

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

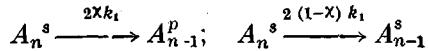
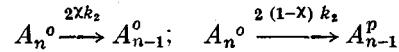
1972

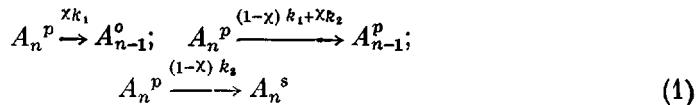
УДК 541.64:542.952/.954.

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРАНОАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В АТАКТИЧЕСКИХ ЦЕПЯХ*Л. М. Письмен*

При проведении полимераналогичных реакций скорость превращения каждого звена макромолекулы обычно оказывается зависящей от того, прореагировали ли соседние звенья. Теоретическому исследованию кинетики такого рода реакций посвящен целый ряд работ [1—9]. Полученные результаты применимы, однако, только к реакциям стереорегулярных полимеров. Превращения атактических макромолекул должны описываться более сложными кинетическими закономерностями, связанными с различием в степени взаимного влияния соседних звеньев, находящихся в изо- и синдиоположении по отношению друг к другу.

Рассмотрим необратимую реакцию в атактической цепи. Чтобы отвлечься от несущественных краевых эффектов, будем считать цепь бесконечной. Пусть k_0 обозначает константу скорости реакции звена, оба соседа которого не прореагировали, а k_1 и k_2 — константы скорости реакции звена с одним прореагировавшим соседом, находящимся соответственно в синдио- и изоположении. Если реакция автокаталитическая, то можно считать, что прореагировавший сосед в изоположении способен ускорять ее в большей степени, так что $k_2 > k_1 > k_0$. Для описания кинетики реакции в целом будем следить за изменением во времени относительного количества групп, состоящих из n непрореагировавших звеньев и ограниченных с обеих сторон звеньями, успевшими вступить в реакцию. Такие группы мы будем, следуя терминологии Келлера [3], называть n -кластерами. Очевидно, в атактическом полимере следует различать три типа кластеров, различие между которыми определяется их «концевой микротактичностью», т. е. тем, находятся ли крайнее звено кластера и его прореагировавший сосед в изо- или синдиоположении. Назовем оба положения соответственно концевой изотактичностью и концевой синдиотактичностью. Будем называть открытым, полуоткрытым и закрытым кластером, имеющий соответственно два, один и ноль изотактических концов (и, следовательно, ноль, один, два синдиотактических конца). Очевидно, константы скорости реакции превращения n -кластера каждого из перечисленных типов в $(n - 1)$ -кластер за счет реакции одного из крайних звеньев равны соответственно $2k_2$, $k_1 + k_2$ и $2k_1$. Пусть вероятности изо- и синдиоположения соседних звеньев постоянны вдоль всей цепи и равны χ и $1 - \chi$ соответственно. Обозначая открытые, полуоткрытые и закрытые n -кластеры символами A_n^o , A_n^p , A_n^s , мы можем записать схему их превращений при реакции крайних звеньев в следующем виде:





Здесь над каждой стрелкой обозначена соответствующая константа скорости. Скорость распада кластера за счет реакции его внутреннего звена



одинакова для кластеров всех трех типов. При этом из открытого кластера образуется с вероятностью χ^2 пара открытых, с вероятностью $2\chi(1-\chi)$ — открытый и полуоткрытый и с вероятностью $(1-\chi)^2$ — два полуоткрытых кластера. Из полуоткрытого кластера образуется с вероятностью χ^2 — полуоткрытый и открытый, с вероятностью $\chi(1-\chi)$ — два полуоткрытых, с той же вероятностью — открытый и закрытый и с вероятностью $(1-\chi)^2$ — полуоткрытый и закрытый кластеры. Из закрытого кластера образуется с вероятностью χ^2 два полуоткрытых, с вероятностью $2\chi(1-\chi)$ — полуоткрытый и закрытый и с вероятностью $(1-\chi)^2$ — два закрытых кластера.

