

УДК 541(127+24)

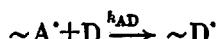
КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВКЛАДА
ДОНОРНО-АКЦЕНТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РЕАКЦИЮ РОСТА
ЦЕПИ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

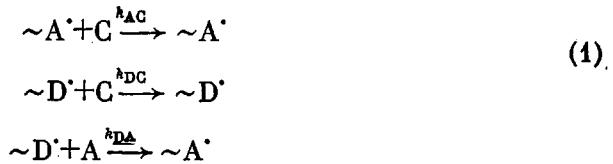
Георгиев Г. С., Голубев В. Б., Зубов В. П.

Предлагается кинетический метод для определения количественного вклада присоединения свободных мономеров и их донорно-акцепторных комплексов в реакцию роста цепи при чередующейся радикальной сополимеризации. Метод основан на определении положений максимума на кривой зависимости скорости сополимеризации от состава мономерной смеси при различных концентрациях мономеров.

Чередующаяся радикальная сополимеризация привлекает в последние годы внимание многих исследователей вследствие большой теоретической и практической значимости этих процессов. Несмотря на это, механизм роста цепи при образовании чередующихся полимеров продолжает оставаться предметом дискуссий [1–12]. Из существующих на этот счет гипотез можно выделить две, характеризующие крайние точки зрения. Согласно первой из них, предполагается участие в росте цепи свободных молекул мономеров; вторая предполагает, что рост цепи осуществляется путем гомополимеризации донорно-акцепторных комплексов сомономеров. Методом ЭПР удалось показать, что при пониженных температурах в зависимости от природы системы может реализоваться как первый, так и второй механизмы [13, 14]. Можно было полагать, что наряду с указанными крайними случаями может существовать множество случаев, в которых мономеры с определенной вероятностью могут присоединяться к радикалам роста как в свободном состоянии, так и в виде комплексов, причем вклад «свободномономерного» и «комплексного» механизмов даже для одной и той же мономерной системы может зависеть от состава мономерной смеси, растворителя, концентрации мономеров, температуры. Такое предположение подтверждается анализом многочисленных экспериментальных данных по чередующейся сополимеризации [15–49]. Несмотря на наличие работ, посвященных кинетическому анализу ряда чередующихся систем, до сих пор не разработаны методы, позволяющие определить вероятности роста цепи по «свободномономерному» ($P(M)$) и «комплексному» ($P(C)$) механизмам. В данной работе предлагается метод решения этой задачи, основанный на определениях сдвига максимумов на кривых скорость сополимеризации — состав мономерной смеси при разных концентрациях мономеров.

Обозначим молекулу акцептора, донора и донорно-акцепторного комплекса соответственно символами A , D и C , тогда в соответствии с предположением о «свободномономерном» и «комплексном» механизмах рост цепей можно представить в виде следующей схемы:





Так как реакция бимолекулярного обрыва при радикальной гомо- и сополимеризации является диффузионно-контролируемым процессом [50–55], то в соответствии с [55] можно ввести общую константу скорости обрыва k_o . Полную концентрацию радикалов роста обозначим $[m^\cdot] = [\sim A^\cdot] + [\sim D^\cdot]$.

Обозначим далее

$$\beta_1 = \frac{k_{AC}}{k_{AD}} \quad \text{и} \quad \beta_2 = \frac{k_{DC}}{k_{DA}}$$

Для определения положения $(v_p)_{\max}$ преобразуем выражение для скорости сополимеризации

$$\begin{aligned}
 v_p = -\frac{d([A] + [D])}{dt} = k_{AD}[\sim A^\cdot][D] + 2k_{AC}[\sim A^\cdot][C] + \\
 + k_{DA}[\sim D^\cdot][A] + 2k_{DC}[\sim D^\cdot][C],
 \end{aligned} \tag{2}$$

выражая $[\sim A^\cdot]$ и $[\sim D^\cdot]$ через $[m^\cdot]$,

$$[\sim A^\cdot] = [m^\cdot] - [\sim D^\cdot] = \frac{k_{DA}[A][m^\cdot]}{k_{DA}[A] + k_{AD}[D]} \tag{3}$$

