

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 11

УДК 541.64:539.199

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ¹

Платэ Н. А., Ноа О. В., Строганов Л. Б.

Обзор

Дан обзор современного состояния теории макромолекулярных реакций. Рассмотрены методы расчета кинетики полимераналогичных и внутримолекулярных реакций и статистических свойств образующихся продуктов, а также методы решения обратных задач — оценки кинетических констант из экспериментальных данных.

Начало развития общей теории макромолекулярных реакций, вероятно, правильнее всего отнести к началу 60-х годов [1—7], когда появился цикл работ, посвященных описанию кинетики реакций функциональных групп полимеров, протекающих с эффектом соседних звеньев. Рассмотрим вкратце, какой путь прошла за 20 лет эта область, имея в виду, что часть вопросов рассматривалась ранее [8, 9].

К макромолекулярным реакциям мы относим, во-первых, реакции функциональных групп макромолекул с низкомолекулярным реагентом (полимераналогичные реакции), во-вторых, реакции функциональных групп одной макромолекулы друг с другом (внутримолекулярные реакции), в-третьих, межмакромолекулярные реакции, которые представляют собой особый вид процессов и не будут рассматриваться. Говоря о количественном описании первых двух классов реакций, мы подразумеваем возможность расчета их кинетики и статистических свойств образующихся продуктов с учетом специфических эффектов, присущих реакциям полимеров и обусловленных их цепочечным строением. В принципе, общая теория макромолекулярных реакций должна включать учет всех таких эффектов (эффект соседних звеньев и конфигурационный, конформационный, надмолекулярный, концентрационный, электростатический эффекты), однако даже рассмотрение одного из них представляет собой очень сложную задачу. Еще большая ситуация осложняется в тех случаях, когда условия реакции допускают проявление нескольких эффектов, являющихся взаимосвязанными и взаимообусловленными. Рассмотрим, какие из специфических полимерных эффектов могут быть на сегодняшний день учтены при количественном описании макромолекулярных реакций.

Полимераналогичные реакции

Теория полимераналогичных реакций включает три основных момента: 1) расчет кинетики, 2) расчет распределения звеньев в цепи для промежуточных продуктов, 3) расчет композиционной неоднородности образующихся продуктов.

В том случае, когда условия реакции исключают возможность проявления каких-либо полимерных эффектов, все три задачи решаются тривиально. Кинетика реакции описывается уравнением первого порядка

$$P(A) = P(A_0) e^{-kt}, \quad (1)$$

¹ Доклад, прочитанный на XXI Всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, г. Нальчик, 1982 г.

где $P(A)$ — мольная доля непрореагировавших групп, k — константа скорости замещения группы А на В. Поскольку промежуточный продукт в любой момент времени представляет собой бинарный сополимер с бернуллиевским распределением звеньев, для него вероятность найти некоторую последовательность звеньев $X_1 X_2 \dots X_n$

$$P(X_1 X_2 \dots X_n) = \prod_{i=1}^n P(X_i), \quad (2)$$

где $X=A$ или B . Так как $P(A)+P(B)=1$, решение кинетического уравнения (1) позволяет рассчитать и параметры распределения звеньев в цепи. Композиционное распределение продуктов реакции в этом случае будет нормальным с дисперсией D , которая определяется по формуле

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{D_n}{n} = P(A) \cdot P(B), \quad (3)$$

где n — длина цепи макромолекулы.

Эффект соседних звеньев. Кинетика. В том случае, когда полимер-аналогичная реакция протекает с эффектом соседа (например, гидролиз и этерификация в боковых группах полимеров акрилового ряда, галоидирование полиэтилена, кватернизация поливинилпиридина и т. д.), задача сводится к выражению мольной доли непрореагировавших звеньев как функции времени и констант скорости k_0 , k_1 , k_2 для звеньев А, имеющих 0, 1 и 2 прореагировавших соседа В соответственно.

Первая попытка решения кинетической задачи принадлежит Фуоссу с сотр. [1], которые предложили схему решения, но не вывели окончательного кинетического уравнения. Вероятно, поэтому обычно как пионерские цитируются работы [2–7], в которых авторы предложили разные подходы к решению этой задачи, дающие, однако, совпадающие результаты.

Наиболее строгое решение кинетической задачи принадлежит Маккарри [7], который рассмотрел изменение во времени вероятностей двух типов последовательностей непрореагировавших звеньев: j -клластеров — последовательностей из j звеньев А, по обе стороны которой стоят звенья В, $P(BA_jB)$ и j -туплистов — последовательностей из звеньев А, для которых природа окаймляющих звеньев не определена (А или В), $P(A_j)$. Основное кинетическое уравнение в этом случае выглядит следующим образом:

$$dP(A)/dt = -k_2 P(A_1) + 2(k_2 - k_1)P(A_2) + (2k_1 - k_0 - k_2)P(A_3), \quad (4)$$

где

$$P(A_j) = e^{-j k_0 t} \exp\{2(k_0 - k_1)[t - (1 - e^{-k_0 t})/k_0]\}_{j \geq 2} \quad (5)$$

Все сказанное выше относилось к простейшей модели полимераналогичной реакции (необратимая реакция первого порядка, протекающая в гомогенных условиях при избытке низкомолекулярного реагента).

В цикле работ Зильберберга и Симхи [10–14], а также Вайнштейна, Берлина и Энтелиса [15] была рассмотрена модель обратимой реакции и выведено условие равновесия

$$\left(\frac{k_0}{k_2'}\right)\left(\frac{k_2}{k_0'}\right) = \left(\frac{k_1}{k_1'}\right)^2, \quad (6)$$

где k_0' , k_1' , k_2' — константы скорости обратных превращений для звеньев В, имеющих 0, 1 и 2 соседа А соответственно.

Кришнасвами и Вадав [16] рассмотрели случай зависимости реакционной способности функциональных групп от четырех ближайших соседей (по два с каждой стороны). Подход, предложенный Сердюком [17], позволяет учесть влияние любого количества соседних звеньев.

Ноа и Литманович [18] на примере реакции хлорирования ПЭ показали возможность применения подхода Келлера к выводу кинетического уравнения реакции, имеющей по высокомолекулярному реагенту порядок, равный 1/2.

Распределение звеньев. Задача количественного описания распределения непрореагировавших звеньев, т. е. расчета вероятностей типа $P(A_j)$, $P(A_jB)$ и $P(BA_jB)$, решена в тех же работах [1–7], в которых выведены кинетические уравнения. $P(A_j)$ определяется соотношением (5), $P(A_jB)=P(A_j)-P(A_{j+1})$, $P(BA_jB)=P(A_j)-2P(A_{j+1})+P(A_{j+2})$.

Задача расчета параметров распределения прореагировавших звеньев является существенно отличной в силу необратимости рассматриваемой реакции. Решению ее посвящен цикл работ [19–22], в которых предложен как точный подход к расчету параметров распределения звеньев A и B в цепи, так и ряд приближенных методов расчета параметров распределения звеньев. Одним из таких подходов является приближение марковскими цепями разных порядков, и метод, основанный на рассмотрении кинетики превращений блоков из прореагировавших звеньев, так называемое B-приближение.

Еще один приближенный подход к расчету параметров распределения звеньев состоит в математическом моделировании полимераналогичной реакции. Впервые этот подход был применен Платэ с сотр. в [23, 24] для расчета среднего числа блоков в цепи. Смидсрод и др. [25] использовали метод Монте-Карло при исследовании реакции окисления амилозы периодатным ионом. В этой работе моделирование реакции позволило расчитать константы скорости, дающие наилучшее совпадение с экспериментальными данными, и среднечисленную длину последовательностей непрореагировавших звеньев.

Клеспер и др. [26, 27] использовали метод Монте-Карло для проверки гипотезы о случайному распределении блоков прореагировавших и непрореагировавших звеньев.

Берлин, Вайнштейн и Эйтелис [28], применив термодинамический подход, рассмотрели распределение звеньев в цепи продуктов обратимых полимераналогичных реакций с эффектом соседа.

Композиционная неоднородность. Впервые параметры композиционного распределения продуктов полимераналогичных реакций с эффектом соседних звеньев были рассчитаны Френцдорфом и Экинером [29] для реакции хлорирования ПЭ. Эти авторы использовали для описания статистики замещения марковский подход, считая, что вероятность замещения в $(n+1)$ -м звене не зависит от наличия заместителя в $(n-1)$ -м. Такое предположение означает приближение процесса марковской цепью первого порядка.

Мы оценили возможность применения одномарковского приближения для расчета композиционной неоднородности [30], сопоставив его результаты с результатами прямого математического моделирования, приведенного нами ранее. Оказалось, что вполне пригодной для расчета является модифицированная форма одномарковского приближения, при построении которой предполагается, что композиционное распределение является нормальным с дисперсией, определяемой через марковские переходные вероятности $P_{A/A}=P(AA)/P(A)$ и $P_{A/B}=P(BA)/P(B)$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} D_n/n = (1-P_{A/A})P_{A/B}(1-P_{A/B}+P_{A/A})/(1-P_{A/A}+P_{A/B})^3, \quad (7)$$

где $P(A)$, $P(B)$, $P(AA)$ и $P(BA)$ находятся из решения точных кинетических уравнений (4) и (5).

В рамках описанного выше приближения можно установить непосредственную связь между параметрами распределения звеньев и композиционной неоднородности. Действительно, нетрудно показать [31, 32], что

$$D = \frac{X(4X-R)}{R}, \quad R = \frac{4X^2}{D+X}, \quad (8)$$

где $X=P(A) \cdot P(B)$, $R=2P(AB)=2[P(A)-P(AA)]$.

Соответствующие диаграммы для расчета R и D , если известно соотношение $k_0 : k_1 : k_2$, опубликованы нами ранее [31, 32].

Кучанов и Брун предложили еще один подход к расчету композиционной неоднородности продуктов полимераналогичных реакций [33–35].

Для характеристики статистических свойств полимерных цепей конечной длины N они ввели N -мерный случайный вектор n , компоненты которого n_i представляют собой величины, равные числу j -кластеров в цепи. При условии $N \rightarrow \infty$ эти авторы вывели асимптотические формулы, позволяющие рассчитать композиционную неоднородность, описываемую одномерным нормальным законом.