Определим концентрацию n -кластеров каждого типа как отношение их количества к полному числу звеньев в цепи макромолекулы и обозначим концентрации открытых, полуоткрытых и закрытых n -кластеров через c_n^o , c_n^p , c_n^s соответственно. Согласно сказанному выше, изменение концентраций всех n -кластеров со временем будет определяться системой кинетических уравнений

$$\begin{aligned}
 dc_n^o/dt = & -[2k_2 + k_0(n-2)]c_n^o + 2\chi k_2 c_{n+1}^o + \\
 & + \chi k_1 c_{n+1}^p + \chi k_0 \sum_{m=n+2}^{\infty} (2c_m^o + c_m^p) \\
 dc_n^p/dt = & -[k_1 + k_2 + k_0(n-2)]c_n^p + 2(1-\chi)k_2 c_{n+1}^o + \\
 & + [(1-\chi)k_1 + \chi k_2]c_{n+1}^p + 2\chi k_1 c_{n+1}^s + k_0 \sum_{m=n+2}^{\infty} [2(1-\chi)c_m^o + c_m^p + 2\chi c_m^s] \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dc_n^s/dt = & -[2k_1 + k_0(n-2)]c_n^s + (1-\chi)k_2 c_{n+1}^p + \\
 & + 2(1-\chi)k_1 c_{n+1}^s + (1-\chi)k_0 \sum_{m=n+2}^{\infty} (c_m^p + 2c_m^s)
 \end{aligned}$$

Эти уравнения справедливы для $n \geq 2$. Уравнения для 1-кластеров, т. е. изолированных непрореагировавших звеньев, следует выписать отдельно. Очевидно, 1-кластеров также будет три типа; так как изолированное звено имеет два прореагировавших соседа, скорость его превращения следует характеризовать особой константой. Обозначая константы скорости исчезновения открытых, полуоткрытых и закрытых 1-кластеров через k^o , k^p , k^s соответственно, имеем

$$dc_1^o/dt = -k^o c_1^o + 2\chi k_2 c_2^o + \chi k_1 c_2^p + \chi k_0 \sum_{m=3}^{\infty} (2c_m^o + c_m^p)$$

$$dc_1^p/dt = -k^p c_1^p + 2(1-\chi)k_2 c_2^o + [(1-\chi)k_1 + \chi k_2]c_2^p +$$

$$+ 2\chi k_1 c_2^s + k_0 \sum_{m=3}^{\infty} [2(1-\chi)c_m^o + c_m^p + 2\chi c_m^s] \quad (4)$$

$$dc_1^s/dt = -k^s c_1^s + (1-\chi) k_2 c_2^p + 2(1-\chi) k_1 c_2^s +$$

$$+ (1-\chi) k_0 \sum_{m=3}^{\infty} (c_m^p + c_m^s)$$

Заметим, что концентрации 1-кластеров не входят в основную систему уравнений (3) и, если последняя разрешена, интегрирование уравнений (4) не составляет труда. В случае автокаталитической реакции 1-кластеры не могут накапливаться в заметных количествах, так что их можно не принимать во внимание при расчете суммарной степени превращения, не внося в расчет заметной ошибки. В этом случае можно избежать непрincipиальных усложнений, положив $k^o = 2k_2 - k_0$, $k^p = k_1 + k_2 - k_0$, $k^s = 2k_1 - k_0$. При этом система уравнений (3) будет справедливой и при $n = 1$.