Для упрощения задачи рассмотрим сначала случай, когда равновесная константа образования донорно-акцепторных комплексов K мала, так что

$$[C] \approx K[A][D] \tag{4}$$

Подставляя выражения (3) и (4) в (2) для v_p , получаем

$$v_p = 2k_{AD}[m^\cdot] \cdot \frac{(1 + \beta_2 K[M])[A] + K(\beta_1 \beta_2)[A]}{\alpha + \frac{[A]}{[M] - [A]}}, \tag{5}$$

где $\alpha = k_{AD}/k_{DA}$, $[m^\cdot] = (v_i/k_o)^{0.5}$, v_i – скорость инициирования.

Если принять, что скорость инициирования не зависит от $[A]/[D]$ при $[M] = \text{const}$, из условия максимума $\partial v_p / \partial [A] = 0$ получается уравнение, позволяющее определить либо положение $(v_p)_{\max}$ при известных α , β_1 и β_2 , либо α , β_1 и β_2 по некоторым положениям $(v_p)_{\max}$

$$a\alpha\beta_1 + b\alpha\beta_2 + c\alpha + d\beta_1 + e\beta_2 = f, \tag{6}$$

где $a = 2K[\bar{A}][\bar{D}]$; $b = K([\bar{D}]^2 - [\bar{A}][\bar{D}])$; $c = [\bar{D}]$

$$d = \frac{K[\bar{A}]^2([\bar{D}] - [\bar{A}])}{[\bar{D}]}; \quad e = -2K[\bar{A}]^2; \quad f = [\bar{A}]^2/[\bar{D}]$$

Здесь $[\bar{A}]$ и $[\bar{D}]$ – концентрация акцепторного и донорного мономера в точке максимума $(v_p)_{\max}$.

Из уравнения (6) можно получить следующее квадратное уравнение относительно $[\bar{A}]/[\bar{D}]$:

$$\begin{aligned}
 & [K([M] - 2[\bar{A}])\beta_1 - 1] \left(\frac{[\bar{A}]}{[\bar{D}]} \right)^2 - 2K([\bar{A}]\beta_2 - \alpha\beta_1) \frac{[\bar{A}]}{[\bar{D}]} + \\
 & + \alpha[K([M] - 2[\bar{A}])\beta_2 + 1] = 0
 \end{aligned} \tag{7}$$

Здесь важно отметить, что $[\bar{A}]/[\bar{D}]$ зависит от концентрации мономеров $[M]$, т. е. с изменением $[M]$ положение $(v_p)_{\max}$ должно сдвигаться по оси состава мономеров.

Совершенно другая картина получается, когда рост цепи происходит только по «свободномономерному» или только по «комплексному» механизму. В первом случае $\beta_1 = \beta_2 = 0$, и из уравнения (6) с учетом (6') получаем

$$[\bar{A}]/[\bar{D}] = \alpha^{0.5} \quad (8)$$

Это означает, что положение $(v_p)_{\max}$ не должно меняться с изменением $[M]$. Это утверждение является также следствием кинетической схемы, введенной в предположение о «комплексном» механизме роста цепи [1, 24, 47]. Обычно в этом случае v_p выражается уравнением [47]

$$v_p = k[C][m] \quad (9)$$

В рамках рассматриваемой кинетической схемы оно получается при условии, что $[\bar{D}] \rightarrow 0$. Действительно из уравнения (1) следует, что в этом случае

$$v_p = 2[C](k_{AC}[\sim A^{\cdot}] + k_{DC}[\sim D^{\cdot}]) \quad (9')$$

Если $[\bar{D}] \rightarrow 0$, то выражение (9') становится эквивалентным (9). Это предположение означает рост цепи только с акцепторными радикалами роста. Оно является основным постулатом гипотезы «комплексного» механизма [24, 33] и обосновывается более высокой стабильностью акцепторных радикалов по сравнению с донорными и часто наблюдаемым подавлением реакции передачи цепи при чередующейся сополимеризации.

