

УДК 541.64:539.199

## РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

© 1994 г. А. Д. Литманович, Н. А. Платэ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 14.06.94 г.

Необходимость в разработке теории макромолекулярных реакций вызвана их специфическими особенностями и значимостью для синтеза новых высокомолекулярных соединений. Построение теории было начато с описания реакций квазизолированных макромолекул. В 60-е - 70-е гг. разработана в достаточной степени теория эффекта соседних звеньев и решены существенные задачи описания конформационных эффектов. В последние 15 лет предложены новые теоретические подходы к исследованию влияния конформационных факторов на реакцию. В этот же период сформированы основы теории межцепных эффектов, что позволяет количественно исследовать реакции в блочном состоянии полимеров: расплавы, стекла, смеси. В статье обсуждаются также актуальные теоретические и экспериментальные задачи, решение которых представляется необходимым для прогресса в данной области.

### ВВЕДЕНИЕ

Макромолекулярные реакции (МР) – химические превращения в цепях полимера, при этом скелет основной цепи не изменяется – являются мощным методом синтеза новых высокомолекулярных соединений, особенно ценным в случаях, когда другими способами такие соединения получить трудно или даже невозможно. Это, например, полимераналогичные превращения поливинилацетата для получения поливинилового спирта. Стереорегулярные сополимеры метакриловой кислоты с метилметакрилатом не удается синтезировать сополимеризацией мономеров, но легко получить частичным гидролизом стереорегулярных образцов ПММА. В результате МР образуются часто интерполимерные комплексы и другие продукты межмакромолекулярных реакций. Весь богатый арсенал синтетической органической химии в принципе может быть использован для получения методом МР разнообразных высокомолекулярных веществ на основе относительно небольшого числа доступных полимеров.

Как известно, МР отличаются специфическими особенностями, обусловленными длиноцепочечной природой полимерного реагента [1], так что уравнения, описывающие кинетику превращения низкомолекулярных аналогов, оказываются непригодными в случае МР. Кроме того, такая определяющая строение продуктов МР характеристика как распределение прореагировавших и непрореагировавших звеньев вдоль цепи макромолекул сегодня не может быть установлена только экспериментальными методами. Эти обстоятельства в существенной степени в свое время стимулировали необходимость создания теории МР.

Теоретическое (как, впрочем, и экспериментальное) исследование МР в условиях, когда присущие им особенности действуют в их совокупности, является чрезвычайно сложной задачей. Поэтому разработку теории МР целесообразно было вести по этапам, рассматривая влияние каждого фактора по отдельности. Естественно было начинать с реакций квазизолированных макромолекул и рассмотреть прежде всего эффект соседних звеньев, отражающий одну из наиболее общих проблем химии – взаимное влияние атомов и групп атомов в молекуле на ее реакционноспособность.

### ЭФФЕКТ СОСЕДА

В 1962 - 1965 гг. несколько групп американских исследователей [2 - 8] начали разработку теории эффекта соседа, обнаруженного в 50-е гг. на примере гидролиза эфиров полиметакриловой кислоты [9 - 12]. Согласно их модели, центральные звенья А триад ААА, ААВ<sup>+</sup> (т.е. ААВ + ВАА) и ВАВ превращаются в звенья В по необратимой реакции первого порядка с константами скорости  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$  соответственно (т.е. реакционная способность А зависит только от состояния двух ближайших соседей по цепи – прореагировали они или нет). В работах [2 - 8] были предложены уравнения, описывающие кинетику реакции и распределение последовательностей непрореагировавших звеньев в цепи продуктов. Арендс [13] использовал кинетическое уравнение для анализа данных по кватернизации поли-4-винилпиридина [14] и показал, что замедление реакции можно интерпретировать в рамках теории эффекта соседа. Интересно, однако, что сами авторы

работы [14] вывели точное кинетическое уравнение

$$\begin{aligned} P(A) = & e^{-k_2 t} (2(k_2 - k_1)) e^{-2(k_0 - k_1)/k_0} \int e^{(k_2 - 2k_1)t} \times \\ & \times \exp \{ [2(k_0 - k_1)/k_0] e^{-k_0 t} \} dt + (2k_1 - k_0 - k_2) \times \\ & \times e^{-2(k_0 - k_1)/k_0} \int e^{-(2k_1 + k_0 - k_2)t} \times \\ & \times \exp \{ [2(k_0 - k_1)/k_0] e^{-k_0 t} \} dt + C \end{aligned} \quad (1)$$

( $P(A)$  – вероятность найти звено A в цепи реагирующего полимера и  $C$  – константа интегрирования) на несколько лет раньше, чем Маккарри [7, 8], но даже его не опубликовали, полагая, что это уравнение вследствие его сложности нельзя использовать, и предпочли описывать эксперимент с помощью эмпирического уравнения. Так что в течение ряда лет работа Арендса [13] оставалась единственной попыткой оценить корректно все три индивидуальные константы скорости, а в развитии теории наблюдалось затишье, хотя оставались нерешенными такие принципиальные задачи, как полное описание распределения звеньев в цепи и композиционной неоднородности продуктов реакции.

