.

Рассмотрим, как были получены данные, представленные в табл. 1.

Фуосс и сотр. [46] показали, что кватернизация поли-4-винилпиридина *н*-бутилбромидом в тетраметиленсульфоне характеризуется замедляющим эффектом прореагировавших групп. Арендс [28] проанализировал экспериментальные данные этой работы, сделав два предположения: 1) константы k_0 и k_1 равны между собой; 2) так как реакция идет с замедлением, при глубоких степенях превращения (> 80%) все непрореагировавшие звенья принадлежат классу N_2. Затем по начальному и конечному участкам кинетической кривой он нашел константы $k_0 = k_1$

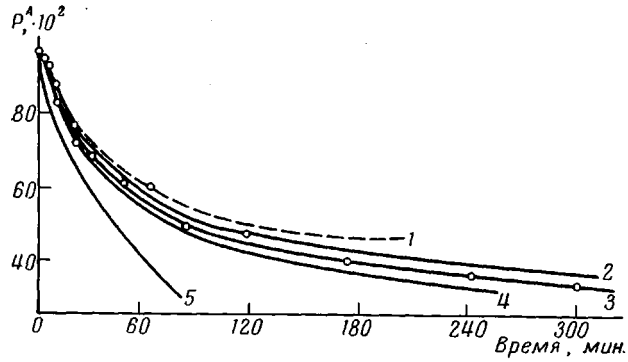


Рис. 6. Расчетные кинетические кривые хлорирования полиэтилена при $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,16 : 0,08$ (*1*); $1 : 0,24 : 0,08$ (*2*); $1 : 0,35 : 0,08$ (*3*); $1 : 0,50 : 0,08$ (*4*); $1 : 1 : 1$ (*5*); точки — экспериментальные данные [29]

и k_2 соответственно. Вставив найденные значения констант в кинетическое уравнение (4), Арендс рассчитал полную кинетическую кривую процесса, которая хорошо совпадала с экспериментальными данными.

Кренцель и др. [29] изучали фотохимическое хлорирование полиэтилена в растворе в хлорбензоле при 50°. Здесь были использованы в качестве моделей два полимера: исходный полиэтилен моделировал звенья типа N_0 (CH_2—CH_2—CH_2), а поливинилхлорид — звенья типа N_2 (CHCl—CH_2—CHCl). По начальным скоростям хлорирования полиэтилена и поливинилхлорида были найдены константы k_0 и k_2 соответственно. Далее по кинетическим уравнениям [47] рассчитывали кинетические кривые реакции, при этом использовали найденные величины k_0, k_2, а значения k_1 варьировали. Как видно из рис. 6, при соотношении $k_1 : k_0 = 0,35 : 1$ рассчитанная кривая хорошо совпала с экспериментальными данными. Заметим, что найденное таким путем отношение $k_1 : k_0 = 0,35$ хорошо согласуется с результатами хлорирования низкомолекулярных парафинов [48, 49].

Аналогичным путем были определены константы для взаимодействия натурального каучука с надбензойной кислотой [30], только константу k_2 оценивали (за отсутствием соответствующей полимерной модели), как в работе Арендса [28].

Большой интерес представляет работа Клеспера и сотр. [31]. Косиндиотактический сополимер метилметакрилат — метакриловая кислота, полученный частичным гидролизом синдиотактического полиметилметакрилата [43] и имеющий случайное распределение звеньев, гидролизовали в условиях, указанных в табл. 1. Затем методом Монте-Карло рассчитывали изменение величин N_0, N_1 и N_2 с конверсией для различных соотношений $k_0 : k_1 : k_2$ и сопоставляли расчеты с результатами экспериментального определения N_0, N_1, N_2 методом ЯМР. Наилучшее согласие расчета с опытом обнаружено для соотношения $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,5 : 0,25$. Заметим, что все четыре реакции, для которых найден полный набор k_0, k_1, k_2, характеризуются замедляющим эффектом соседних звеньев. Именно это обстоятельство дало основание авторам работ [28, 30] рассчитывать по кинетическим кривым в области глубоких конверсий константу k_2. Впрочем и константу k_0 трудно с хорошей точностью определить по начальному участку кинетической кривой в случае сильного ускоряющего эффекта соседа ($k_1 \gg k_0$).