Из выражения (9) условие максимума v_p можно записать в виде

$$\partial[C]/\partial[A] = 0 \quad (10)$$

Из этого уравнения для комплекса произвольной стехиометрии $-A_mD_n$ с учетом выражения (4) легко получить

$$[\bar{A}]/[\bar{D}] = m/n, \quad (11)$$

что указывает на независимость положения $(v_p)_{\max}$ от общей концентрации мономера. Легко показать, что это выполняется и при росте с двумя типами цепей по комплексному механизму.

Следовательно, если с изменением $[M]$ максимум скорости сополимеризации наблюдается всегда при одном и том же соотношении мономеров, то это свидетельствует о том, что рост происходит либо только по комплексному, либо только по свободномономерному механизму. При этом, если $[\bar{A}]/[\bar{D}] \neq m/n$, это означает, что комплексы не принимают участие в росте цепи, а $[\bar{A}]/[\bar{D}] = \alpha$, что может рассматриваться как метод определения отношения констант перекрестного роста.

Если, однако, $(v_p)_{\max}$ для разных $[M]$ наблюдается при различных $[\bar{A}]/[\bar{D}]$, то, определив это отношение для трех различных $[M]$ из уравнения (6), получаем нелинейную систему уравнения с неизвестными α, β_1, β_2

$$(a_i\alpha + d_i)\beta_1 + (b_i\alpha + e_i)\beta_2 + c_i\alpha = f_i \quad (i=1, 2, 3) \quad (12)$$

Кроме численного, можно предложить следующий аналитический метод ее решения. Из выражения (12) для α получается кубическое уравнение

$$\alpha = \frac{\begin{vmatrix} a_1\alpha + d_1 & b_1\alpha + e_1 & f_1 \\ a_2\alpha + d_2 & b_2\alpha + e_2 & f_2 \\ a_3\alpha + d_3 & b_3\alpha + e_3 & f_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1\alpha + d_1 & b_1\alpha + e_1 & c_1 \\ a_2\alpha + d_2 & b_2\alpha + e_2 & c_2 \\ a_3\alpha + d_3 & b_3\alpha + e_3 & c_3 \end{vmatrix}}, \quad (13)$$

решение которого облегчается требованием $\alpha \geq 0$. После этого нетрудно определить β_1 и β_2 .

По формуле полной вероятности

$$P(C) = 1 - P(M) = P(A)P(C/A) + P(D)P(C/D), \quad (14)$$

где $P(A)$ и $P(D)$ — вероятности того, что растущая цепь заканчивается радикалами $\sim A^\cdot$ и $\sim D^\cdot$ соответственно, а $P(C/A)$ и $P(C/D)$ — условные вероятности присоединения донорно-акцепторных комплексов при условии, что в конце цепи находятся радикалы $\sim A^\cdot$ и $\sim D^\cdot$ соответственно.

$P(C/A)$ и $P(C/D)$ можно легко выразить через константы β_1 и β_2 и концентрации мономеров $[A]$ и $[D]$

$$P(C/A) = 1 - P(M/A) = \frac{k_{AC}[C]}{k_{AC}[C] + k_{AD}[D]} = \frac{\beta_1[C]}{\beta_1[C] + [D]} \quad (15)$$

$$P(C/D) = 1 - P(M/D) = \frac{k_{DC}[C]}{k_{DC}[C] + k_{DA}[A]} = \frac{\beta_2[C]}{\beta_2[C] + [A]} \quad (15')$$

Для определения вероятностей $P(A)$ и $P(D)$ можно составить регулярную цепь Маркова с двумя состояниями A и D , соответствующими двум типам радикалов роста $\sim A^\cdot$ и $\sim D^\cdot$. Переходные вероятности для этой цепи легко выразить через β_1 и β_2 и концентрации мономеров $[A]$ и $[D]$, исходя из выражения (1). Действительно,

$$P_{AD} = 1 - P_{AA} = \frac{k_{AD}[D]}{k_{AD}[D] + k_{AC}[C]} = \frac{[D]}{[D] + \beta_1[C]} \quad (16)$$

$$P_{DA} = 1 - P_{DD} = \frac{k_{DA}[A]}{k_{DA}[A] + k_{DC}[C]} = \frac{[A]}{[A] + \beta_2[C]} \quad (16')$$