В середине 60-х гг. Платэ и др. были поставлены теоретические и экспериментальные исследования эффекта соседа в МГУ и в Институте нефтехимического синтеза РАН. Здесь будут кратко изложены основные результаты этих работ, подробно описанные в монографии [1].

МР с эффектом соседа может быть отнесена к классу марковских процессов с локально взаимодействующими компонентами [15]. Согласно работе Митюшина [16], для такого процесса  $P(ZAA'Y)$  – вероятность найти последовательность ZAA'Y (Z и Y – любые комбинации звеньев A и B), – может быть записана в виде

$$P(ZAA'Y) = P(ZAA)P(AA'Y)/P(AA). \quad (2)$$

Отсюда следуют соотношения

$$P(ZA_{n+1}) + P(ZA_n)e^{-k_0 t} \quad (n \geq 2), \quad (3)$$

$$P(A_{i+1}ZA_j) = P(A_iZA_{j+1}) = P(A_iZA_j)e^{-k_0 t} \quad (4)$$

$$(i, j \geq 2).$$

В частном случае при соотношении констант  $k_2 = 2k_1 - k_0$  выполняется равенство

$$P(ZAY) = P(ZA)P(AY)/P(A), \quad (5)$$

а выражения (3) и (4) справедливы для  $n \geq 1$  и  $i, j \geq 1$ .

Используя соотношения (2) – (5), Ноа и др. [17, 18] рассмотрели статистику цепи продукта МР и описали распределение непрореагировавших и прореагировавших звеньев в макромолекулах. При этом были предложены как точные, так и приближенные (более простые) методы расчета [17–19] и оценены области применения последних.

Впервые для моделирования МР с эффектом соседа был использован метод Монте-Карло [20, 21] и этим методом исследована композиционная неоднородность продуктов МР – в зависимости от соотношений констант скорости. Для описания композиционной неоднородности был предложен также аналитический метод – модифицированное одномарковское приближение, расчеты по которому хорошо согласуются с результатами моделирования [22, 23] (заметим, что “чисто” одномарковское описание композиционной неоднородности, рекомендованное Френсдорфом и Экинером [24], некорректно).

Часть результатов многочисленных теоретических расчетов приведена на рис. 1, где в виде диаграмм [1, 22] представлены зависимости параметра блочности  $R = P(AB^+)$ , отражающего характер распределения звеньев, и дисперсии композиционного распределения  $D_\infty$  от соотношений констант скорости как для ускоряющего, так и для замедляющего эффекта соседа.

Кроме того, в работах [25–28] была продемонстрирована возможность экспериментального определения индивидуальных констант скорости методом полимерных моделей.

Эти работы позволили сформулировать методологию исследования [1, 26, 27]: если один и тот же набор индивидуальных констант скорости описывает и кинетику, и распределение звеньев, и(или) композиционную неоднородность продуктов, в условиях эксперимента реализуется модель эффекта соседа; тогда, используя найденные константы и уравнения теории, можно рассчитывать любые характеристики состава и строения продуктов, которые не удается определить экспериментально. В противном случае наряду с эффектом соседа на реакцию влияют другие факторы; такой вывод стимулирует дальнейшие углубленные экспериментальные и теоретические исследования процесса.

Эти подходы были широко использованы в экспериментальных исследованиях. В частности, полученный материал позволил оценить влияние конфигурации цепи и природы заместителя в реакции гидролиза различных эфиров ПМК – как на взаимодействие с внешним агентом, так и на величину эффекта соседа (см. в таблице величины  $k_0$  и отношения  $k_1 : k_0 : k_2$ ).

Возможно, изложенные работы в известной мере стимулировали дальнейшее развитие теории эффекта соседа.

Кучанов и Брун [29] показали, что композиционная неоднородность продуктов МР асимптотически описывается нормальным распределением, и вычислили параметры этого распределения. Они же предложили относительно простой метод расчета вероятности любой последовательности звеньев в цепи продукта [30].