Таким образом, каждый из рассмотренных общих методов определения индивидуальных констант может быть применен к весьма ограниченному кругу объектов. Кроме того, требует специального исследования точность и надежность методов. Например, только в редких случаях удается синтезировать полимеры со стереорегулярностью, близкой к 100%. Было бы весьма полезно оценить ошибки, связанные с недостаточной стереохимической чистотой и композиционной неоднород-

ностью образцов. Ценность таких расчетов усугубляется трудностями экспериментального изучения композиционой неоднородности [50].

Чрезвычайно интересной представляется оценка адекватности различных методов определения констант. Это можно было бы сделать с помощью объектов, допускающих применение независимых методов нахождения констант. Совпадение величин констант, найденных разными методами (например, ЯМР и кинетическими) было бы сильным аргументом в пользу эффективности каждого из них. Важность таких результатов трудно переоценить.

Так, если бы на примере полиметилметакрилата удалось однозначно доказать эффективность использования полимерных моделей, полученных путем гидролиза в условиях, когда эффект соседа подавлен, то этот метод с достаточным основанием мог бы быть использован для определения констант скорости гидролиза других

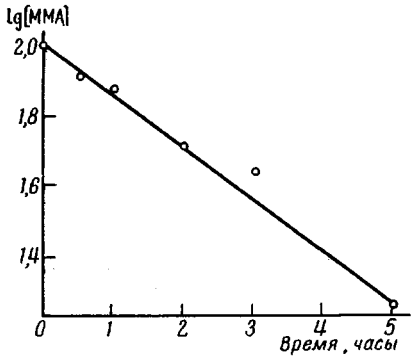


Рис. 7

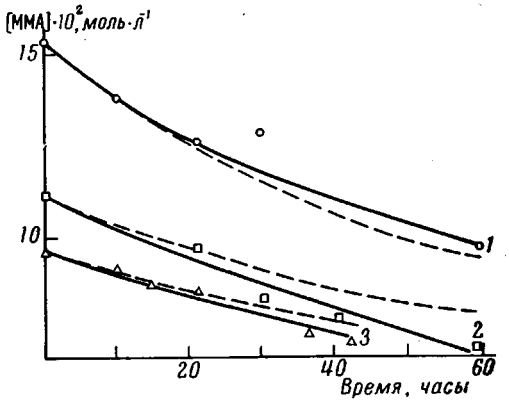


Рис. 8

Рис. 7. Кинетика гидролиза синдиотактического полиметилметакрилата в конц. H_2SO_4 при 50°

Рис. 8. Кинетика щелочного гидролиза косиндиотактических сополимеров метилметакрилат — метакриловая кислота при 145°, 0,05 *М* водный раствор КОН. Исходные сополимеры, полученные кислым гидролизом полиметилметакрилата, имели состав 0,71 (*1*), 0,50 (*2*) и 0,42 (*3*) мол. доли метилметакрилата. Пунктирные кривые — рассчитаны по уравнению (4)

метакрилатов, строение цепи которых экспериментально установить пока не удается.

Эффекты микроструктуры цепи. Теория, учитывающая влияние стереохимического окружения данной функциональной группы макромолекулы на кинетику реакции, пока еще не получила своего развития, если не считать работы [51], но экспериментальное исследование этого эффекта было начато сравнительно давно, и к настоящему времени в ряде случаев определены соотношения констант скорости полимераналогичной реакции для изотактического и синдиотактического расположения реагирующих групп.

Сводка некоторых данных по влиянию стереохимического строения цепи на скорость реакций гидролиза в ряду полиакрилатов и полиметакрилатов приведена в статье Моравца [6]. Обзор эффекта микроструктуры цепи на скорость гидролиза поливинилацетата и ацеталирования поливинилового спирта был дан Сакурада [52].