Для реакции кватернизации поли-4-винилпирридина бензилхлоридом из кинетических данных авторы настоящей статьи определили отношение констант скоростей ($k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,3 : 0,3$) и сопоставили функции композиционного распределения, рассчитанные для этого соотношения констант, с экспериментальными данными, полученными методом гель-хроматографии [36]. Это сопоставление показало, что теория работает хорошо и позволяет даже выявить наличие какого-то дополнительного эффекта (кроме эффекта соседних звеньев), проявляющегося при глубоких степенях превращения. Аналогичным образом, по константам, найденным из кинетических данных, была определена композиционная неоднородность продуктов хлорирования ПЭ и сопоставлена с данными фракционирования.

Таким образом, математический аппарат для полимераналогичных реакций, протекающих с эффектом соседних звеньев, представляет собой достаточно хорошо разработанную область теории макромолекулярных реакций и успешно применяется при исследовании конкретных химических реакций полимеров.

Конфигурационный эффект. Конфигурационный эффект в полимераналогичных реакциях виниловых полимеров проявляется в зависимости реакционной способности непрореагировавшего звена А от того, в центре какой из трех возможных типов триад (изо-, гетеро или синдио) находится это звено.

В случае сочетания конфигурационного эффекта с эффектом соседних звеньев описание кинетики и статистики означает, по существу, переход от задачи, включающей три параметра (константы скорости: k_0, k_1, k_2), к задаче с 10 параметрами, так как в этом случае непрореагировавшее звено А может находиться в центре одной из 10 триад и, следовательно, превращаться в звено В с одной из 10 констант скорости [22, 32].

Письмен [37] рассчитал кинетику полимераналогичной реакции в атактических цепях для частного случая соотношения констант, различая три типа n -кластеров (т. е. последовательностей из n непрореагировавших звеньев, окаймленных с обеих сторон прореагировавшими) — открытый, полуоткрытый и закрытый — в соответствии с тем, сколько непрореагировавших звеньев находятся в изо-положении относительно прореагировавшего соседа: оба концевых звена — (открытый кластер), одно (полуоткрытый кластер) и ни одного (закрытый).

Внутримолекулярные реакции

Внутримолекулярные реакции, т. е. реакции функциональных групп одной макромолекулы, протекающие как с участием, так и без участия низкомолекулярного реагента, можно разделить на три вида. К первому виду относятся реакции между соседними функциональными группами, например отщепление цинком хлора от поливинилхлорида, альдольная конденсация полиметилвинилкетона и т. д. Кинетика и статистика таких реакций описывается примерно таким же математическим аппаратом, что и в случае полимераналогичных реакций [38–51]. Второй вид внутримолекулярных реакций включает реакции внутримолекулярного катализа, которые в существенной степени зависят от конформации макромолекулы, так как взаимодействующие группы могут быть удалены друг от друга и вероятность их сближения определяется гибкостью полимерной цепи, однако конформация ее в ходе реакции практически не меняется. Реакции этого типа изучены в работах Моравца с сотр. [52–57] и Сисидо [58–66].

Козлов [67] рассмотрел модель реакции концевых групп одной макромолекулы с учетом эффекта исключенного объема и селективной адсорбции.

К третьему типу внутримолекулярных реакций относятся реакции необратимого внутримолекулярного спшивания, протекание которых тоже определяется конформацией цепи, но каждый акт спшивания приводит к изменению конформации макромолекулярного клубка.

Размеры сплитых макромолекул. Первая работа, посвященная расчету размеров макромолекулярных клубков, содержащих спивки, принадлежит Зимму и Штокмайеру, которые рассчитали среднеквадратичный радиус инерции для модели свободно соединенной цепи, замкнутой в цикл [68].

Применить подход, предложенный Зиммом и Штокмайером, к цепям, содержащим больше одного цикла (или одной спивки), оказывается невозможным из-за быстрого роста числа топологических структур и значительного усложнения алгоритма расчета для каждой из них [69].

Эдвардс с сотр. [70], Гордон и др. [71], Роз-Мэрфи [72] предложили несколько вариантов приближенного расчета для цепей с n спивками. Другой подход к решению этой задачи состоит в моделировании процесса методом Монте-Карло [73–76].

Бонецкая, Ельяшевич и др. [73] провели математическое моделирование так называемого «мгновенного спшивания», когда за время, необходимое для полного завершения реакции, конформация цепи не успевает изменяться. Это соответствует случаю «быстрых» реакций, для которых время элементарного акта сопоставимо с временем перестройки конформации. Можно предположить, что для обычных «медленных», химических реакций, когда время элементарного акта на несколько порядков больше времени перестройки конформации, эффект поджатия макромолекулярных клубков в ходе спшивания должен быть выражен в большей степени. Именно такой случай рассмотрен в работах Платэ, Ноа, Романцевой и др. [74–76], в которых реакция внутримолекулярного спшивания также исследовалась методом Монте-Карло.

В этих работах цепи моделировали на простой кубической [74] и объемно-концентрированной [75] решетках с разрешением самопересечений, где и происходило спшивание. При этом следили за последовательным накоплением спивок в каждой индивидуальной цепочке, а затем полученные параметры усредняли по ансамблю цепей с определенным числом спивок. Оказалось, что средние размеры полимерных клубков существенным образом уменьшаются по мере спшивания, причем с увеличением длины цепи этот возрастает.

Кинетика внутримолекулярного спшивания. Скорость внутримолекулярной реакции, соответствующей описанной выше модели (относительно медленная химическая реакция между двумя любыми звеньями полимерной цепи, оказавшимися в непосредственной близости друг от друга благодаря гибкости цепи макромолекулы), должна быть пропорциональна числу реакционноспособных контактов в частично спитом макромолекулярном клубке Z_j (j – число спивок). Таким образом, задача расчета кинетики внутримолекулярного спшивания сводится к нахождению равновесных средних значений \bar{Z}_j , однако аналитический расчет \bar{Z}_j в настоящее время представляется невозможным по причинам, уже упоминавшимся выше в связи с расчетом размеров сплитых цепей. Нами [75] была исследована кинетика внутримолекулярного спшивания методом Монте-Карло и показано, что реакция протекает с автоускорением, причем с увеличением длины модельной цепи возрастает как начальная скорость, так и эффект автоускорения. Кроме того, результаты, полученные в работах [74–76], позволяют сделать весьма существенный вывод о том, что кинетика спшивания однозначно определяется равновесными свойствами частично сплитых цепей.

Композиционная неоднородность продуктов спшивания. Результаты машинного эксперимента, проведенного в работах [75], позволили рассчитать распределение продуктов спшивания по степеням спшивания.

Для коротких цепей (30 звеньев) при больших временах распределение быстро сужается за счет накопления цепей с числом спивок, близким

к максимально возможному и дисперсия его приближается к дисперсии распределения Пуассона.

С ростом длины цепи растет ширина композиционного распределения, и значения дисперсии сильно отклоняются от рассчитанных по закону Пуассона.

Заканчивая рассмотрение реакций внутримолекулярного спшивания, отметим, что область эта крайне мало исследована как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Результаты немногих экспериментальных работ [77–79] пока, к сожалению, не могут быть сопоставлены с результатами расчетов. Остается надеяться, что внутримолекулярные реакции еще привлекут к себе внимание исследователей, и в ближайшие годы это интересное и важное направление будет развиваться более интенсивно.

Обратные задачи

Хотя построение моделей химических реакций макромолекул — решение прямых задач теории — является важной составляющей науки о полимерах, не менее важно корректно организовать сравнение моделей с

экспериментом и оценку параметров моделей — решение обратных задач. Следует отметить, что, несмотря на очевидную важность этих задач для любого раздела науки о полимерах, внимание к ним со стороны исследователей пока явно недостаточно. И хотя частично это можно объяснить сложностью возникающих задач, основная причина слабой разработки области, на наш взгляд, заключается в недооценке важности проблемы в целом.

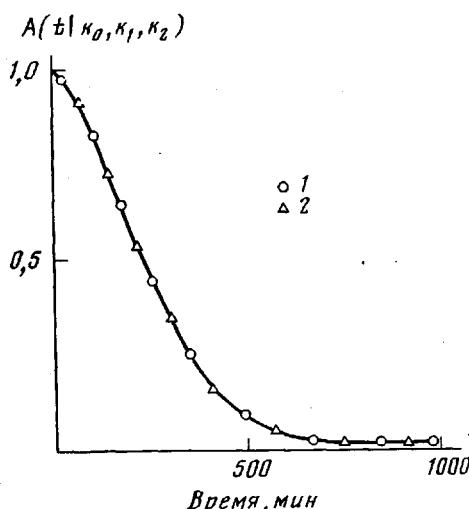
На рис. 1 представлена кинетика двух полимераналогичных реакций, протекающих с ускоряющим эффектом соседа. Кинетическая кривая для соотношения констант $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 10 : 100$ с точностью, лучшей, чем 10^{-5} , совпадает с кинетической кривой для соотношения констант $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 11 : 17$.

Приведенные кривые рассчитаны на ЭВМ, что исключает влияние возможных в экспери-

Рис. 1. Зависимость доли непрореагировавших групп в цепи $A(t|k_0, k_1, k_2)$ от времени для полимераналогичной реакции, протекающей с эффектом соседа. Здесь и на рис. 3 соотношение $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 11 : 17$ (1) и $1 : 10 : 100$ (2)

менте систематических ошибок. Рисунок отражает весьма гибкую структуру уравнений, описывающих эффект соседа, которая приводит к однаковому кинетическому поведению при разных наборах констант. Экспериментально различить два такие набора констант практически невозможно, так как точность лучших кинетических исследований $\sim 1\%$ (10^{-2}), а различия между кривыми $\sim 10^{-5}$.

Корректный метод оценки индивидуальных констант из данных эксперимента должен предусматривать возможность возникновения такой неоднозначности и «уметь» выявить все наборы констант, удовлетворительно описывающие данные эксперимента. Ясно также, что без разработки корректных методов решения обратных задач дальнейшее развитие области химических превращений макромолекул практически невозможно, поскольку даже полное совпадение модельной зависимости с данными эксперимента может привести к совершенно неверному заключению о величинах индивидуальных констант. Так, например, линейная зависимость логарифма конверсии от времени, объясняемая обычно отсутствием эффекта соседа ($k_0 = k_1 = k_2$), может быть в то же время результатом поли-



мераналогичной реакции с соотношением констант $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,4 : 1,7$ и т. д.

Пока такого единого корректного метода нет, однако в литературе описан целый ряд подходов к решению обратных задач теории эффекта соседа. Предложенные подходы разумно разбить на две группы: линейные дифференциальные и интегральные.