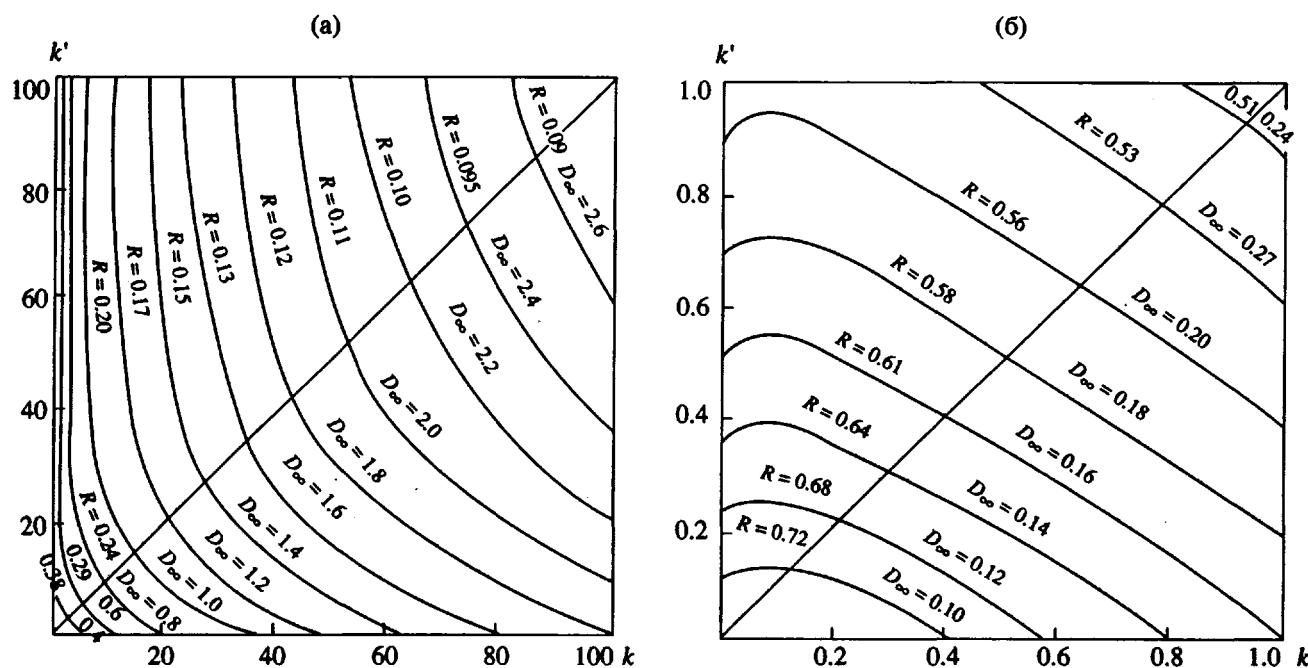


Рис. 1. Зависимость дисперсии композиционного распределения  $D_\infty$  и параметра блочности  $R$  от отношений индивидуальных констант скорости  $k = k_1/k_0$  и  $k' = k_2/k_0$  для ускоряющего (а) и замедляющего (б) эффекта соседа [1].

Клеспер и др. [31] моделировали МР методом Монте-Карло и подтвердили, что статистика цепи продукта является немарковской.

Сердюк [32] нашел решение кинетического уравнения Маккарри (1) для любого числа соседей и при любом распределении звеньев в исходном полимере.

Вайнштейн, Берлин и Энтелис [33, 34] рассмотрели условия равновесия в случае обратимой МР с эффектом соседа и описали распределение звеньев в продуктах такой реакции.

Кригер и Клеспер [35 - 37] изучали распределение звеньев в продуктах обратимой МР методом Монте-Карло.

Необратимую МР с эффектом соседа для атактического полимера в общем случае можно описать уравнениями, включающими 10 индивидуальных констант скорости [1], но их применение к эксперименту требует (по меньшей мере) предварительного исследования соответствующих стереорегулярных образцов. Лишь при некоторых соотношениях между константами, как показал Письмен [38], задача может быть сведена

#### Индивидуальные константы скорости гидролиза эфиров ПМК [1]

Полимер		Среда	$T, ^\circ\text{C}$	$k_0 \times 10^4 \text{ мин}^{-1}$	$k_0 : k_1 : k_2$
ММА-МАК	изо	0.2 М KOH	145	90	1 : 0.4 : 0.4
	синдио	0.2 М KOH	145	5.8	1 : 0.2 : 0.05
	синдио	0.05 М KOH	145	1.9	1 : 0.7 : 0.7
	изо	Пиридин-вода	145	5.3	1 : 8 : 100
	синдио	То же	145	1.1	1 : 2.5 : 3.4
	изо	Пиридин-вода	145	0.3	1 : 20 : 100
ДФММА-МАК	изо	Пиридин-вода	145	0.5	1 : 1 : 1
	изо	Диоксан-буфер	80	0.15	1 : 55 : 100
	атактический	То же	80	5	1 : 2 : 10
ФМА-МАК					
Примечание. MMA, ДФММА и ФМА – метил-, дифенилметил- и фенилметакрилат соответственно; МАК – метакриловая кислота.					