Из последних работ в этой области заслуживает внимания серия публикаций Харвуда с сотр. [53, 54] по оценке отношения констант скоростей гидролиза изотактических, синдиотактических и гетеротактических триад полиметилметакрилата, определенного с помощью так называемого «двойного радиометрического метода».

Экспериментальная методика состоит в том, что синтезированный полиметил-C^{14}-метакрилат различной микроструктуры подвергается частичному гидролизу с образованием сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты с пониженной радиоактивностью, по сравнению с исходными образцами. Затем эти сополимеры количественно метилируют диазометаном, превращая снова в полиметилметакрилат неизмененной микроструктуры основной цепи, но иной суммарной радиоактивности и изучают кинетику гидролиза как исходных, так и реметилированных образцов. При наличии в полимере эфирных групп различной реакционной способности радиоактивность образца как функция степени гидролиза для таких пар полимеров будет различной.

Сравнение результатов кинетического и радиометрического анализа гидролиза полиметилметакрилата показало, что реакционная способность эфирных групп в центре изотактических триад в 16 раз больше, чем в гетеротактических и в 43 раза больше, чем в синдиотактических триадах. Это показывает, по мнению автора, что

скорость реакции действительно определяется ближайшими соседями, и что изотактическая последовательность звеньев обеспечивает более благоприятное пространственное расположение и внутрицепное взаимодействие, чем иные пространственные конфигурации. Последнее, вполне возможно, связано и с какими-то конформационными эффектами, природа которых до конца неясна.

Таким образом, можно констатировать, что за последние годы значительно продвинута формально-кинетическая теория эффекта соседних звеньев и осуществлены первые определения индивидуальных констант скорости (хотя методы определения констант нельзя считать в достаточной степени разработанными). Значение полученных результатов состоит прежде всего в том, что теперь исследователи получили инструмент для изучения механизма полимераналогичных реакций.

В самом деле, теория устанавливает строго определенную взаимосвязь между соотношениями индивидуальных констант $k_0 : k_1 : k_2$, кинетикой реакции, распределением звеньев и композиционной неоднородностью полимера. Если экспериментальные данные, например по кинетике реакции и строению цепи продуктов, удовлетворяют этим требованиям теории, можно полагать, что специфика изучаемого процесса определяется именно эффектом соседа. В противном случае наблюдаемые закономерности, очевидно, будут обусловлены другими факторами (например конфигурационными, конформационными или надмолекулярными эффектами).

Рассмотрим конкретный пример. Клеспер и сотр. [43] показали, что распределение звеньев в частично гидролизованном синдиотактическом полиметилметакрилате существенно зависит от условий реакции. Оказалось, что при щелочном гидролизе полиметилметакрилата в диоксан-метанольной среде (как и при кислом гидролизе в конц. H_2SO_4) образуются сополимеры со случайным (бернуллиевым) распределением звеньев метилметакрилата (A) и метакриловой кислоты (B). Если такие образцы гидролизовать далее в водном растворе щелочи, то в определенных условиях наблюдается тенденция к блочному распределению звеньев A и B в цепи продукта реакции.

Такое строение цепи могло бы объясняться ускоряющим эффектом звеньев B на гидролиз соседних звеньев A. Представлялось важным проверить, соответствуют ли такому предположению соотношение $k_0 : k_1 : k_2$ (т. е. $k_0 < k_1 \leqslant k_2$) и форма кинетических кривых гидролиза.

Нами было найдено, что гидролиз синдиотактического полиметилметакрилата в конц. H_2SO_4 при 50° протекает как псевдомономолекулярная реакция (рис. 7). Это согласуется с результатами исследования строения цепи продуктов гидролиза полиметилметакрилата в аналогичных условиях [33]. Полученные при кислом гидролизе образцы имеют случайное распределение звеньев A и B в цепи, которое можно рассчитать по формулам (17), и следовательно, могут быть использованы в качестве полимерных моделей.