Линейные дифференциальные методы. Основная идея линейных дифференциальных методов заключается в поиске такого набора индивидуальных констант, который наилучшим образом удовлетворяет непосредственно дифференциальным уравнениям модели. Поскольку дифференциальные уравнения модели линейны относительно k_0, k_1, k_2 , удается получить очень простые соотношения для оценки констант. Необходимые для расчета значения производных получают численным дифференцированием соответствующих кривых.

Простейшей иллюстрацией такого подхода является предложенный авторами работ [8, 80] метод полимерных моделей. Если исходные макромолекулы, участвующие в полимераналогичной реакции, удается получить в условиях, позволяющих измерить или рассчитать доли триад (AAA), (AAB), (BAB)², то после проведения касательных $(d(A)/dt)_i$ к начальным участкам кинетических кривых дифференциальное уравнение модели

$$-d(A)/dt = k_0(AAA) + k_1(AAB) + k_2(BAB) \quad (9)$$

переходит в систему линейных относительно k_0, k_1, k_2 алгебраических уравнений

$$-[d(A)/dt]_i = k_0(AAA) + k_1(AAB) + k_2(BAB), \quad (10)$$

решение которой хорошо известно. Правда, таким способом можно получить лишь очень грубые оценки констант. Действительно, концентрации триад точно известны лишь в единичных случаях, а операция графического дифференцирования вносит существенную неконтролируемую ошибку.

Если эксперимент заключается в измерении временных зависимостей концентраций триад, то долю непрореагировавших звеньев можно рассчитать из данных о триадах [81] и после численного дифференцирования $(d(A)/dt)_i$ в каждой временной точке прийти к избыточной системе алгебраических уравнений типа (10), содержащей два уравнения для каждой временной точки и решаемой, например, методом наименьших квадратов. Общее количество обрабатываемой информации здесь гораздо больше, чем в первом случае, что существенно улучшает точность оценок констант, однако применение численного дифференцирования снижает достоверность метода.

Похожим образом выглядит метод, предложенный Клеспером [82, 83], для оценки абсолютных и относительных значений констант из данных по распределению триад звеньев. Дифференциальные уравнения модели эффекта соседа записываются в этом случае в виде временных зависимостей концентраций диад

$$\begin{aligned} d(AA)/dt &= -2k_0(AAA) - k_1(AAB) \\ d(AB)/dt &= 2k_0(AAA) - 2k_2(BAB) \\ d(BB)/dt &= k_1(AAB) + 2k_2(BAB), \end{aligned} \quad (11)$$

которые получают из экспериментально измеренных временных зависимостей триад по соотношениям типа [81]

$$\begin{aligned} (AA) &= (AAA) + \frac{1}{2}(AAB) \\ (AB) &= (AAB) + 2(BAB) = (ABB) + 2(ABA) \\ (BB) &= (BBB) + \frac{1}{2}(ABB) \end{aligned} \quad (12)$$

² Символ $(AB\dots A)$ обозначает мольную долю соответствующей последовательности звеньев в цепи полимера, которая пропорциональна абсолютной концентрации $[(AB\dots A)]$ в моль/л.

Затем, дифференцируя численно полученные зависимости, сводят систему дифференциальных уравнений (11) к избыточной системе линейных относительно k_0 , k_1 , k_2 алгебраических уравнений, которую решают графически методом пересечений, совершенно так же, как в широко применяемом в ранних работах по сополимеризации методе Майо-Льюиса. Для оценки относительных значений констант k_0' , k_1' , k_2'

$$k_0' = \frac{k_0}{k_0+k_1+k_2}; \quad k_1' = \frac{k_1}{k_0+k_1+k_2}; \quad k_2' = \frac{k_2}{k_0+k_1+k_2} \quad (13)$$

экспериментальные данные по распределению триад звеньев Клеспер [83] преобразует в дифференциальные уравнения делением, например, уравнений (11) на уравнение (9) с учетом формулы (13)

$$\frac{d(\text{AA})}{d(\text{A})} = \frac{2k_0'(\text{AAA}) + k_1'(\text{AAB})}{k_0'(\text{AAA}) + k_1'(\text{AAB}) + (1 - k_0' - k_1')(\text{BAB})}, \quad (14)$$

которые после проведения численного дифференцирования $d(\text{AA})/d(\text{A})$ превращаются в избыточную систему линейных относительно k_0' , k_1' алгебраических уравнений, решаемую, как и в предыдущем случае, методом пересечений. Используя такой подход, Клеспер с сотр. изучил кислый и щелочной гидролиз синдиотактического ПММА. Особенностью исследований Клеспера является высокая точность эксперимента при большом общем объеме информации. Это позволило автору получить дифференциальными методом достоверные результаты. Применение дифференциальных методов при недостаточно высокой точности эксперимента и малом общем количестве информации может привести не только к низкой точности оценок констант, но и просто к бессмысличным результатам, так как все эти методы используют некорректную с точки зрения вычислительной математики процедуру численного дифференцирования [84]. С другой стороны, явным преимуществом дифференциальных методов является наглядность и простота реализации. К сожалению, границы применимости дифференциального подхода пока никто не исследовал. По-видимому, основной областью использования этих методов в том виде, в котором они существуют сейчас, должен быть расчет начальных приближений для более аккуратных расчетных методик.

Интегральные методы. Интегральные методы заключаются в поиске такого набора индивидуальных констант, который обеспечивает наилучшее соответствие модели экспериментально измеряемым интегральным характеристикам процесса: временной зависимости доли непрореагировавших звеньев, концентраций диад, триад или тетрад от состава сополимера-продукта и т. д. Впервые интегральный метод оценки констант применил Харвуд [85]. Как и в только что рассмотренном случае, оценивались относительные значения констант k_0' , k_1' , k_2' (13) из экспериментальных данных по зависимости концентраций триад от доли непрореагировавших звеньев. В качестве критерия согласия модели с экспериментом выбрали сумму модулей разностей модельных и экспериментально измеряемых концентраций триад

$$\sigma_{\text{mod}}(\mathbf{k}') = \sum_i [|(\text{AAA})_i^{\text{м}} - (\text{AAA})_i^{\text{э}}| + |(\text{AAB})_i^{\text{м}} - (\text{AAB})_i^{\text{э}}| + \\ + |(\text{ABB})_i^{\text{м}} - (\text{ABB})_i^{\text{э}}| + |(\text{BAB})_i^{\text{м}} - (\text{BAB})_i^{\text{э}}| + |(\text{ABA})_i^{\text{м}} - (\text{ABA})_i^{\text{э}}| + |(\text{BBB})_i^{\text{м}} - (\text{BBB})_i^{\text{э}}|] \quad (15)$$

Модельные значения концентраций триад $(\text{AAA})^{\text{м}}$, $(\text{AAB})^{\text{м}}$, $(\text{BAB})^{\text{м}}$, $(\text{ABA})^{\text{м}}$, $(\text{BBA})^{\text{м}}$, $(\text{BBB})^{\text{м}}$ при степени превращения 1-(A) рассчитывали на ЭВМ методом Монте-Карло. Наилучшим считали набор констант, соответствующий минимуму суммы модулей разностей.

Минимум σ_{mod} искали последовательным расчетом σ_{mod} на сетке с постоянным шагом в треугольных координатах рис. 2. После расчета σ_{mod} на всей сетке процедуру повторяли на сетке с меньшим шагом, построенной в окрестности точки, соответствующей наименьшему значению σ_{mod} .

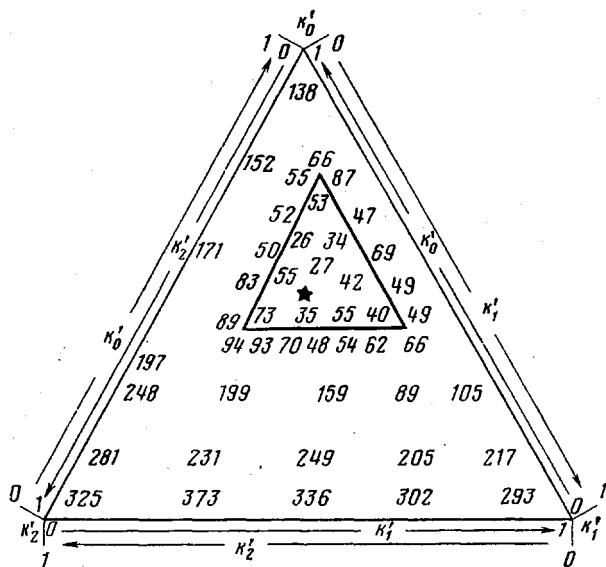


Рис. 2. Относительные величины σ_{mod} в треугольных координатах: звездочкой отмечено минимальное значение σ_{mod}

до получения разумной точности констант. Метод Харвуда совмещает простоту реализации на ЭВМ и общность подхода, однако он не свободен от недостатков. Действительно, использование Монте-Карловской процедуры во внутреннем блоке программы минимизации приводит к серьезным осложнениям в оценке погрешностей моделирования в расчете ошибок оценки констант. Выбор суммы модулей в качестве критерия близости экспериментальных и модельных зависимостей не является наилучшим с точки зрения математической статистики. К тому же метод практически не применим при обработке эксперимента по полимераналогичным превращениям сополимеров, так как в этом случае каждая реализация вычислительного процесса должна быть предварительно усреднена по достаточно большому выбору исходных сополимеров с известным (начальным) распределением звеньев.

В методе Баэра [86] используются данные по концентрациям триад с центральными непрореагировавшими звеньями. Набор констант определяется для одной временной точки так, чтобы значения концентрации триад AAA, AAB, BAB, полученные на ЭВМ (две первые рассчитаны по точным аналитическим уравнениям и третья — численным решением дифференциального уравнения), точно совпадали с экспериментально измеряемыми величинами. Метод, к сожалению, нельзя признать удовлетворительным. Прежде всего из-за трудности расчета в нем просто отбрасывается половина экспериментальной информации, содержащейся в долях триад с центральными непрореагировавшими звеньями BBB, BVA и ABA. Метод не приспособлен для обработки большого количества экспериментальной информации по временным зависимостям долей триад или зависимостям долей триад от состава. Оценка погрешности констант не учитывает возможной сильной корреляционной связи между ними. Однако метод может быть использован для оценки начального приближения в более совершенных методиках расчета констант.

В ряде наших работ [80, 87] применялся метод оценки констант, в котором в качестве критерия близости использовалась сумма квадратов отклонений (СКО) экспериментальных и модельных характеристик (триад, конверсий). Однако в этих работах не исследовались вопросы однозначности и точности оценок констант, да и сам процесс минимизации не всегда проводился достаточно корректно.