Так как в начале процесса имеются только непрореагировавшие звенья, при $t = 0$ вся полимерная цепь составляет один бесконечный кластер. Соответственно начальное условие для системы (3) имеет вид

$$c_n^o = c_n^p = c_n^s = 0, \quad p = \sum_{n=1}^{\infty} n(c_n^o + c_n^p + c_n^s) = 1 \quad \text{при } t = 0 \quad (5)$$

Решение системы уравнений (3), как нетрудно убедиться непосредственной подстановкой, имеет вид

$$c_n^o = e^{-nk_0 t} \varphi_o(t); \quad c_n^p = e^{-nk_0 t} \varphi_p(t); \quad c_n^s = e^{-nk_0 t} \varphi_s(t), \quad (6)$$

где функции $\varphi_o(t)$, $\varphi_p(t)$, $\varphi_s(t)$ удовлетворяют системе уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_o}{dt} &= -2 \left[k_2(1-\chi e^{-k_0 t}) - k_0 \left(1 + \frac{\chi e^{-2k_0 t}}{1-e^{-k_0 t}} \right) \right] \varphi_o + \\ &\quad + \chi \left[k_1 e^{-k_0 t} + \frac{k_0 e^{-2k_0 t}}{1-e^{-k_0 t}} \right] \varphi_p \\ \frac{d\varphi_p}{dt} &= - \left[k_1 + k_2 + \{(1-\chi)k_1 + \chi k_2\} e^{-k_0 t} - k_0 \left(2 + \frac{e^{-2k_0 t}}{1-e^{-k_0 t}} \right) \right] \varphi_p + \\ &\quad + 2(1-\chi) \left[k_2 e^{-k_0 t} + \frac{k_0 e^{-2k_0 t}}{1-e^{-k_0 t}} \right] \varphi_o + 2\chi \left[k_1 e^{-k_0 t} + \frac{k_0 e^{-2k_0 t}}{1-e^{-k_0 t}} \right] \varphi_s \quad (7) \\ \frac{d\varphi_s}{dt} &= -2 \left[k_1 \{1 - (1-\chi)e^{-k_0 t}\} - k_0 \left\{ 1 + \frac{(1-\chi)e^{-2k_0 t}}{1-e^{-k_0 t}} \right\} \right] \varphi_s + \\ &\quad + (1-\chi) \left[k_2 e^{-k_0 t} + \frac{k_0 e^{-2k_0 t}}{1-e^{-k_0 t}} \right] \varphi_p \end{aligned}$$

Начальное условие к системе (7) имеет вид $\varphi_o = \varphi_p = \varphi_s = 0$. Тем не менее, ее решение отлично от нуля, так как коэффициенты при φ_o , φ_p и φ_s в правых частях всех трех уравнений обращаются при $t = 0$ в бесконечность. Используя начальное условие (5) для доли непрореагировавших звеньев p , находим решение системы (7) на малых временах в виде ряда

$$\varphi_o = \chi^2 k_0^2 t^2 \{1 - [k_0 + (1-\chi)(k_2 - k_1)]t + O(k_0^2 t^2)\}$$

$$\varphi_p = 2\chi(1-\chi)k_0^2 t^2 \{1 - [k_0 + (\frac{1}{2}-\chi)(k_2 - k_1)]t + O(k_0^2 t^2)\}$$

$$\varphi_s = (1 - \chi)^2 k_0^2 t^2 \{1 - [k_0 - \chi(k_2 - k_1)]t + O(k_0^2 t^2)\} \quad (8)$$

$$p = (\varphi_o + \varphi_p + \varphi_s) \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nk_0 t} = \frac{(\varphi_o + \varphi_p + \varphi_s) e^{-k_0 t}}{(1 - e^{-k_0 t})^2} = 1 - k_0 t + O(k_0^2 t^2)$$

Как и следовало ожидать, на начальном участке характерным временным реакции служит величина k_0^{-1} . Найти аналитическое решение системы (7) при всех t , вообще говоря, невозможно, но ее численное решение не встретит затруднений, если воспользоваться разложением в ряд (8) на начальном участке.