Три таких образца состава $P\{A\}$ 0,71; 0,50 и 0,42 гидролизовали в водной щелочи (0,05 M КОН) при 145°, т. е. в условиях, когда Клеспер [43] наблюдал тенденцию к блочному распределению звеньев A и B в продуктах гидролиза. Используя значения начальных скоростей гидролиза в этих условиях (рис. 8) и рассчитанные по уравнению (17) величины N_0, N_1 и N_2 для этих образцов, составили систему уравнений вида (14). Решение системы привело к следующим значениям констант $k_0 = k_1 = (1{,}15 \pm \pm 0{,}30) \cdot 10^{-2}$ *л·моль⁻¹ час⁻¹*; $k_2 = 0$, т. е. $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 0$. Рассчитанные по уравнению (4) для этого соотношения констант кинетические кривые гидролиза показаны пунктиром на рис. 8. Как видим, расчетные кривые расходятся с опытными данными, но эти расхождения в изученном диапазоне конверсий лежат в пределах экспериментальных ошибок. Итак, значения констант и форма кинетических кривых могли бы свидетельствовать о замедляющем эффекте соседних звеньев, в то же время блочное строение цепи (проведенные нами измерения ЯМР согласуются с данными Клеспера [43]) принято связывать с ускоряющим эффектом соседа. Таким образом, кинетические данные находятся в явном противоречии с результатами исследования распределения звеньев.

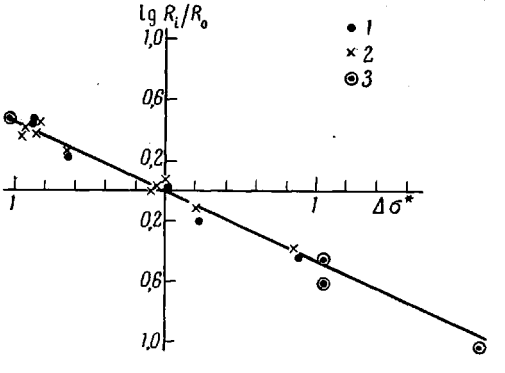


Рис. 9. Результаты обработки данных по хлорированию 1-хлоргексана (*1*); 1-хлороктана (*2*) и полиэтилена (*3*) по уравнению Тафта

Отсюда следует, что характер распределения в данном случае обусловлен не эффектом соседа, а другими факторами. Например, возможно, что в условиях щелочного гидролиза полимер находится в виде микрогеля. Очевидно, поверхностные

слои частиц микрогеля гидролизуются до глубоких конверсий с образованием длинных блоков B, а внутренние — в незначительной степени, так что в макромолекулах сохраняются относительно длинные последовательности A. Результирующий ЯМР-спектр такого образца обнаружит, естественно, тенденцию к блочному распределению.

Аналогичный подход был применен для анализа экспериментальных данных по кватернизации поли-4-винилпиридина бензилхлоридом. По кинетической кривой и уравнению (4) были рассчитаны, как в работе [28], индивидуальные константы скорости, отношения которых оказались равными $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0{,}3 : 0{,}3$. Для этого соотношения констант были рассчитаны описанными выше методами функции композиционного распределения продукта реакции при различных степенях превращения [55]. Результаты расчета хорошо совпали с функциями распределения, найденными экспериментально методом гель-проникающей хроматографии *. Такое совпадение свидетельствует об определяющей роли эффекта соседних звеньев для данной реакции в изученных условиях.

Очевидно, постановка такого рода экспериментов позволяет сделать выбор между альтернативными механизмами процесса и, во всяком случае, оценить роль эффекта соседа в изучаемой реакции.

Следует заметить также, что измерение индивидуальных констант скорости дает ценную информацию о самом механизме влияния соседних групп. В частности, оказалось, что найденные в работе [29] соотношения индивидуальных констант скорости хлорирования полиэтилена удовлетворяют корреляционному уравнению Тафта в форме, учитывающей только индукционное влияние заместителей

$$\lg k_s / k_0 = \rho^* \sigma^*, \qquad (18)$$

где k_0 и k_s — константы скорости стандартного и замещенного соединения соответственно. При этом, как видно из рис. 9, данные о зависимости относительных реакционностей CH_2-групп от индукционных постоянных заместителей для 1-хлоргексана [56], 1-хлороктана [57] и хлорированного полиэтилена [29] хорошо согласуются между собой. Найденное на рис. 9 значение постоянной $\rho^* = -0{,}46$. Отсюда был сделан вывод о том, что причиной замедления хлорирования полиэтилена с глубиной превращения является главным образом индукционный эффект атомов хлора [49].