Суммируя результаты этого краткого обзора существующих в настоящее время методов решения обратных задач теории эффекта соседа, мож-

но констатировать следующее. Единого достаточно обоснованного подхода к оценке индивидуальных констант из данных эксперимента сейчас нет. Существует ряд разрозненных методик, использующих в основном информацию по распределению триад звеньев, ни одну из которых нельзя признать удовлетворительной. Совершенно не исследованы принципиальные в данном случае вопросы, связанные с однозначностью оценок констант, с их точностью, корреляционными характеристиками, границами применимости методик. В последнее время мы предприняли попытку разработать общий подход к решению обратных задач теории эффекта соседа, учитывающий все перечисленные выше требования, и реализовать его в виде достаточно универсального пакета программ для ЭВМ.

Подход минимизации СКО (k). В развивающем нами подходе в качестве критерия близости при сравнении модели с экспериментом используется сумма квадратов отклонений экспериментально измеренных интегральных характеристик процесса $f^o(t)$ и модельных, рассчитанных на ЭВМ с помощью методов, описанных в первой части работы.

$$СКО(k) = \sum_i [f_i^o - f^m(t_i, k)]^2 \quad (16)$$

Выбор критерия близости в виде суммы квадратов отклонений не случаен: во-первых, такой критерий позволяет воспользоваться хорошо разработанным аппаратом метода наименьших квадратов для расчета погрешностей и корреляционных характеристик оценок констант [88]; во-вторых, сами оценки, полученные методом наименьших квадратов, имеют ряд преимуществ со статистической точки зрения [88]. Задача оценки индивидуальных констант сводится к поиску минимума суммы квадратов отклонений, как функции индивидуальных констант

$$\min_k СКО(k) \quad (17)$$

Эта задача решается просто только в случае линейной зависимости модели $f^m(t, k)$ от параметров k . В интересующем нас случае модельная зависимость получается интегрированием на ЭВМ сложной системы дифференциальных уравнений. Минимизация СКО(k) для таких моделей встречает серьезные трудности. Прежде всего многомерная поверхность СКО(k) может иметь несколько минимумов. Такая ситуация возникает, например, при оценке индивидуальных констант из кинетической кривой, приведенной на рис. 1. Двум наборам констант (1:10:100 и 1:11:17) соответствуют два близких по высоте минимума. Выявить все минимумы многоэкстремальной поверхности и отыскать среди них самый глубокий (глобальный) очень сложно. В математике пока нет сколько-нибудь общих методов глобальной минимизации, поэтому для разного типа обратных задач приходится изобретать различные вычислительные приемы.

Серьезным осложнением при минимизации часто является «овражный» характер поверхности. Для этих случаев мы разработали специальный алгоритм поиска, адаптирующийся к меняющемуся рельефу поверхности.

Важным моментом при разработке алгоритмов решения обратных задач является изучение зависимости погрешности получаемых оценок от ошибок эксперимента. Удобный подход к этому заключается в построении на ЭВМ модели экспериментальной зависимости с точно дозированной ошибкой добавлением к модели процесса модели погрешности эксперимента — нормально распределенного псевдослучайного числа с нулевым математическим ожиданием и дисперсией, соответствующей ошибке эксперимента. Используя такие модели эксперимента в качестве входной информации программ решения обратных задач и сравнивая полученные оценки параметров с величинами, взятыми при расчете модели эксперимента, можно изучить не только точность оценок, но и влияние на величины оценок и их погрешности различных ограничений эксперимента: ограниченных конверсий, различных функций распределения ошибки и т.д.

Структура пакета программ. Все эти методические приемы

суммированы в пакете программ для решения широкого круга обратных задач теории эффекта соседа для ЭВМ БЭСМ-6. Пакет включает алгоритмы решения прямых задач — построения точных модельных зависимостей нужных интегральных характеристик $f^M(t, k)$, алгоритм минимизации суммы квадратов отклонений, блок моделирования (или ввода) экспериментальной зависимости $f^{ex}(t, k, s^2)$, блок статистической обработки данных. Функции отдельных блоков и их взаимодействие иллюстрирует схема 1.

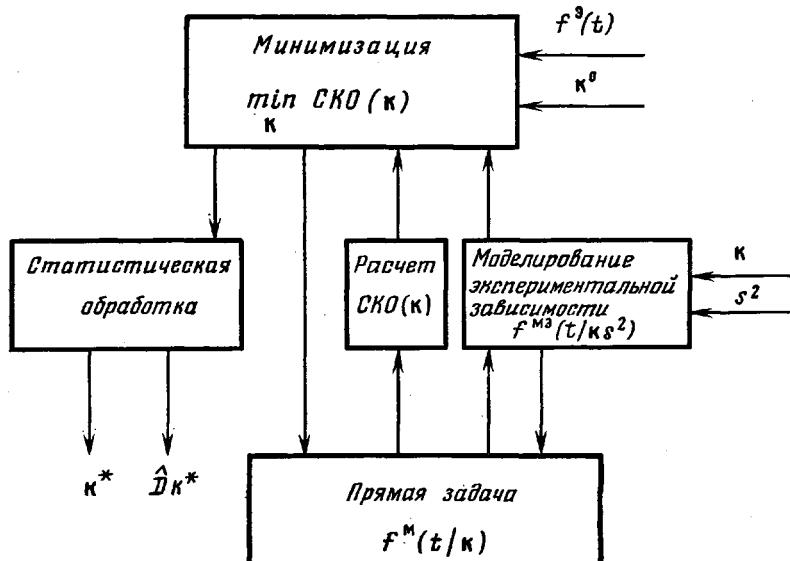


Схема 1

В соответствии с измеряемой экспериментально характеристикой реакций обратная задача теории эффекта соседа распадается на четыре самостоятельные задачи (схема 2).

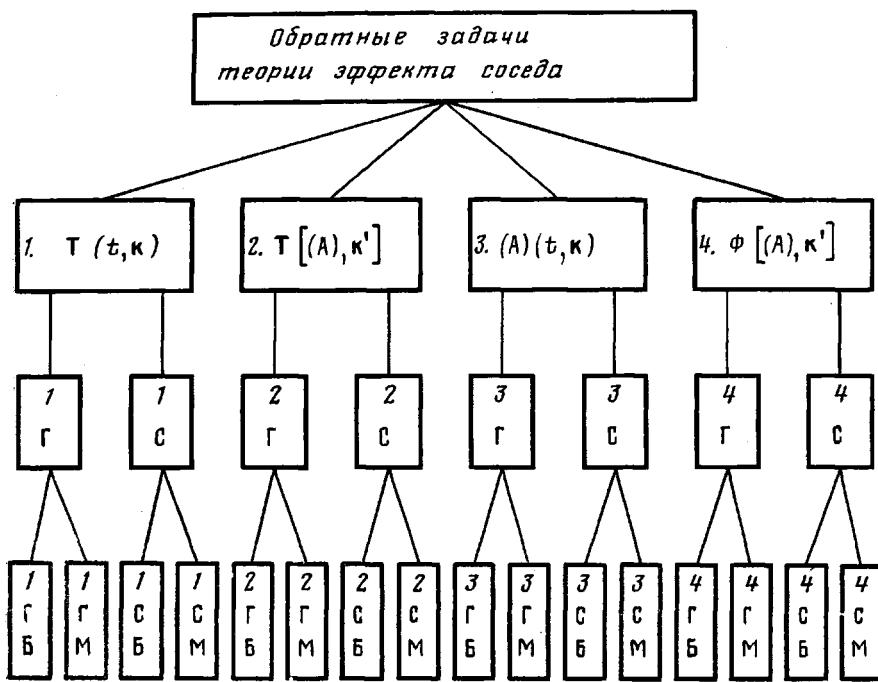


Схема 2

1. Экспериментальные данные представляют собой временные зависимости концентраций триад звеньев (более длинные последовательности для оценки констант пока не используются)

$$f^o = T(t, k); T = \{(AAA), (AAB), (BAB), (ABA), (BBA), (ABB)\}$$

2. Экспериментальные данные – зависимости концентраций триад от доли непрореагировавших звеньев $f^o = T[(A), k']$ (k' – относительные константы, определенные уравнением (13)).

3. Экспериментальные данные – временные зависимости доли непрореагировавших звеньев $f^o = (A)(t, k)$ (кинетика процесса).

4. Экспериментальные данные – интегральные функции композиционного распределения $f^o = \Phi[(A), k']$.

Для каждой из четырех основных задач конструируется два варианта программ в зависимости от того, что представляет собой исходный продукт: гомополимер (Γ) или сополимер с известным распределением звеньев (C).

Требования, предъявляемые к самому методу решения обратных задач, весьма противоречивы. С одной стороны, максимальная точность для корректного исследования однозначности и точности оценок, с другой – простота использования программ и возможность реализации на лабораторных мини-ЭВМ; иначе метод вряд ли будет использоваться химикиами в практических исследованиях. В соответствии с этим пакет программ содержит для каждой из восьми упомянутых выше задач (схема 2) два метода решения: 1) «эталонный» метод, ориентированный на большую машину (БЭСМ-6) и наиболее точное из известных сейчас решений прямой задачи (B); 2) приближенный метод, ориентированный на мини-ЭВМ (M). В задачи «эталонного» метода кроме исследования основных методических вопросов – однозначности и точности оценки констант – входит определение границ применимости приближенного метода, тогда как основная цель его – практическая оценка констант из данных эксперимента.

Обратная задача распределения триад. Наиболее детальную информацию о полимераналогичной реакции получают в настоящее время при исследовании распределения триад звеньев сополимера-полупродукта в зависимости от времени протекания процесса (схема 2, задача 1) или от состава сополимера-полупродукта (схема 2, задача 2). Мы разработали программы «эталонного» метода решения обеих задач как для случая, когда исходный продукт гомополимер (схема 2, Γ), так и для сополимера с известным распределением звеньев (схема 2, C) [89]. Численные эксперименты по решению обратных задач с модельными экспериментальными зависимостями, охватывающими область от сильных замедлений (1:0,1:0,01) до сильных ускорений (1:10:100), показали, что обратная задача распределения триад однозначна. В частности для случая, приведенного на рис. 1, рассмотрение триад звеньев позволяет надежно различать наборы констант $10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$ (1:10:100) и $9,8 \cdot 10^{-4}, 1,1 \cdot 10^{-2}, 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (1:11:17). На рис. 3 приведены зависимости концентраций триад от времени, соответствующие этим двум случаям. Отчетливо видно различие между зависимостями, которое и позволяет алгоритму найти единственное решение. Погрешности оценок констант оказываются весьма существенными и составляют в благоприятных условиях 20–30% при точности эксперимента 3–5%. Благоприятные условия – замедление или слабое ускорение при достаточно широком интервале исследованных конверсий. При сильных ускорениях и конверсиях меньше 70% ошибка определения k_2 резко возрастает и достигает 500% и более при той же точности эксперимента (3–5%). Наконец, такой подход позволяет совсем по-новому взглянуть на подготовку экспериментальной работы. Действительно, задавшись хотя бы приблизительно условиями эксперимента и его точностью, можно в интересующей исследователя области констант рассчитать модельную экспериментальную зависимость $f^o(t, k, s^2)$, решить обратную задачу и определить на какую точность оценок констант можно в данном случае рассчитывать.