Тогда переходная матрица P для рассматриваемой цепи имеет вид

$$P = \begin{matrix} & \begin{matrix} A & D \end{matrix} \\ \begin{matrix} A \\ D \end{matrix} & \left(\begin{array}{cc} \frac{\beta_1[C]}{\beta_1[C] + [D]} & \frac{[D]}{\beta_1[C] + [D]} \\ \frac{[A]}{[A] + \beta_2[C]} & \frac{\beta_2[C]}{[A] + \beta_2[C]} \end{array} \right) \end{matrix} \quad (17)$$

Компоненты предельного вектора ($\mathbf{g} = (g_1, g_2)$) рассматриваемой цепи Маркова задают вероятности пребывания системы в состояниях A и D , т. е. искомые вероятности $P(A)$ и $P(D)$ [56]. Вектор зависит только от матрицы P и легко находится по выражению $\mathbf{g}P = \mathbf{g}$. С учетом, что $g_1 = 1 - g_2$ для $P(A) = g_1$ получаем

$$P(A) = 1 - P(D) = \frac{[A]/([A] + \beta_2[C])}{[A]/([A] + \beta_2[C]) + 1 - \beta_1[C]/(\beta_1[C] + [D])} \quad (18)$$

Формулы (14)–(16) и (18) не позволяют определить соответствующие вероятности для соотношения мономеров в крайних точках $[A]/[D] = 0$ и $[A]/[D] = \infty$. В этих точках решаются при сокращении на концентрации $[\sim A^\cdot]$ и $[\sim D^\cdot]$ при выводе этих формул. Очевидно, однако, что для $[A]/[D] = 0$ и $[A]/[D] = \infty$ вероятности $P(C)$, $P(C/A)$, $P(C/D)$, P_{AD} и P_{DA} равны нулю, а $P(A)$ равна 0 и 1 соответственно.

Подставляя уравнения (15), (15') и (18) в (14), получаем выражение для $P(C)$ только через β_1 и β_2 и концентрации мономеров $[A]$ и $[D]$.

Предложенный метод применим и для прочных донорно-акцепторных комплексов. Для определения $[C]$ в этом случае используется следующее

выражение:

$$K = \frac{[C]}{([A]-[C])([D]-[C])} \quad (19)$$

Аналогичным путем и здесь получается уравнение вида (6), только коэффициенты $a-f$ из выражения (6') в этом случае другие

$$\begin{aligned} a &= \frac{[M]}{2} \left([M] - G + \frac{1}{K} \right) + [\bar{A}] [\bar{D}] \frac{[\bar{D}] - [\bar{A}]}{G}; \\ b &= [\bar{D}]^2 \frac{[M] - 2[\bar{A}]}{G}; \quad c = [\bar{D}]^2 \\ d &= [\bar{A}]^2 \frac{[\bar{D}] - [\bar{A}]}{G} \\ e &= [\bar{A}] [\bar{D}] \frac{[\bar{D}] - [\bar{A}]}{G} - \frac{[M]}{2} \left([M] - G + \frac{1}{K} \right); \quad f = [\bar{A}]^2 \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь $G = \left\{ \left([M] + \frac{1}{K} \right)^2 - 4[\bar{A}] [\bar{D}] \right\}^{0.5}$.

Дальнейший путь определения постоянных α , β_1 и β_2 вероятностей $P(C)$ и $P(M)$ такой же, как и в случае слабых комплексов.

Интересно отметить, что систему уравнений типа (12) можно получить, обрабатывая только одну экспериментальную кривую зависимости $v_p = f([A]/[D])$. Действительно, если рассмотреть отношение скорости сополимеризации при двух разных соотношениях мономеров — $[A_i]/[D_i]$, то, исходя из выражения (5), легко получить уравнение типа (6) с коэффициентами

$$\begin{aligned} a &= K([A_i]^2 + h_{ij}[A_j]^2); \quad b = K(h_{ij}[A_j][D_i] + [A_i][D_i]) \\ c &= h_{ij}[A_j] + [A_i]; \quad d = h_{ij} \frac{[A_i]}{[D_i]} [A_j]^2 + \frac{[A_j]}{[D_i]} [A_i]^2 \\ e &= h_{ij} \frac{[A_i]}{[D_i]} [A_j][D_i] + \frac{[A_j]}{[D_i]} [A_i][D_i] \\ f &= - \left(h_{ij} \frac{[A_i]}{[D_i]} [A_j] + \frac{[A_j]}{[D_i]} [A_i] \right), \end{aligned} \quad (21)$$

где $h_{ij} = v_{p,i}/v_{p,j}$.