Приближенное аналитическое решение уравнений (7) может быть найдено в практически важном случае автокаталитической реакции, когда скорость превращения резко возрастает под влиянием прореагировавшего соседнего звена, находящегося в изоположении, и соответственно величина k_2 значительно превосходит k_1 и k_0 . Очевидно, что в этом случае открытые и полуоткрытые кластеры неустойчивы и быстро превращаются в закрытые кластеры меньшего размера, реагирующие с гораздо меньшей скоростью. Вводя новые переменные $\tau = k_0 t$, $\psi_o = (k_2/k_0)^2 \varphi_o$, $\psi_p = (k_2/k_0) \varphi_p$ и безразмерные параметры $\mu = k_1/k_0$, $\varepsilon = k_0/k_2 \ll 1$, приводим систему уравнений (7) к виду

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{d\psi_o}{d\tau} &= -2(1 - \chi e^{-\tau}) \psi_o + \chi \left(\mu e^{-\tau} + \frac{e^{-2\tau}}{1 - e^{-\tau}} \right) \psi_p \\ \varepsilon \frac{d\psi_p}{d\tau} &= -(1 - \chi e^{-\tau}) \psi_p + 2\chi \left(\mu e^{-\tau} + \frac{e^{-2\tau}}{1 - e^{-\tau}} \right) \psi_o \\ \frac{d\varphi_s}{d\tau} &= -2 \left[\mu \{1 - (1 - \chi) e^{-\tau}\} - \left\{ 1 + \frac{(1 - \chi) e^{-2\tau}}{1 - e^{-\tau}} \right\} \right] \varphi_s + (1 - \chi) e^{-\tau} \psi_p \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь в правых частях уравнений опущены члены, пропорциональные ε и ε^2 . Первые два уравнения системы (9) содержат малый параметр при производной по времени. Это означает, что повсюду, кроме малого начального участка ($\tau \sim \varepsilon \ll 1$) производные по времени в этих уравнениях могут быть отброшены и функции ψ_o , ψ_p быстро (за время $t \sim k_2^{-1}$) выходят на квазистационарные значения

$$\psi_p = \frac{2\chi}{e^\tau - \chi} \left(\mu + \frac{1}{e^\tau - 1} \right) \varphi_s; \quad \psi_o = \left[\frac{\chi}{e^\tau - \chi} \left(\mu + \frac{1}{e^\tau - 1} \right) \right]^2 \varphi_s \quad (10)$$

С учетом уравнения (10) интегрирование последнего уравнения системы (9) дает

$$\varphi_s = \left[(1 - e^{-\tau}) \left(\frac{1 - \chi e^{-\tau}}{1 - \chi} \right)^{\frac{1}{\chi} [\mu(1-\chi)-1]} e^{-(\mu-1)\tau} \right]^2 \quad (11)$$

Эта формула справедлива с точностью до членов порядка ε (или $\mu\varepsilon$) в течение всего процесса, кроме очень малого начального периода ($\tau \lesssim \varepsilon$). С той же степенью точности все непрореагировавшие звенья находятся в закрытых кластерах (число полуоткрытых пропорционально $\mu\varepsilon$, а открытых $(\mu\varepsilon)^2$). Таким образом, в нулевом приближении по малому параметру ε , доля непрореагировавших звеньев равна

$$\begin{aligned} p &= \sum_{n=1}^{\infty} n c_n^s = \frac{\varphi_s e^{-\tau}}{(1 - e^{-\tau})^2} = e^{-\tau} \left\{ \left(\frac{1 - \chi e^{-\tau}}{1 - \chi} \right)^{\frac{1}{\chi} [\mu(1-\chi)-1]} \times \right. \\ &\quad \left. \times e^{-(\mu-1)\tau} \right\}^2 = \left(\frac{1 - \chi e^{-k_0 t}}{1 - \chi} \right)^{\frac{2}{\chi} \left[\frac{k_1}{k_0} (1-\chi)-1 \right]} e^{-(2k_1-k_0)t} \end{aligned} \quad (12)$$