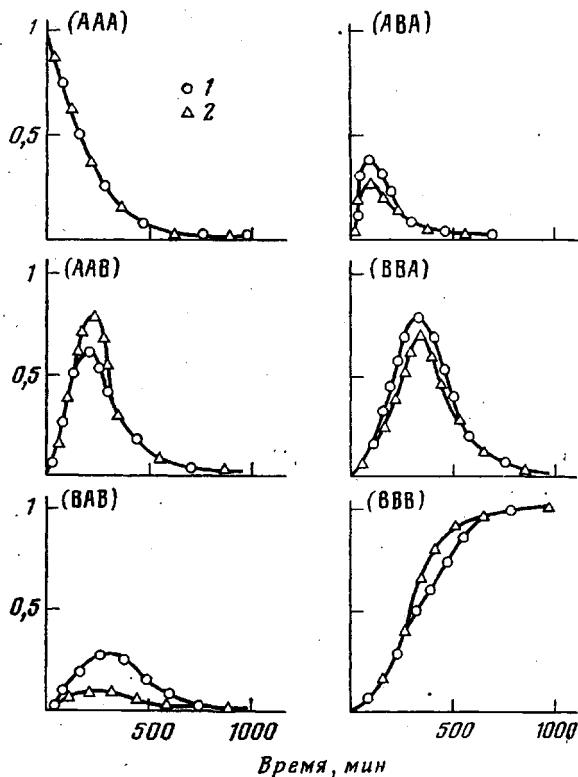


Рис. 3. Временные зависимости долей различных триад звеньев для полимераналогичной реакции с эффектом соседа

Обратная задача кинетики процесса. Исследование кинетики является самым универсальным и самым простым способом получить информацию об эффекте соседа. В то же время уравнения, описывающие кинетику процесса, построены так, что для любого набора констант существует другой набор, соответствующий практическим такому же кинетическому поведению, что приводит к появлению на поверхности суммы квадратов отклонений двух близких по высоте минимумов.

Для детального исследования поверхности $\text{СКО}(\mathbf{k})$ мы разработали формализм, позволяющий перейти от поверхности $\text{СКО}(\mathbf{k})$ в пространстве трех измерений к поверхности $\text{СКО}(\mathbf{k}')$ в пространстве двух независимых переменных — относительных констант в треугольных координатах, определяемых уравнением (13). Изучение взаимного расположения пар локальных и глобальных минимумов (рис. 4) показало, что в случае замедляющего эффекта соседа локальные минимумы располагаются в области немонотонных значений констант ($k_0' > k_1' < k_2'$, $k_0 > k_2$), при этом координаты минимумов связаны приблизительным эмпирическим соотношением

$$k_{1\pi}' \approx 0,32k_{2\pi}' \quad k_{2\pi}' \approx 1,3k_{1\pi}', \quad (18)$$

позволяющим алгоритму поиска, после вычисления координат одного минимума перейти в окрестность другого и, повторяя процесс минимизации, отыскать оба минимума. В случае любых других проявлений эффекта соседа подобную закономерность обнаружить не удалось. Чтобы попасть в окрестность второго минимума, в данном случае используется подробная таблица координат пар минимумов (рис. 4), хранящаяся в памяти ЭВМ. Машина выбирает в таблице минимум, координаты которого меньше всего отличаются от координат, полученных для первого минимума. Координаты парного ему минимума используются в качестве начального приближения для отыскания второго минимума. Таким образом удается найти оба минимума поверхности $\text{СКО}(\mathbf{k}')$.

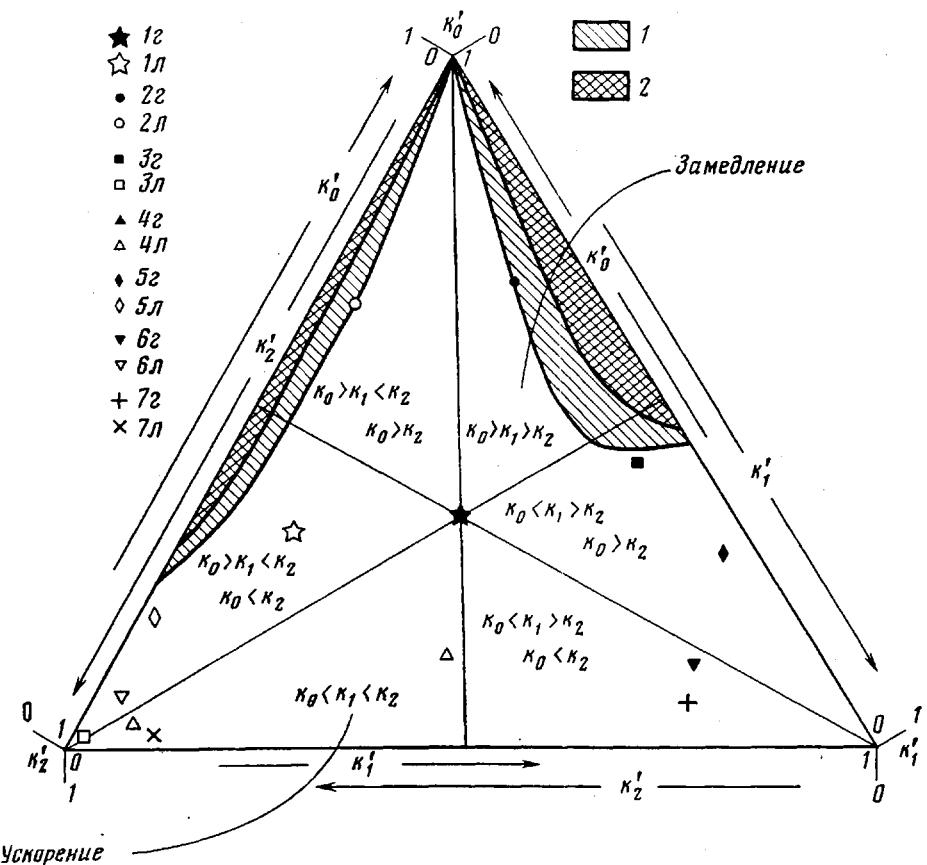


Рис. 4. Неоднозначность оценки индивидуальных кинетических констант полимераналогичной реакции из кинетических данных: 1 г – 7 л – расположение пар глобальный минимум – локальный минимум на поверхности СКО (k_0' ; k_1' , k_2') в треугольных координатах (δ – относительная высота локального минимума)

N	1	2	3	4	5	6	7
$k_0^{\Gamma}:k_1^{\Gamma}:k_2^{\Gamma}$	1:1:1	1:0.7:0.1	1:1:1.0:4	1:3:3.5	1:2.5:0.4	1:4:1	1:12:3
$k_0^{\text{л}}:k_1^{\text{л}}:k_2^{\text{л}}$	1:0.4:1.7	1:0.02:0.6	1:0.2:240	1:1.5:20	1:0.1:4	1:0.9:15	1:2:35
δ	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$

Ориентировочная точность эксперимента 1 (1) и 2% (2).

Рассмотрение относительных высот минимумов позволяет оценить максимальную величину ошибки эксперимента, при которой возможен статистически обоснованный выбор между двумя наборами констант. За исключением области, показанной на рис. 4 штриховкой, выбор между двумя возможными наборами констант оказывается неосуществимым с учетом сегодняшних возможностей кинетического эксперимента.

Сравнение различных методов оценки констант. Представление о точности оценок констант разными методами дает сопоставление данных табл. 1, в которой суммированы результаты определения индивидуальных кинетических констант гидролиза синдиотактического ПММА в системе пиридин – вода и их среднеквадратичной погрешностей из экспериментальных данных Клеспера [82]. Линейный дифференциальный метод Клеспера приводит к оценкам констант, существенно выходящим за границы 99%-ного доверительного интервала, несмотря на очень высокую точность эксперимента и большой общий объем информации. Оценки среднеквадратичной ошибки завышены впятеро. Если же из временных зависимостей распределения триад рассчитать кинетику процесса и обработать ее методом минимизации СКО(k), то программа находит два минимума почти одинаковой высоты. Ни точность оценок, ни численные значения констант в глобальном минимуме существенно не

Таблица 1

Оценки индивидуальных кинетических констант (k_0 , k_1 , k_2) и их среднеквадратичные погрешности (s_0 , s_1 , s_2), рассчитанные различными методами из данных по распределению триад в продуктах щелочного гидролиза синдиотактического ПММА [82]

Метод расчета	$k_0 \pm s_0$	$k_1 \pm s_1$	$k_2 \pm s_2$	СКО $(k_0, k_1, k_2) \cdot 10^4$
	л/моль·ч			
Минимизация СКО (k) для триад $T(t, k)$	$0,256 \pm 0,006$	$0,158 \pm 0,006$	$0,0377 \pm 0,006$	1,18
Метод Клеспера	$0,3 \pm 0,03$ **	$0,15 \pm 0,03$ **	$0,05 \pm 0,004$ **	6,56
Минимизация СКО (k) для конверсий * (A) (t, k):				
глобальный минимум	$0,244 \pm 0,008$	$0,161 \pm 0,0045$	$0,0366 \pm 0,0006$	0,153
локальный минимум	$0,369 \pm 0,028$	$0,0148 \pm 0,0008$	$0,246 \pm 0,03$	1,54

* Величины конверсий рассчитаны из данных по распределению триад [81].

** Среднеквадратичные погрешности получены делением доверительных интервалов, определенных в работе [82], на 2,5.

изменились по сравнению с результатом обработки триад, однако сам выбор глобального минимума при чуть меньшей точности эксперимента мог бы оказаться под сомнением.