Если выбрать четыре различных состава мономеров, то сразу получается система типа (12). Ее можно линеаризовать, если увеличить число уравнений до пяти, т. е. увеличить число экспериментальных точек кривой $v_p = f([A]/[D])$. Возникает, однако, вопрос о разумном выборе этих точек. По существу задача сводится к определению α , β_1 и β_2 таким образом, чтобы уравнение (5) наилучшим образом описывало экспериментальную кривую $v_p = f([A]/[D])$. Эта оптимизационная задача требует машинного расчета и будет предметом будущей работы.

Для иллюстрации применимости предложенного метода «сдвига максимума» скорости сополимеризации с изменением $[M]$ для определения $P(C)$ можно рассмотреть следующий пример. В работах [48, 57, 58] было показано, что при сополимеризации малеинового ангидрида (A) с винилацетатом (D) получается чередующийся сополимер. В работе [58] предполагается комплексный механизм роста цепи. Авторы работы [48] доказали наличие донорно-акцепторного комплекса состава 1:1, определили равновесную константу его образования в хлороформе ($K = 6 \cdot 10^{-2}$ л/моль) и показали, что при $[M] = 2,0; 1,5$ и $1,0$ моль/л (v_p)_{макс} наблюдается при соотношении мономеров $[A]/[D] = 0,515; 0,408$ и $0,250$. После подстановки

этих данных в выражения (6) и (6') получается следующая система из трех уравнений:

$$\begin{aligned} (10,77\alpha + 1,34)\beta_1 + (5,07\alpha - 5,55)\beta_2 + 132\alpha &= 35,03 \\ (5,56\alpha + 0,67)\beta_1 + (4,03\alpha - 2,27)\beta_2 + 106,5\alpha &= 17,77 \\ (1,92\alpha + 0,18)\beta_1 + (2,88\alpha - 0,48)\beta_2 + 80\alpha &= 5,0, \end{aligned} \quad (22)$$

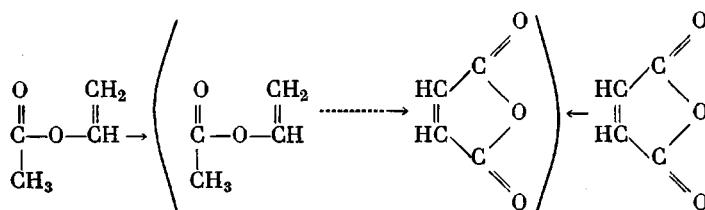
из которой по выражению (13) для α получается следующее кубическое уравнение:

$$f(\alpha) = \alpha^3 + 4,15\alpha^2 + 0,84\alpha - 2,77 = 0 \quad (23)$$

Решение уравнений (22) и (23) дает $\alpha = 3,25 \cdot 10^{-3}$, $\beta_1 = 26,13$ и $\beta_2 = 0,27$.

Низкое значение α можно объяснить исходя из того, что реакционноспособность винилацетата намного больше, чем радикала малеинового ангидрида. Полученное значение α согласуется также с высоким значением константы присоединения малеинового ангидрида к радикалу роста винилацетата — $k_{DA} = 3,1 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$ [59]. Следует заметить, что это значение для k_{DA} получено из известных значений константы сополимеризации $r = k_{DD}/k_{DA}$ и константы роста гомополимеризации k_{DP} . Тогда в соответствии с рассматриваемым механизмом $k_{DA} + k_{DC} = 3,1 \cdot 10^4$. Истинное значение k_{DA} легко получить, если учесть, что $\beta_2 = 0,27$ и тогда $k_{DA} = 2,4 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$.