к уравнениям, содержащим три константы скорости.

Боучер [39 - 41] описал кинетику внутримолекулярной реакции с эффектом соседа, когда функциональные группы реагируют как попарно, так и по три или, как общий случай, по  $n$ .

Отметим еще серию работ по способам расчета индивидуальных констант скорости из данных по распределению звеньев [42 - 48]. Наиболее обоснованным представляется метод, предложенный Платэ, Строгановым и др. [48], включающий компьютерный анализ плохо разрешенных спектров ЯМР.

Таким образом, в настоящее время принципиальные задачи теории МР с эффектом соседа в достаточной степени разработаны.

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Вследствие гибкости макромолекул реализуются контакты между удаленными друг от друга (считая вдоль цепи) звеньями, и МР может протекать между содержащимися в таких звеньях функциональными группами.

### *Циклизация и внутрицепной катализ*

Простейшей реакцией такого типа является циклизация в результате взаимодействия концевых групп. Разработанные для описания циклизации подходы были использованы Моравцем [49 - 54], Сисидо и сотр. [55 - 67] в теории внутрицепного катализа: в этом процессе взаимодействуют субстрат и катализатор, содержащиеся в подвесках на одной и той же цепи.

Для свободносочлененной цепи константа скорости циклизации

$$k_c = k_2 c_{ef}^0,$$

где  $k_2$  – константа скорости реакции между низкомолекулярными аналогами концевых групп,  $c_{ef}^0$  – средняя концентрация второго конца цепи вблизи первого

$$c_{ef}^0 = (1000/N_A) (3/2 \pi \bar{h}^2)^{3/2}. \quad (6)$$

Здесь  $\bar{h}^2$  – среднеквадратичное расстояние между концами,  $N_A$  – число Авогадро.

Константа скорости внутрицепного катализа

$$k_{cat} = \omega k_2 (4000 \Phi / N_A k_\theta) (3/2 \pi M_0)^{3/2} (x')^{-1/2}, \quad (7)$$

где  $\omega$  – доля катализирующих групп в цепи;  $\Phi = 2.6 \times 10^{21}$  – константа Флори;  $M_0$  – молекулярная масса мономерного звена,  $x'$  – критическое число звеньев, характеризующее минимальное расстояние между катализатором и субстратом, на котором стерические факторы уже не препятствуют реакции;  $k_\theta = [\eta]_\theta / M^{1/2}$ .

Расчеты Сисидо [55, 56], проведенные с учетом распределения катализирующих групп в цепи и расстояний между ними и реагирующими группами, согласуются с экспериментальными данными Гудмена и Моравца [52] по гидролизу нитрофениловых эфиров под действием пиридиновых групп – те и другие включены в цепь полиакриламида. Сисидо описал также кинетику этой реакции для случаев, когда катализатор и субстрат содержались в концевых группах полисаркозина [58] или полиоксиэтилена [63].

Козлов [68, 69] показал, что учет эффектов исключенного объема и селективной сорбции позволяет описать данные Гудмена и Моравца [52] лучше, чем это удалось авторам работы [52].

Недавно Фридман и О'Шонесси [70 - 75] проанализировали проблемы внутримолекулярных реакций (в частности, циклизации) на основе скейлингового подхода [76]. Они рассмотрели реакции между двумя концевыми группами, одной концевой и одной внутренней и между двумя внутренними группами, и вывели уравнения для константы скорости реакции в  $\theta$ -растворителе, в хорошем растворителе и в расплаве.

### *Внутрицепное сшивание*

Если при внутрицепных контактах звенья сшиваются, то размеры клубка уменьшаются и обедняется набор возможных конформаций цепи.

Зимм и Штокмайер [77] еще в 1949 г. рассчитали среднеквадратичный радиус инерции  $\bar{R}^2$  для макромолекулы с одним циклом (т.е. с одной сшивкой)

$$\bar{R}^2 = \frac{z z b^2}{N 12} + \frac{N-z}{N} \frac{(N-z) b^2}{6}, \quad (8)$$

где  $b$  – длина сегмента,  $N$  и  $z$  – число сегментов в цепи и в цикле соответственно.