Приближенный метод для мини-ЭВМ. Для широкого применения в лабораториях нами разработан приближенный вариант решения обратной задачи распределения триад звеньев, ориентированный на отечественный настольный программируемый калькулятор 15-ВСМ 5 (объем памяти 1 кбайт, быстродействие 300 операций в секунду). Программа моделирования распределения триад использует приближение цепью Маркова второго порядка и В-приближение [20], алгоритм минимизации — предельно упрощенный покоординатный спуск. Результаты, полученные приближенным методом, практически не отличаются от точных. Разница составляет 10^{-4} от значений констант: так для $k=10^{-2}$, 10^{-1} , 1 мин^{-1} приближенный метод находит $k^*=9,9999 \cdot 10^{-3}$, 10^{-1} , $9,981 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$, а для $k=1$, 10^{-2} , 10^{-2} мин^{-1} — $k^*=1$, $9,98 \cdot 10^{-3}$, $1,00007 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ соответственно. Ограничения метода связаны исключительно с конфигурацией мини-ЭВМ. В частности, для калькулятора 15-ВСМ 5 объем памяти ограничивает количество одновременно обрабатываемых данных 30 значениями вероятностей триад. Другое ограничение связано с большими затратами машинного времени (от 4 до 8 ч), однако низкая цена и доступность машин такого типа делает это ограничение несущественным.

Таким образом, во всех практических исследованиях, не требующих одновременной обработки больших объемов информации, без всякого ущерба для результата можно использовать приближенный метод оценки констант из данных по распределению триад звеньев для мини-ЭВМ.

Результаты исследования конкретных макромолекулярных систем. На сегодняшний день изучено достаточно много конкретных полимераналогичных реакций с эффектом соседа. Все известные случаи таких исследований сведены в табл. 2.

К сожалению, надежность приводимых значений констант далеко не во всех случаях очевидна. В частности большая часть данных получена в результате кинетических исследований, не описываемых единственным набором констант, поэтому в последней колонке приведен рассчитанный нами набор констант, приблизительно соответствующий второму минимуму.

Здесь, по-видимому, уместно отметить, что выявленные и описанные выше неоднозначности в оценке кинетических констант на основе обычных кинетических экспериментов имеют место и при исследовании «классических» процессов радикальной и ионной полимеризации. Вероятно, имеет смысл обратить на это внимание, ибо значение обратных задач для синтеза полимеров также велико (если не больше), как и в рассматривае-

Таблица 2

Результаты количественных исследований полимераналогичных реакций с эффектом соседа

Реакция	Микроструктура полимера	Среда	T°	k ₀	k ₁	k ₂	k ₀ : k ₁ : k ₂	k ₀ : k ₁ : k ₂	Литература
Гидролиз ПММА	Изо	0,2 M KOH	145	90 *	35 *	35 *	1 : 0,4 : 0,4	—	[80]
	Синдио	То же	145	5,8 *	1,2 *	0,3 *	1 : 0,2 : 0,05	—	[80]
	»	0,05 M KOH	145	1,9 *	1,3 *	1,3 *	1 : 0,7 : 0,7	—	[80]
	»	То же	145	—	—	—	1 : 0,5 : 0,25	—	[90]
	»	Щелочная	145	—	—	—	1 : 0,5 : 0,17	—	[82]
	Изо	Пиридин – вода	145	5,3 *	42 *	530 *	1 : 8 : 100	—	[80]
	Синдио	То же	145	1,1 *	2,8 *	3,7 *	1 : 2,5 : 3,4	—	[87]
Гидролиз полидифенил метилметакрилата	Изо	Пиридин – вода	145	0,3 *	7 *	33 *	1 : 20 : 100	—	[80]
	Синдио	То же	145	0,5 *	0,5 *	0,5 *	1 : 1 : 1	—	[80]
Гидролиз полифенил-метакрилата	Изо	Пиридин – вода	145	6 *	240 *	6000 *	1 : 40 : 1000	—	[80]
	Изо	Диоксан – буфер	80	0,15 *	8,3 *	15 *	1 : 55 : 100	—	[91]
	Изо	То же	100	2 *	36 *	130 *	1 : 18 : 65	—	[91]
	Продукт ради- кальной со- полимериза- ции	»	80	5 *	10 *	59 *	1 : 2 : 10	—	[91]
	—	Хлорбензол	50	6,1 **	2,1 **	0,48 **	1 : 0,35 : 0,08	1 : 0,03 : 0,46	[92]
Хлорирование ПЭ	—	Хлорбензол	50	—	—	—	1 : 0,6 : 0,36	—	[93]
	—	CCl ₄	50	7 ***	2,45 ***	0,56 ***	1 : 0,35 : 0,08	1 : 0,04 : 0,5	[94]
	—		50	18 ***	6,84 ***	1,98 ***	1 : 0,38 : 0,11	1 : 0,03 : 0,46	[94]
	—		50	7 ***	3,04 ***	1,26 ***	1 : 0,43 : 0,18	1 : 0,06 : 0,6	[94]
	—		50	8 ***	3,44 ***	1,44 ***	1 : 0,43 : 0,18	1 : 0,06 : 0,6	[94]
Хлорирование циклогексана	—		50	10 ***	4,3 ***	1,8 ***	1 : 0,43 : 0,18	1 : 0,06 : 0,6	[94]
	—		50	—	—	—	—	—	—

Таблица 2 (окончание)

Реакция	Микроструктура полимера	Среда	T°	k_0	k_1	k_2	$k_0 : k_1 : k_2$	$k_0 : k_1 : k_2$	Литература
Кватернизация поли-4-винилпиридина	-	Нитрометан	60	5,8 **	1,7 **	1,7 **	1 : 0,3 : 0,3	1 : 0,1 : 0,4	[36]
	-	Метанол	70	-	-	-	1 : 1 : 0,1	1 : 0,03 : 1,3	[95]
Кватернизация поли-2-метил-5-винилпиридина	-	Метанол	70	-	-	-	1 : 0,6 : 0,1	1 : 0,03 : 0,8	[95]
Эпоксидирование поливинопрена	-	CCl ₄ Бензол	25 25	- -	- -	- -	1 : 0,60 : 0,30 1 : 0,67 : 0,42	1 : 0,6 : 0,3 1 : 0,1 : 0,9	[96] [96]
Реакция полиметакрилоилхлорида с амином	-	-	-	-	-	-	1 : 0,1 : 0	1 : 0 : 0,2	[97]
Нуклеофильное замещение на ПММА	-	-	-	-	-	-	1 : 0,2 : 0	1 : 0 : 0,03	[98]
Этерификация полиметакриловой кислоты	Синдио	H ₂ SO ₄	-	-	-	-	1 : 0,1 : 0	1 : 0 : 0,2	[99]
Реакция метилсульфонилметиллития с ПММА	Синдио Изо	ДМСО + бензол То же	25 25	16,5 ** 78,3 **	0,92 ** 78,3 **	0 0,23 **	1 : 0,055 : 0 1 : 1 : 0,003	1 : 0 : 0,07 1 : 0,001 : 1,3	[100] [100]

* $k \cdot 10^4$, мин⁻¹; ** $k \cdot 10^4$, л·моль⁻¹·с⁻¹; *** $k \cdot 10^4$, л^{1/2}·моль^{-1/2}·с⁻¹.

мом случае полимераналогичных превращений. Нахождение единственно правильного набора кинетических параметров для многостадийного процесса, на основе которого можно было бы сделать выводы о наиболее вероятном механизме реакции,— важнейшая задача кинетики полимеризационных процессов.

Заканчивая обсуждение способов оценки индивидуальных кинетических констант полимераналогичных реакций с эффектом «соседа», вновь обратимся к схеме 2, очерчивающей основной круг возникающих здесь задач. Задачи 1 и 2, относящиеся к обработке эксперимента по распределению триад, в настоящее время решены полностью, включая разработку несложных приближений для мини-ЭВМ, реализация которых возможна даже на программируемых калькуляторах. Область однозначного решения обратных задач кинетики процесса (схема 2, задача 3) ограничивается экспериментальными данными очень высокой точности. Правда, если из теоретических соображений или независимых экспериментов значения констант упорядочить по величине, то эта область может быть существенно расширена. И, наконец, обратная задача композиционной неоднородности (схема 2, задача 4). Здесь пока не сделано практически ничего. Экспериментальные данные по функциям композиционного распределения макромолекул труднодоступны и, как правило, имеют весьма малую точность, поэтому вряд ли можно рассчитывать в ближайшем будущем на активное использование этого метода для оценки констант.

Конформационные эффекты

Если говорить о дальнейшем развитии общей теории макромолекулярных реакций, то следующий эффект, количественный учет которого представляется важным,— конформационный эффект.

С точки зрения развития математических подходов к описанию конформационного эффекта бесспорный интерес представляют реакции внутримолекулярного спшивания, которые всегда сопровождаются изменениями конформации макромолекулярного клубка и связанным с этим изменением реакционной способности.

Как уже отмечалось выше, аналитический расчет параметров реакций внутримолекулярного спшивания невозможен из-за большого числа топологических структур, возникающих в ходе реакции. Так, цепи с двумя спивками могут иметь три различные структуры, с тремя — восемь и т. д. (схема 3).

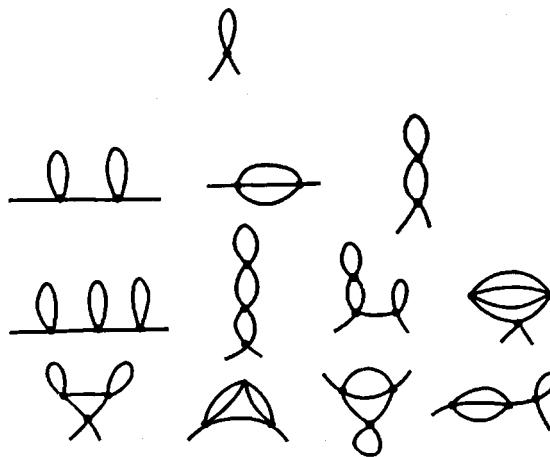


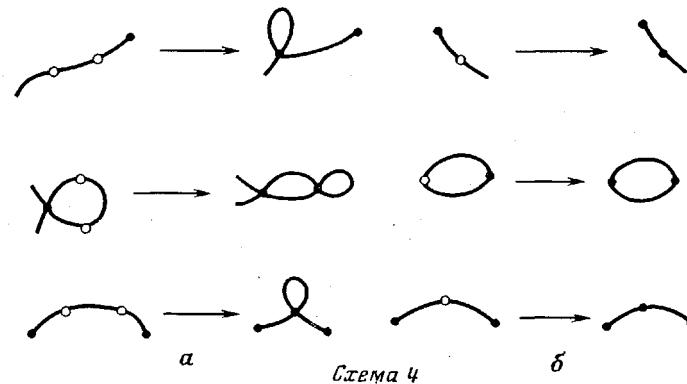
Схема 3

Математическое моделирование этого процесса тоже представляет собой достаточно громоздкую процедуру.