В пределе $\chi \rightarrow 0$ формула (12) дает выражение для степени превращения в стереорегулярном (синдиотактическом) полимере

$$p = e^{-k_0 t} \exp \{-2(k_1 - k_0)[t - (1 - e^{-k_0 t})]\}, \quad (13)$$

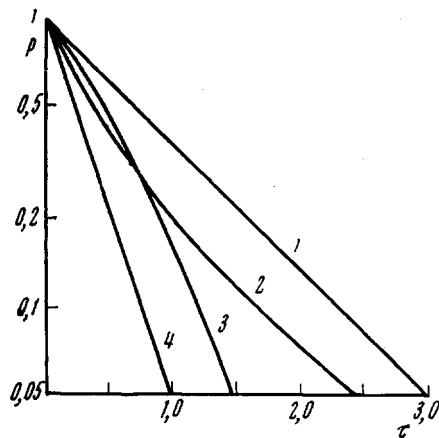
согласующееся с полученными ранее результатами. Если автокаталитический эффект существен не только в изо-, но и в синдиоположении ($k_1 \gg k_0$, но по-прежнему $k_2 \gg k_1$), то при умеренных степенях превращения ($p \sim e^{-t}$) вместо (12), (13) можно пользоваться простой приближенной формулой

$$p = \exp \left(-\frac{k_0 k_1}{1 - \chi} t^2 \right) \quad (14)$$

В этих условиях характерное время процесса на его основной стадии равно, таким образом, $\left(\frac{1 - \chi}{k_0 k_1} \right)^{\frac{1}{2}}$.

На рисунке показано изменение доли непрореагировавших звеньев p со временем для атактического полимера с $\chi = 0,5$ и чистого синдиотактического полимера. Из рисунка видно, что при одном и том же значении параметра $\mu = k_1 / k_0$ наблюдаемая скорость реакции будет выше в атактическом полимере, что объясняется, очевидно, сильным автокаталитическим действием соседних звеньев, находящихся в изоположении. Следует особо отметить, что сама константа k_2 , характеризующая этот автокаталитический эффект, в окончательное решение не входит. Пока константа k_2 велика по сравнению с двумя другими, процесс нечувствителен к ее изменению. Отсюда следует, что эту константу нельзя найти по кинетическим данным, полученным в опытах с атактическим полимером. Строго говоря, для ее определения потребовалось бы проводить измерения с относительной погрешностью, намного меньшей величины $\mu \varepsilon = k_1 / k_2$. В то же время для определения константы k_1 чистый синдиотактический образец не требуется.

Требования к чистоте изотактического полимера, необходимой для определения константы k_2 , будут, вообще говоря, тем выше, чем сильнее ожидаемый автокаталитический эффект. Определяющую роль здесь будет играть величина параметра $\omega = [(1 - \chi) / \chi] (k_2 / k_1)$. Формула (12) справедлива при $\omega \gg 1$, а формула Келлера для изотактического полимера (т. е. формула (13) с заменой k_1 на k_2) — при $\omega \gg 1$. Если проводить опыты с недостаточно чистым изотактическим полимером и пользоваться при кинетических расчетах формулами, выведенными для стереорегулярных полимеров, то полученная оценка величины k_2 неизбежно окажется заниженной. Проверить, достаточно ли чист изотактический образец для кинетических измерений, лучше всего, варьируя величину χ . При $\omega \gg 1$ кривая $p(\tau)$ сдвигается с приближением χ к единице вниз, однако ее предельный наклон (в полулогарифмических координатах) остается неизменным и равным $2k_1 / k_0 - 1$. В области $\omega \sim 1$ дальнейшее приближение χ



Зависимость доли непрореагировавших звеньев p от безразмерного времени τ при $\chi = 0$ (1, 3), $0,5$ (2, 4) и $\mu = 1$ (1, 2), 2 (3, 4)

к единице приводит к резкому увеличению предельного наклона до величины $2k_2/k_0 - 1$, достигаемой при $\omega \ll 1$. Дальнейшее повышение чистоты полимера не должно существенно влиять на кинетику процесса. Очевидно, варьируя чистоту изотактического полимера, можно установить, в какой из названных областей проводится эксперимент и требуется ли достижение большей степени стереорегулярности.