Широкое применение изложенного выше подхода к исследованию механизма полимераналогичных реакций тесно связано с дальнейшим развитием экспериментальных методов изучения строения цепи сополимеров (методы ЯМР, ИК-спектроскопии, пиролиз в сочетании с хроматографией и т. п.) и определения индивидуальных констант скорости. Решение этих экспериментальных задач должно обеспечить дальнейший прогресс в области исследования закономерностей макромолекулярных реакций.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
29 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, Сб. Кинетика и механизм синтеза и превращения полимеров, изд-во «Наука», 1968.
2. Н. А. Платэ, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, изд-во «Химия», 1970.
3. Н. А. Платэ, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, пленарные лекции, Будапешт, 1969, стр. 651.
4. Н. А. Платэ, Вестник АН СССР, 1970, № 11, 86.
5. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, XIII конгресс Международного союза по чистой и прикладной химии, т. 8, 1971, стр. 123.
6. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, изд-во «Мир», 1968.
7. R. L. Merker, M. J. Scott, G. Haberland, Polymer Preprints, 3, 301, 1962.
8. J. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 47, 222, 1969.
9. N. W. Johnston, Polymer Preprints, 10, 608, 1969.
10. A. Renfrew, P. Morgan, Polythene, London, 1957.
11. А. Я. Бройтман, В. А. Кузнецова, Н. В. Мейс, М. Э. Розенберг, А. Я. Сорокин, Т. П. Толмачева, В. П. Будтов, Н. А. Домничева, Г. А. Познякова, Г. С. Попов, III Симпозиум по физиологически активным полимерам и макромолекулярным моделям биополимеров, Рига, 1971.
12. J. B. Keller, J. Chem. Phys., 37, 2584, 1962.
13. J. B. Keller, ibid., 38, 325, 1963.
14. T. Alfrey, W. C. Lloyd, ibid., 38, 318, 1963.

---

* Экспериментальные результаты получены В. П. Торчилиным, Ю. Э. Киршем, В. А. Кабановым, расчет констант и композиционного распределения выполнен Ю. В. Ноа, А. Д. Литмановичем и Н. А. Платэ.