Оказалось, что $\beta_1 \gg 1$, а $\beta_2 < 1$. Это становится очевидным, если учесть, что возможность для делокализации электрона в молекуле винилацетата должна сильно возрасти после ее вхождения в комплекс с малеиновым ангидридом (МАН).



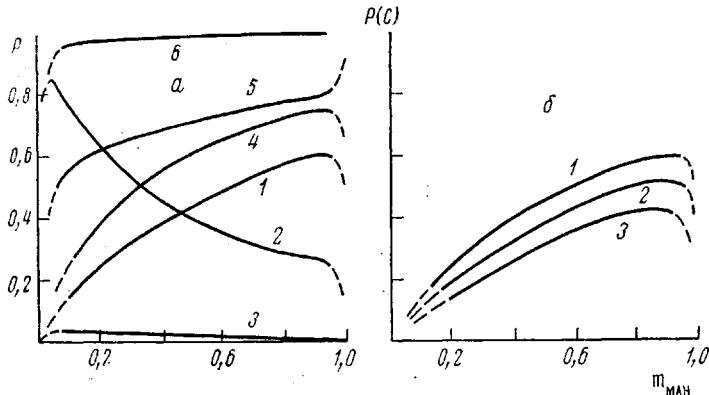
Результат $\beta_2 < 1$ означает, что в силу своей π -электронной конфигурации в молекуле винилацетата не происходит значительной делокализации электрона. Следовательно, связывание ее с молекулой малеинового ангидрида не увеличивает в заметной степени делокализации электронов в молекуле малеинового ангидрида.

Подставляя полученные значения β_1 и β_2 в выражения (14)–(16) и (18), можно оценить $P(C/A)$, $P(C/D)$, P_{AD} , P_{DA} , $P(A)$ и $P(C)$ для разных мольных отношений мономеров. На рисунке, *a* приведены эти расчеты в случае, когда $[M] = 2 \text{ моль/л}$. Кривая 5 отображает зависимость вероятности $P(A)$ от мольной доли малеинового ангидрида t_{MAN} . Это — монотонно возрастающая функция, и быстрый рост ее при небольших значениях t_{MAN} объясняется тем, что $\beta_2 < 1$ и, следовательно, образовавшийся радикал роста $\sim BA^\cdot$ предпочтительно присоединяет мономер малеинового ангидрида, после чего в силу того, что $\beta_1 \gg 1$ радикал роста типа $\sim MAN^\cdot$ с еще большей вероятностью регенерируется.

Быстрый рост вероятности перехода P_{AD} (кривая 2) и P_{DA} (кривая 6) при небольших значениях t_{MAN} объясняется низкими концентрациями комплекса в этих условиях. По мере возрастания $[BA]$ и $[C]$ в системе P_{DA} замедляет свой рост, так как $\beta_2 < 1$, а P_{AD} резко понижается вследствие того, что $\beta_1 \gg 1$. Аналогичным образом объясняются зависимости условных вероятностей $P(C/D)$ (кривая 3) и $P(C/A)$ (кривая 4) от t_{MAN} .

Вероятность $P(C)$ возрастает и когда t_{MAN} становится больше 0,5 (т. е. $[C]$ начинает уменьшаться), так как по мере возрастания t_{MAN} $P(A)$ растет (кривая 5); при этом $k_{AC} = 26,1k_{AD}$.

Как и следовало ожидать, с повышением $[M]$ $P(C)$ должна расти. Это хорошо видно на рисунке, б, где приведены кривые изменения $P(C)$ от $m_{\text{МАН}}$ для трех разных $[M]$: 2,0 моль/л (кривая 1), 1,5 моль/л (кривая 2)



Зависимость статистических параметров сополимеризации МАН с ВА от мольной доли МАН в смеси мономеров:

а: 1 — вероятность $P(C)$ продолжения цепи путем присоединения комплекса (МАН...ВА); 2 — вероятность $P(\text{АД})$ — вероятность перехода радикала МАН[·] в радикал ВА[·]; 3, 4 — условные вероятности $P(C/\text{П})$ и $P(C/A)$ присоединения комплексов к радикалам ВА[·] и МАН[·]; 5 — вероятность $P(A)$ того, что растущая цепь кончается радикалом МАН[·]; 6 — вероятность перехода радикала ВА[·] в радикал МАН[·]; общая концентрация мономеров $[M]=2 \text{ моль/л}$; б: значение $P(C)$ для $[M]=2$ (1), 1,5 (2) и 1 моль/л (3)

и 1,0 моль/л (кривая 3). При этом, положение $(v_p)_{\text{макс}}$ с увеличением $[M]$ ($m_{\text{МАН}}=0,2; 0,29; 0,34$ соответственно) приближается к положению $m_{\text{МАН}}=0,5$, соответствующему чисто комплексному механизму.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:
27 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. P. D. Bartlett, K. Nozaki, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1495, 1946.
2. F. M. Lewis, C. Walling, W. Cummings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1519, 1948; C. Walling, E. R. Briggs, K. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1537, 1948; C. Walling, D. Seymour, K. Wolfstirn, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1544, 1948.
3. C. C. Price, J. Polymer Sci., 1, 83, 1946; T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., 2, 401, 1947; T. Alfrey, J. Polymer Sci., 3, 772, 1948.
4. W. G. Barb, Proc. Roy. Soc. (London), A212, 66, 177, 1952.
5. F. S. Dainton, K. J. Ivin, Proc. Roy. Soc. (London), A212, 96, 207, 1952.
6. W. G. Bard, J. Polymer Sci., 16, 315, 1955.
7. W. G. Barb, Trans. Faraday Soc., 49, 143, 1953.
8. D. Booth, F. S. Dainton, K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 55, 1293, 1959.
9. F. S. Dainton, G. M. Bristow, Proc. Roy. Soc. (London), A229, 509, 25, 1955.
10. T. Tokura, J. Matsuda, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 64, 501, 1961.
11. I. Ito, H. Hayashi, T. Saegusa, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 65, 703, 1934, 1962.
12. I. Ito, T. Saegusa, J. Furukawa, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 65, 1878, 1962.
13. И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A18, 1420, 1976.
14. И. Л. Стояченко, Г. С. Георгиев, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1899, 1973.
15. S. Iwatsuki, S. Iguchi, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 69, 445, 1966.
16. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 68, 4138, 1963, 1965.
17. S. Iwatsuki, M. Murakami, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 68, 1967, 1965.
18. S. Iwatsuki, M. Shin, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 102, 232, 1967.
19. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Makromolek. Chem., 104, 263, 1967.