Предложенное нами приближение [101] основывается на том, чтобы при рассмотрении внутримолекулярного спшивания не следить за эволюцией каждой топологической структуры, а выделить какие-то элементы,

общие для всех структур, и следить за их превращениями в ходе спшивания.

Легко видеть (схема 3), что все топологические структуры содержат элементы всего трех типов: «хвосты», циклы и дуги между двумя спивками, взаимные превращения которых показаны на схеме 4.



(*a* – оба спивающихся звена находятся на одном элементе, *б* – на разных). По этой схеме несложно построить алгоритм, включающий Монте-Карловскую процедуру: случайный выбор «спивающихся» звеньев, определение типов элементов, которым они принадлежат, перестройка элементов и фиксация узла. При такой процедуре можно следить за числом элементов трех типов и числом звеньев в каждом из них, рассчитывая по этим величинам все остальные параметры реакции внутримолекулярного спшивания.

В основе предлагаемого приближения лежит один результат, полученный в машинном эксперименте по исследованию внутримолекулярного спшивания.

Оказалось, что средний квадрат радиуса инерции \bar{R}^2 и полное число самопересечений в частично спитой цепи \bar{q} (сюда входят как реакционноспособные контакты, так и «мертвые» – спивки) связаны следующим соотношением:

$$\bar{q}_m (\bar{R}_m^2)^{\frac{3}{2}} \approx \text{const},$$

которое в пределах ошибки машинного эксперимента справедливо для разных длин цепи и разного количества спивок.

Поскольку, как было показано выше, кинетика внутримолекулярного спшивания полностью определяется количеством контактов в макромолекулярном клубке, которое равно числу самопересечений минус число спивок (если пренебречь самопересечениями кратности большей двух), приведенное соотношение сводит задачу кинетического описания реакции внутримолекулярного спшивания всего лишь к расчету средних размеров.

Мы предположили, что \bar{R}^2 цепи с m спивками складываются из \bar{R}^2 линейной части, которую составляют «хвосты» и \bar{R}^2 спитой части, куда входят циклы и дуги, и определили суммарный средний квадрат радиуса инерции как

$$\bar{R}_m^2 = \bar{n}_x l^2 / 6 + (\bar{n}_y + \bar{n}_d) l^2 / 12$$

По рассчитанным таким образом \bar{R}^2 можно найти среднее число самопересечений

$$\bar{q}_m = \text{const} / \bar{R}_m^2$$

(*const* определяли из нулевых условий) и среднее число контактов

$$\bar{Z}_m = \bar{q}_m - m$$

Решением системы кинетических уравнений с коэффициентами \bar{Z}_i можно получить зависимость среднего числа спивок от времени. Приближение дает результаты, хорошо согласующиеся с данными математического моделирования (рис. 5).

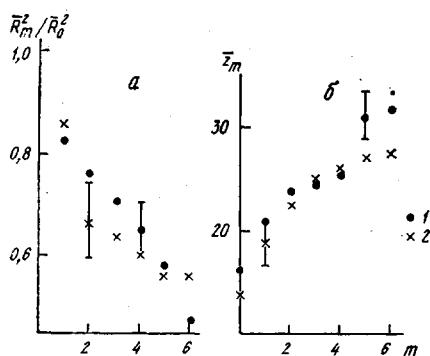


Рис. 5

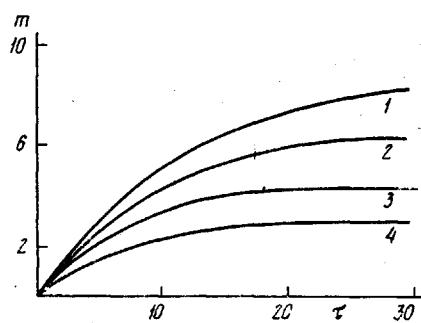


Рис. 6

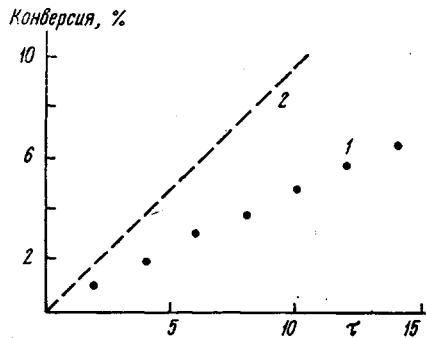


Рис. 7

Это совпадение позволяет применить предложенное приближение для рассмотрения более сложной модели, а именно обратимой реакции спшивания. Процессы такого типа, моделирующие внутримолекулярное полимер-полимерное взаимодействие, непосредственно связаны с конформационным эффектом в макромолекулярных реакциях.

На рис. 6 приведены результаты расчета кинетики внутримолекулярной обратимой реакции спшивания для случая равенства констант скорости образования и разрыва спшивки. Как видно из рисунка, для этого случая равновесное число спшивок невелико (девять при длине цепи 100 звеньев). Поэтому основные закономерности внутримолекулярного спшивания и параметры структуры спищего клубка, рассчитанные методом математического моделирования для небольших степеней спшивания (а методом Монте-Карло удалось исследовать только такой случай), могут быть применены и к обратимой реакции спшивания.

Подобные процессы широко распространены в разнообразных реакциях химической модификации полимеров, например при отверждении полимерных матриц, покрытий, при формировании взаимопроникающих сеток, образовании металлополимерных комплексов в растворе и т. д. Сопоставление расчетных величин с надежными экспериментальными данными — очередной важный этап в теории макромолекулярных реакций.

Следующим шагом в развитии этого подхода является моделирование одновременно протекающих внутримолекулярного взаимодействия и полимераналогичной реакции. В случае сильно разбавленных растворов полимеров соотношение взаимодействий звеньев полимерной цепи друг с другом и с молекулами растворителя является единственным фактором, определяющим конформацию цепочки в растворе. Поэтому одновременное рассмотрение этих двух процессов позволяет подойти к учету конформационного эффекта в макромолекулярных реакциях.

На рис. 7 показаны кинетические зависимости полимераналогичной реакции без эффекта соседних звеньев и той же реакции в предположении возможности обратимого взаимодействия звеньев полимерной цепи друг с

Рис. 5. Зависимости относительных средних размеров (а) и числа реакционноспособных контактов (б) от количества спшивок, полученные прямым моделированием (1) и приближенным расчетом (2)

Рис. 6. Зависимость среднего числа спшивок от времени при обратимой реакции внутримолекулярного спшивания для цепей длиной в 100 (1), 70 (2), 50 (3) и 30 звеньев (4)

Рис. 7. Кинетика полимераналогичной реакции с учетом обратимого внутримолекулярного взаимодействия звеньев ($k_0 = k_1 = k_2 = K_{\text{вн}}$) (1) и без учета этого взаимодействия (2)

другом. Здесь показан простейший случай, когда $k_0 = k_1 = k_2 = K_{\text{вн}}$ ³. В принципе такой подход можно применить и к более сложной модели реакции с эффектом соседа, при разных типах взаимодействия звеньев полимерной цепи.

Учет конформационного эффекта представляется необходимым этапом в развитии общей теории макромолекулярных реакций.

Другие эффекты

Если говорить о количественном описании надмолекулярных эффектов, то оно должно включать учет как неравноценности макромолекул, входящих и не входящих в надмолекулярные образования, так и изменения реакционной способности из-за химического превращения функциональных групп, принадлежащих разным макромолекулам. Одним из подходов к учету надмолекулярного эффекта может быть подход, примененный Литмановичем [102, 103] при рассмотрении влияния межцепного взаимодействия на реакционную способность полимеров. Автор рассмотрел реакцию превращения звеньев А полимера в расплаве низкомолекулярного реагента В, протекающую с эффектом соседа, когда реакционная способность каждого звена зависит не только от состояния двух ближайших соседей, но еще и от состояния ($z-2$) звеньев, принадлежащим другим макромолекулам (z – координационное число «решетки» полимерного расплава). Следовательно, как и в случае изолированной цепи, процесс может быть охарактеризован тремя коэффициентами скорости k_0 , k_1 , k_2 , которые являются функциями времени, так как зависят от непрерывно меняющегося состава координационной сферы, т. е. от доли звеньев А в расплаве.

С другой стороны, рассмотрение того же надмолекулярного эффекта может наталкиваться на трудности, связанные с необходимостью учета скорости диффузии низкомолекулярного реагента внутрь макромолекулярного ассоциата. В последние годы как раз и начала развиваться теория диффузионно-контролируемых реакций.

До сих пор мы рассматривали только реакции линейных макромолекул. Не менее важной и интересной областью являются реакции в трехмерных полимерах. Теория таких процессов еще только начинает разрабатываться. Пахомова и др. [104] рассмотрели особенности кинетики химических реакций в сетчатых полимерах с учетом диффузионных трудностей и топологии, уделив главное внимание отсутствию трансляционной диффузии макромолекул, входящих в полимерную сетку. Лейкин, Коршак и др. [105] рассчитали кинетику полимераналогичной реакции в набухшем полимерном геле, считая, что лимитирующей стадией является взаимодействие функциональных групп А, принадлежащих полимерной сетке, с низкомолекулярным реагентом В, также входящим в полимерную фазу (т. е. реакция протекает в кинетической области). Авторы работы [105] предположили, что независимыми фрагментами макромолекулы, реакционная способность которых не зависит от степени превращения остальных фрагментов, являются участки цепи между двумя узлами сшивок. Полная кинетическая схема для такой модели должна включить в качестве параметров кроме трех констант скорости k_0 , k_1 , k_2 еще и константы превращения звеньев А, расположенных рядом со сшивками, и концевых групп А. Однако поскольку расчет из экспериментальных данных всех семи констант представляется пока неразрешимой задачей, авторы работы [105] применили полуэмпирический подход, считая, что кинетика реакции определяется лишь двумя константами скорости: k_0 , соответствующей реакционной способности отдельного звена, близкой к реакционной способности мономерного аналога, и k_2 , соответствующей реакционной способности остальных звеньев. Такой подход позволил обработать экспериментальные кинетические данные по реакциям фосфорилированных сильносшитых макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола, проходящим по фосфорсодержащей функциональной группе.

³ Константа равновесия внутримолекулярного взаимодействия.