Качественный характер решения при $\omega \sim 1$ можно понять, учитывая, что реакция крайних звеньев кластеров будет идти в этих условиях с эффективной (усредненной) константой скорости

$$k^* = \left(\frac{\chi}{k_2} + \frac{1-\chi}{k_1} \right)^{-1} = \frac{k_1}{1-\chi} \left(1 + \frac{1}{\omega} \right)^{-1} \quad (15)$$

При сильном автокаталитическом эффекте доля непрореагировавших звеньев будет определяться (в области умеренных превращений) приближенной формулой

$$p = e^{-k_0 k^* t^2} = \exp \left\{ -k_0 t^2 / \left(\frac{\chi}{k_2} + \frac{1-\chi}{k_1} \right) \right\} \quad (16)$$

При $\omega \gg 1$ эта формула переходит в формулу (14), а при $\omega \ll 1$ — в соответствующую формулу для изотактического полимера $p = e^{-k_0 k_1 t^2}$.

Особо следует рассмотреть случай, когда реакция звеньев с двумя непрореагировавшими соседями полностью заторможена, так что в качестве исходного вещества приходится брать сополимер, содержащий небольшую долю превращенных звеньев. В этом случае кинетические уравнения для концентраций кластеров получаются из уравнений (3) и (4), если положить там $k_0 = 0$. Начальные условия будут, однако, существенно иными. При хаотическом распределении примеси в исходной цепи начальные концентрации кластеров будут подчиняться распределению Флори

$$\begin{aligned} c_n^o(0) &= \chi^2 v^2 (1-v)^n; \quad c_n^p(0) = 2\chi (1-\chi) v^2 (1-v)^n; \\ c_n^s(0) &= (1-\chi)^2 v^2 (1-v)^n, \end{aligned} \quad (17)$$

где v — исходное число превращенных звеньев. Точное решение кинетических уравнений в рассматриваемом случае хотя и может быть получено аналитически, но слишком громоздко. Мы ограничимся тем, что приведем простую формулу, определяющую долю непрореагировавших звеньев при $v \ll 1$

$$p = \exp \left\{ - \frac{2k_1 k_2 v t}{\chi k_1 + (1-\chi) k_2} \right\} = e^{-2k^* v t} \quad (18)$$

Таким образом, зависимость $p(t)$ изображается в полулогарифмических координатах прямой с наклоном, пропорциональным исходной доле превращенных звеньев v . Отметим близкое родство формул (16) и (18). При малой величине k_0 , как и при малом v , число кластеров будет малым, а их средний размер — большим и, таким образом, процесс будет протекать в сходных условиях. Формулу (16) можно получить из уравнения (18), положив $v = \frac{1}{2} k_0 t$, что примерно равно среднему числу кластеров,

имеющихся в системе в течение периода $(0, t)$.

Все выведенные выше зависимости существенным образом зависят от параметра χ , и его точное определение является непременным условием кинетических исследований. В качестве одного из методов определения χ может быть использована реакция исходного полимера с бифункциональным заместителем, способным соединяться с парой соседних звеньев, находящихся в изоположении. Известно, что если такая реакция протекает необратимо, определенная доля звеньев неизбежно остается незанятой [10]. Обозначим через γ_n среднее число звеньев в группе из n последова-

тельно расположенных звеньев, находящихся в изоположении друг к другу, которые останутся непрореагировавшими при протекании реакции замещения до конца. Нетрудно убедиться, что величины γ_n можно последовательно вычислить с помощью рекуррентной формулы

$$\gamma_n = \frac{2}{n-1} \sum_{m=0}^{n-2} \gamma_m \quad (n \geq 2); \quad \gamma_0 = 0, \quad \gamma_1 = 1 \quad (19)$$

или

$$(n-1)\gamma_n = (n-2)\gamma_{n-1} + 2\gamma_{n-2}; \quad \gamma_0 = 0, \quad \gamma_1 = 1 \quad (20)$$