20. T. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **1**, 482, 1968.
21. S. Iwatsuki, Y. Yamashita, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-1, 1753, 1967.
22. G. B. Butler, K. C. Joyce, *J. Polymer Sci.*, **C** 22, 45, 1968.
23. G. B. Butler, A. F. Campus, *J. Polymer Sci.*, **8**, A-1, 523, 545, 1970.
24. N. G. Gaylord, *J. Polymer Sci.*, **C** 31, 247, 1970.
25. B. K. Patnaik, N. G. Gaylord, *J. Polymer Sci.*, **7**, A-1, 1239, 1971.
26. N. G. Gaylord, S. S. Dixit, B. K. Patnaik, *J. Polymer Sci.*, **B9**, 927, 1971; N. G. Gaylord, B. K. Patnaik, *J. Polymer Sci.*, **B9**, 239, 359, 923, 1971.
27. M. L. Hallensleben, I. Lumme, *Makromolek. Chem.*, **144**, 261, 1971.
28. M. L. Hallensleben, *Makromolek. Chem.*, **144**, 267, 1971.
29. N. G. Gaylord, B. K. Patnaik, *J. Polymer Sci.*, **B10**, 653, 1972; N. G. Gaylord, L. C. Aland, *J. Polymer Sci.*, **B10**, 305, 1972.
30. J. Rybicky, J. Tanner, B. L. Funt, *J. Macromolec. Sci.*, **A6**, 223, 241, 1972.
31. J. Rybicky, J. Tanner, B. L. Funt, *J. Polymer Sci.*, **10**, A-1, 2565, 1972.
32. N. G. Gaylord, O. Solomon, M. Stolka, B. K. Patnaik, *J. Polymer Sci.*, **B12**, 261, 1974.
33. N. G. Gaylord, A. S. Desphande, S. S. Dixit, S. Maiti, B. K. Patnaik, *J. Polymer Sci.*, *Polymer Chem. Ed.*, **13**, 467, 1975; N. G. Gaylord, B. K. Patnaik, *J. Polymer Sci.*, *Polymer Chem. Ed.*, **13**, 837, 1975.
34. B. L. Funt, H. W. Rhodes, *J. Polymer Sci.*, *Polymer Chem. Ed.*, **12**, 847, 1974.
35. E. Tsuchida, Y. Ohtani, H. Nokodai, I. Shirota, *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, **70**, 573, 1968.
36. E. Tsuchida, T. Tsumaji, T. Tomono, I. Shirita, *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec.*, **72**, 765, 1969.
37. E. Tsuchida, T. Tomono, *Makromolek. Chem.*, **141**, 265, 1975.
38. E. Tsuchida, T. Tomono, H. Sano, *Makromolek. Chem.*, **151**, 245, 1972.
39. M. Matsuda, M. Lino, S. I. Numata, *J. Polymer Sci.*, **9**, A-1, 829, 1972.
40. H. Inone, T. Otsu, *Makromolek. Chem.*, **153**, 37, 1972.
41. K. Dodson, J. Ebdon, *Makromolek. Chem.*, **175**, 3173, 1974.
42. В. Б. Голубев, В. П. Зубов, Г. С. Георгиев, И. Л. Стояченко, В. А. Кабанов, *J. Polymer Sci.*, **11**, A-1, 2463, 1973.
43. T. Ikegami, H. Hirai, *J. Polymer Sci.*, **8**, A-1, 195, 1970.
44. Y. Shirota, A. Matsumoto, H. Mikawa, *Polymer J.*, **3**, 643, 1973.
45. M. Yoshimura, Y. Shirota, H. Mikawa, *J. Polymer Sci.*, **B11**, 457, 1973.
46. Y. Shirota, M. Yoshimura, A. Matsumoto, H. Mikawa, *Macromolecules*, **7**, 4, 1974.
47. B. Zeegers, C. B. Butler, *J. Macromolec. Sci.*, **A6**, 1569, 1972.
48. C. Caze, C. Loucheux, *J. Macromolec. Sci.*, **A9**, 29, 1975.
49. J. A. Seiner, M. Litt, *Macromolecules*, **4**, 308, 1971.
50. J. N. Atherton, A. M. North, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2049, 1962.
51. P. E. M. Allen, C. R. Patric, *Makromolek. Chem.*, **47**, 154, 1961.
52. S. W. Benson, A. M. North, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 935, 1962.
53. K. F. O'Driscoll, W. Wertz, A. Husar, *J. Polymer Sci.*, **5**, A-1, 2139, 1967.
54. S. Russo, S. Mukari, *J. Macromolec. Sci.*, **A2**, 1321, 1968.
55. S. S. N. Chaing, A. Rudin, *J. Macromolec. Sci.*, **A9**, 237, 1975.
56. Дж. Кемени, Дж. Снелл, Конечные цепи Маркова, «Наука», 1971.
57. M. C. Dewilde, G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **5**, 253, 1950.
58. П. С. Шантарович, Л. Н. Сосновская, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 358.
59. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.

**KINETIC METHOD FOR DETERMINING THE CONTRIBUTION
OF DONOR-ACCEPTOR COMPLEXES INTO REACTION
OF CHAIN PROPAGATION DURING ALTERNATING
RADICAL COPOLYMERIZATION**

Georgiev G. S., Golubev V. B., Zubov V. P.

Summary

This work presents a kinetic method for determining the quantitative contribution of adding free monomers and their donor-acceptor complexes into the reaction of chain propagation during alternating radical copolymerization. The method is based on the determination of the maxima on the graphic relationship between the copolymerization rate and monomer mixture composition for various molar concentrations of monomers.