Безусловно, перечисленные выше направления не исчерпывают всех возможных путей дальнейшего развития области теории макромолекулярных реакций. Можно с уверенностью сказать, что в ближайшие годы наряду с уже начатыми разработками появятся и другие направления, которые приведут как к новым теоретическим положениям, так и к новым возможностям их приложения к конкретным макромолекулярным реакциям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuoss R. M., Watanabe M., Coleman B. D. J. Polymer Sci., 1960, v. 48, № 1, p. 5.
2. Keller J. B. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 10, p. 2584.
3. Alfrey T., Jr., Lloyd W. G. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 2, p. 318.
4. Arends C. B. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 2, p. 322.
5. Keller J. B. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 2, p. 325.
6. Lazare L. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, № 3, p. 727.
7. McQuarrie D. A., McTague J. P., Reiss H. Biopolymers, 1965, v. 3, № 3, p. 657.
8. Platé N. A., Litmanovich A. D. In: 23rd Internat. Congr. of Pure and Applied Chemistry. Boston: 1971, v. 8, p. 123.
9. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
10. Silberberg A., Simha R. Biopolymers, 1968, v. 6, № 2, p. 479.
11. Rabinowitz P., Silberberg A., Simha R., Loftus E. In: Stochastic Processes in Chemical Physics/Ed. Shuler K. E. N. Y.: Intersci., 1969.
12. Simha R., Lacombe R. H. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 9, p. 2936.
13. Silberberg A., Simha R. Macromolecules, 1972, v. 5, № 3, p. 332.
14. Lacombe R. H., Simha R. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, № 3, p. 1043. Lacombe R. H., Simha R. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 5, p. 1899.
15. Вайнштейн Э. Ф., Берлин Ал. Ал., Эйтелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 835.
16. Krishnaswami P., Vadas D. P. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 5, p. 1175.
17. Сердюк О. В. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 380.
18. Ноа О. В., Литманович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1211.
19. Платэ Н. А., Литманович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2503.
20. Ноа О. В., Тоом А. Л., Васильев Н. Б., Литманович А. Д., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 877.
21. Platé N. A., Litmanovich A. D., Noah O. V., Toom A. L., Vasilyev N. B. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 10, p. 2165.
22. Platé N. A., Noah O. V. Advances Polymer Sci., 1979, v. 31, p. 133.
23. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В., Голяков В. И. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2204.
24. Litmanovich A. D., Platé N. A., Noah O. V., Golyakov V. I. Europ. Polymer J. Suppl., 1969, p. 517.
25. Smidsrod O., Larsen B., Painter T. J. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, № 10, p. 3201.
26. Klesper E., Gronski W., Barth V. Makromolek. Chem., 1971, B. 150, S. 223.
27. Klesper E., Johnsen A., Gronski W. Makromolek. Chem., 1972, B. 160, S. 167.
28. Берлин Ал. Ал., Вайнштейн Э. Ф., Эйтелис С. Г. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 4, с. 275.
29. Frensdorff H. K., Ekiner O. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 7, p. 1157.
30. Ноа О. В., Тоом А. Л., Васильев Н. Б., Литманович А. Д., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, p. 412; Noah O. V., Litmanovich A. D., Platé N. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1974, v. 12, № 8, p. 1711.
31. Платэ Н. А., Ноа О. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 483.
32. Платэ Н. А., Ноа О. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 467.
33. Кучанов С. И., Брун Е. Б. Докл. АН ССР, 1976, т. 227, № 3, с. 662.
34. Брун Е. Б., Кучанов С. И. Ж. прикл. химии, 1977, т. 50, № 5, с. 1065.
35. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
36. Ноа О. В., Торчилин В. П., Литманович А. Д., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 16, № 3, с. 668.
37. Письмен Л. М. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1861.
38. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1939, v. 61, № 5, p. 1518.
39. Cohen E. R., Reiss H. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 3, p. 680.
40. Gordon M., Hillier J. H. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 4, p. 1376.
41. McQuiston R. B., Lichtman D. J. Math. Phys., 1968, v. 9, № 5, p. 1680.
42. Lewis C. W. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 1, p. 377.
43. Barron T. H. K., Boucher E. A. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, № 12, p. 3301; 1970, v. 66, № 9, p. 2320.
44. Boucher E. A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1972, v. 68, № 12, p. 2295.
45. Boucher E. A. J. Chem. Soc., 1973, v. 59, № 7, p. 3848.
46. Boucher E. A. Chem. Phys. Letters, 1972, v. 17, № 1, p. 221; J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1973, v. 69, № 12, у. 1839.
47. Boucher E. A. Makromolek. Chem., 1973, B. 173, S. 253.

48. Barron T. H. K., Bawden R. J., Boucher E. A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1974, v. 70, № 4, p. 651.
 49. Boucher E. A. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1976, v. 72, № 10, p. 1697.
 50. Boucher E. A. Progr. Polymer Sci., 1978, v. 6, p. 63.
 51. Gonzalez J. J., Hemmer P. C. Polymer Letters, 1976, v. 14, № 11, p. 645; J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 321.
 52. Morawetz H., Song W. R. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 12, p. 5714.
 53. Morawetz H., Goodman N. Macromolecules, 1970, v. 3, № 5, p. 699.
 54. Goodman N., Morawetz H. J. Polymer Sci. C, 1970, № 31, p. 177.
 55. Goodman N., Morawetz J. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 9, p. 1657.
 56. Morawetz H., Cho J.-P., Gans P. J. Macromolecules, 1973, v. 6, № 4, p. 624.
 57. Morawetz H. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 1-2, p. 267.
 58. Sisido M. Macromolecules, 1971, v. 4, № 6, p. 737.
 59. Sisido M. Polymer J., 1972, v. 3, № 1, p. 84; 1973, v. 4, № 4, p. 534.
 60. Sisido M., Mitamura T., Imanishi Y., Higashimura T. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 316, 320.
 61. Sisido M., Imanishi Y., Higashimura T. Macromolecules, 1977, v. 10, № 1, p. 125.
 62. Tagaki H., Sisido M., Imanishi Y., Higashimura T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, № 7, p. 1807.
 63. Sisido M. Kobunshi, 1977, v. 26, № 4, p. 260.
 64. Sisido M., Tamura F., Imanishi Y., Higashimura T. Biopolymers, 1977, v. 16, № 12, p. 2723.
 65. Sisido M., Yoshikawa E., Imanishi Y., Higashimura T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, № 5, p. 1464.
 66. Sisido M., Imanishi Y., Higashimura T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, № 5, p. 1469.
 67. Козлов С. В. Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 2, с. 410.
 68. Zimm B. H., Sotckmayer W. H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 9, p. 1301.
 69. Романцова И. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1978. 139 с.
 70. Allen G., Burgess J., Edwards S. F., Walsh D. J. Proc. Roy. Soc. A, 1973, v. 334, p. 453.
 71. Gordon M., Torkington J. A., Ross-Murphy S. B. Macromolecules, 1977, v. 10, № 6, p. 1090.
 72. Ross-Murphy S. B. Polymer, 1978, v. 19, № 5, p. 497.
 73. Бонецкая Н. К., Иржак В. И., Ельяшевич А. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 1, с. 140.
 74. Романцова И. И., Таран Ю. А., Ноа О. В., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 109.
 75. Романцова И. И., Ноа О. В., Таран Ю. А., Ельяшевич А. М., Готлиб Ю. Я., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2800.
 76. Романцова И. И., Таран Ю. А., Ноа О. В., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 5, с. 1176.
 77. Иржак В. И., Кузуб Л. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 6, с. 1340.
 78. Кузуб Л. И., Иржак В. И., Богданова Л. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 431.
 79. Распопова Е. Н., Богданова Л. М., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 434.
 80. Литманович А. Д., Платэ Н. А., Юн Э., Агасандян В. А., Ноа О. В., Крыштоб В. И., Лукьяннова Н. А., Лелюшенко Н. В., Крешетов В. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1112.
 81. Ito A. K., Yamashita Y. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 6, p. 2165.
 82. Klesper E., Barth V. Polymer, 1976, v. 17, № 9, p. 787.
 83. Barth V., Klesper E. Polymer, 1976, v. 17, № 9, p. 777.
 84. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974.
 85. Harwood H. J. J. Polymer Sci. C, 1978, № 16, p. 727.
 86. Bauer B. I. Macromolecules, 1979, v. 12, № 4, p. 704.
 87. Платэ Н. А., Зейферт Т., Строганов Л. Б., Ноа О. В. Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 9, с. 396.
 88. Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1968.
 89. Олоновский А. Н., Строганов Л. Б., Ноа О. В., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 882.
 90. Klesper E., Gronski W., Barth V. Makromolek. Chem., 1970, B. 139, S. 1.
 91. Юн Э. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973, 147 с.
 92. Кренцель Л. Б., Литманович А. Д., Пастухова Л. В., Агасандян В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2489.
 93. Brame E. G. Jr. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 12, p. 2051.
 94. Усманов Т. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: 1974. 152 с.
 95. Morellet-Sauvage J., Loucheux C. Makromolek. Chem., 1975, B. 176, S. 315.
 96. Туторский И. А., Ходжаева И. Д., Догадкин В. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 157.
 97. Тураев А. С., Наджмутдинов Ш., Усманов Х. У. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1347.
 98. Burrijon J. J., Bellissent H., Galin J. C. Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 937.
 99. Klesper E., Strasilla D., Berg M. C. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 6, p. 593.

100. *Rempp P.* In: 4th Internat. Conf. on Modified Polymers. Bratislava, 1975.
 101. *Plate N. A., Noah O. V., Stroganov L. B.* In: IUPAC Macromolecules. Oxford — N. Y.: Pergamon Press, 1982, p. 65.
 102. *Литманович А. Д.* Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 111.
 103. *Litmanovich A. D.* Европ. Polymer J., 1980, v. 16, № 3, p. 269.
 104. *Пахомова Л. И., Саламатина О. Б., Артеменко С. А., Берлин А.л. А.л.* Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 554.
 105. *Лейкин Ю. А., Коршак В. В., Гладков С. Ю., Тарасова Т. И., Халед А., Черкасова Т. А.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1220.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18.III.1983

**SOME PROBLEMS OF THE THEORY OF POLYMERANALOGOUS
AND INTRAMOLECULAR REACTIONS OF MACROMOLECULES**

Plate N. A., Noah O. V., Stroganov L. B.

S u m m a r y

The modern state of the theory of macromolecular reactions is reviewed. The methods of calculation of kinetics of polymeranalogous and intramolecular reactions, statistical properties of their products and methods of solution of reverse problems — evaluation of kinetic constants from experimental data — are discussed.