Полная доля незанятых звеньев равна

$$\gamma = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \gamma_n, \quad (21)$$

где a_n — концентрация групп из n звеньев, находящихся в изоположении, в исходном полимере. Величины a_n описываются распределением Флори

$$a_n = (1 - \chi)^2 \chi^{n-1} \quad (22)$$

Если ввести производящую функцию

$$g(x) = \sum_{n=1}^{\infty} x^{n-1} \gamma_n, \quad (23)$$

то формула (21) сводится с учетом формулы (22) к виду

$$\gamma = (1 - \chi)^2 g(\chi) \quad (24)$$

Уравнение для производящей функции $g(x)$ получаем, умножая соотношения (19) или (20) на x^{n-1} и суммируя их от $n = 2$ до $n = \infty$

$$dg/dx = [2x/(1-x)]g; \quad g(0) = 1 \quad (25)$$

Отсюда

$$g = e^{-2x}/(1-x)^2 \quad (26)$$

Подставляя формулу (26) в уравнение (24), получаем формулу для определения параметра χ , исходя из измеряемой на опыте доли незанятых звеньев

$$\chi = \frac{1}{2} \ln \frac{1}{\gamma} \quad (27)$$

При $\chi = 1$ (изотактический полимер) доля незанятых звеньев будет равна e^{-2} , согласно известному результату Флори [10]. С уменьшением χ величина γ монотонно увеличивается, становясь равной единице в случае синдиотактического полимера ($\chi = 0$).

Автор выражает признательность А. Д. Литмановичу за обсуждение работы и ценные советы.

Выводы

1. Выведены уравнения для расчета степени превращения атактического полимера с учетом различной степени взаимного влияния соседних звеньев, находящихся в изо- и синдиоположении.

2. Получено и проанализировано аналитическое выражение для степени превращения, достижаемой в автокаталитическом процессе.

3. Показано, что при сильном автокаталитическом воздействии соседних звеньев, находящихся в изоположении, скорость процесса нечувствительна к величине соответствующей константы скорости.

4. Сформулированы требования к чистоте изотактического полимера, необходимой для правильного измерения константы скорости реакции звена с прореагировавшим соседом.

5. Предложен способ вычисления доли звеньев, находящихся в изоположении, путем реакции полимера с бифункциональным заместителем.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
8 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alfrey, Jr. W., Lloyd, J. Chem. Phys., **38**, 318, 1962.
2. C. B. Arends, J. Chem. Phys., **38**, 322, 1962.
3. J. B. Keller, J. Chem. Phys., **37**, 2584, 1962.
4. J. B. Keller, J. Chem. Phys., **38**, 325, 1962.
5. L. Lazare, J. Chem. Phys., **39**, 727, 1963.
6. D. A. McQuarrie, J. P. McTague, H. Reiss, Biopolymers, **3**, 657, 1965.
7. D. A. McQuarrie, Advances Chem. Phys., **15**, 149, 1969.
8. А. Д. Литманович, Н. А. Платэ, О. В. Ноа, В. И. Голяков, Europ. Polymer J., **5**, 517, 1969.
9. И. Б. Кренцель, А. Д. Литманович, Высокомолек. соед., **B9**, 175, 1967.
10. R. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.

KINETICS OF POLYMER-ANALOGOUS TRANSFORMATIONS IN ATACTIC CHAINS

L. M. Pis'men

Summary

Equations have been deduced allowing to calculate the conversion degree of an atactic polymer with due regard for different extent of mutual influence of adjacent units in iso- and syndio-positions. An analytical solution has been found for the case of an autocatalytic process. An analysis of this solution has shown that in the case of a strong accelerating effect of adjacent units in iso-position, the process rate is insensitive to the value of the corresponding rate constant. The requirements for the purity of isotactic polymer have been established which are necessary for correct measurement of the rate constant of the reaction between the given and the already reacted units.