15. C. B. Arends, ibid., **38**, 322, 1963.
16. L. Lazare, ibid., **39**, 727, 1963.
17. D. A. Mc Quarrie, J. P. Mc Tague, H. Reiss, Biopolymers, **3**, 657, 1965.
18. E. R. Cohen, H. Reiss, J. Chem. Phys., **38**, 680, 1963.
19. J. Semen, J. B. Lando, Polymer Preprints, **10**, 1281, 1969.
20. А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Н. Б. Васильев, А. Л. Тоом, Международная конференция по химическим превращениям полимеров, Братислава, 1971, стр. 56.
21. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., **A3**, 2165, 1965.
22. А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Europ. Polymer J. Suppl., 1969, p. 517.
23. Н. А Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Высокомолек. соед., **А11**, 2204, 1969.
24. О. В. Ноа, А. Я. Темкин, там же, **А11**, 1689, 1969.
25. A. Sippel, E. Heim, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **185**, 97, 1962.
26. H. K. Frensdorf, O. Ekiner, J. Polymer Sci., **5**, **A-2**, 1157, 1967.
27. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Конечные цепи Маркова, изд-во «Наука», 1970, стр. 113.
28. C. B. Arends, J. Chem., Phys., **39**, 1903, 1963.
29. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, И. В. Пастухова, В. А. Агасандян, Высокомолек. соед., **Б11**, 869, 1969.
30. И. А. Туторский, И. Д. Ходжаева, Б. А. Догадкин, Юбилейная конференция МИТХТ, 1970.
31. E. Klesper, W. Gronski, V. Barth, A. Johnsen, Preprints XXIII International Congress IUPAC, v. 1, 1971, p. 418.
32. H. J. Harwood, Angew. Chem., **77**, 405, 1124, 1965.
33. E. Klesper, J. Polymer Sci., **B6**, 313, 663, 1968; E. Klesper, W. Gronski, ibid, **B7**, 727, 1969.
34. Т. Ошима, Т. Иваи, Материалы 18-го годичного собрания Японского полимерного об-ва, ч. II, 1969, стр. 245.
35. T. Saito, Y. Matsumara, S. Hayashi, Polymer J., **1**, 639, 1970.
36. E. G. Brame, J. Polymer Sci., **9**, **A-1**, 2051, 1971.
37. M. L. Bender, M. C. Neveu, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 5388, 1958.
38. E. Gaetjens, H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5328, 1960.
39. T. C. Bruice, U. K. Pandit, ibid, **82**, 5858, 1960.
40. K. Shibatani, K. Fujii, J. Polymer Sci., 8, **A-1**, 1967, 1970.
41. G. Smets, W. De Loecker, J. Polymer Sci., **41**, 375, 1959.
42. N. W. Johnston, H. J. Harwood, J. Polymer Sci., **C22**, 591, 1969.
43. E. Klesper, W. Gronski, V. Barth, Makromolek. Chem., **139**, 1, 1970.
44. А. Д. Литманович, Докл. АН СССР, **165**, 354, 1965.
45. S. Makropadhyay, B. C. Mitra, S. R. Palit, Ind. J. Chem., **7**, 903, 1969.
46. R. M. Fuoss, M. Watanabe, B. D. Coleman, J. Polymer Sci., **48**, 5, 1960.
47. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., **Б9**, 175, 1967.
48. Д. В. Тищенко, Ж. общ. химии, **18**, 43, 1948.
49. Л. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, ВИНИТИ, Деп. № 3080-71 от 7.VII.1971.
50. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, Сб. Новое в методах исследования полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 200.
51. Л. М. Письмен, Высокомолек. соед., **А12**, 1861, 1972.
52. J. Sakurada, Pure and Appl. Chem., **16**, 263, 1968.
53. H. J. Harwood, A. B. Robertson, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1968.
54. A. B. Robertson, H. J. Harwood, Polymer Preprints, **12**, 620, 1971.
55. О. В. Ноа, Диссертация, 1972.
56. М. Н. Гусев, Диссертация, 1970.
57. L. Hörner, L. Schlafer, Liebigs Ann. Chem., **635**, 31, 1960.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ASPECTS OF INVESTIGATION OF POLYMER-ANALOGOUS REACTIONS

N. A. Platé, A. D. Litmanovich

Summary

The present state of the theory and experimental methods of investigation of polymer-analogous reactions is considered. A theory has been developed for a model taking account only of the influence of the nearest neighbors on the reactivity of functi-

onal groups which allows to describe the reaction kinetics, the units distribution in the chain and the composition inhomogeneity of the products as the functions of the individual rate constants k_0, k_1 and k_2 (these constants characterize the reactivity of unreacted units which have 0, 1 and 2 reacted neighbors, respectively). On the basis of this theory it is possible to establish the essential peculiarities of the mechanism of polymer-analogous reactions: if the kinetics, the units distribution and the composition inhomogeneity are described by the same set of constants k_0, k_1 and k_2, the neighboring units are proved to have the determining effect on the reactivity of the macromolecule under the conditions studied. Various methods of determination of the rate constants are discussed. The possibilities of determination of the rate constants with the help of polymeric models and of the assessment of the role of the effect of neighboring units in these reactions are considered, as illustrated by chlorination of polyethylene, hydrolysis of poly(methyl methacrylate) and quaternization of polyvinylpyridine. The most recent data on the investigation of the configuration effects in polymer-analogous reactions are also considered.