Задачи о размерах и топологических структурах сшитого клубка при большем количестве сшивок решали аналитическими методами в работах [78 - 82]. Общий подход к описанию кинетики внутрицепных реакций, как диффузионно контролируемых, так и протекающих по закону действующих масс (химический контроль), развили Фридман и О'Шонесси [70 - 75]. Зависящие от времени величины  $k_0(t)$  и  $k_\infty(t)$ , характеризующие скорость сшивания в результате химически контролируемой реакции между внутренними группами, равны

$$k_0(t) = 4/\pi^3 \tau_s(t/\tau_s)^{-1/4}, \quad (9)$$

$$k_\infty(t) = [\pi \tau_s \ln(a/s)]^{-1} \quad (10)$$

( $\tau_s = \text{const} \cdot s^2$ ,  $s$  – число звеньев между взаимодействующими группами).

Для исследования сшивания широко использовали метод Монте-Карло. Результаты машинно-

го моделирования, полученные Росс-Мэрфи [83], согласуются с выводами работы Гордона [81] о характере зависимости размеров клубка от степени сшивания, найденного для малого числа сшивок и с учетом объемных взаимодействий. Бонецкая и др. [84] моделировали быструю реакцию, когда время элементарного акта сшивания соизмеримо со временем конформационного перехода.

В работах Романцовой, Ноа, Платэ и др. [85 - 87] исследовали химически контролируемое сшивание, при этом моделирование использовали для описания не только изменения размеров клубка, но и кинетики реакции. Кинетику описывали системой уравнений типа

$$dC_j/dt = k_0(\bar{z}_{j-1}C_{j-1} - \bar{z}_jC_j), \quad (11)$$

где  $k_0$  – константа скорости элементарного акта сшивания;  $C_j$  – число цепей с  $j$  сшивками;  $\bar{z}_j$  – среднее число реакционноспособных контактов в цепи с  $j$  сшивками и т.п. Среднее число сшивок для ансамбля испытуемых цепей  $\bar{n}$  определяется из уравнения

$$d\bar{n}/dt = k_0/C \sum_{j=1}^{n-1} \bar{z}_j C_j, \quad (12)$$

( $C$  – полное число цепей). Из данных моделирования следует, что сшивание протекает с автоускорением, причем с увеличением длины цепи возрастают как начальная скорость реакции, так и эффект автоускорения. Показано также, что характер распределения реакционноспособных

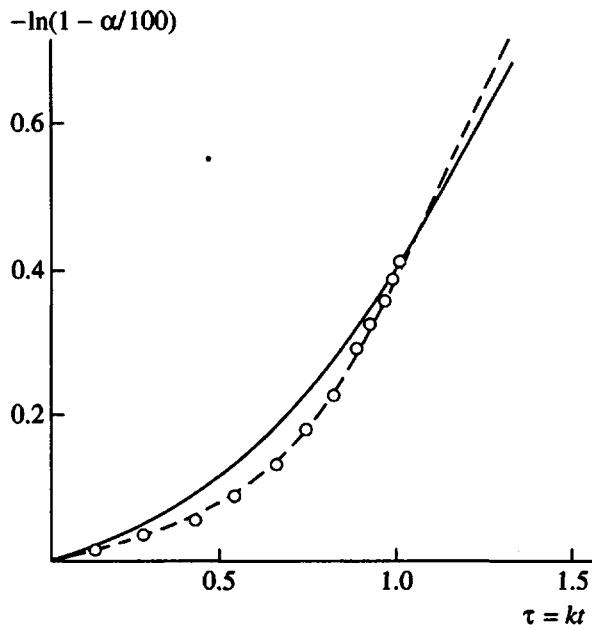


Рис. 2. Кинетика гидролиза поливинилацетата: точки – экспериментальные данные, кривая – расчет [89].

групп в цепи (равномерное или случайное) и ММР (сравнивали распределение Флори и монодисперсный образец) слабо влияют на кинетику начальной стадии сшивания [88]. Расчеты согласуются с экспериментальными данными по изменению размеров клубка в ходе внутрицепочечного комплексообразования между поли-*N*-метакрилоил-*L*-лизином и Cu(II) [87].

### Эффект расширения клубка

В ходе МР, особенно когда в подвесках образуются или расходятся полярные (а тем более – ионогенные) группы, изменяется взаимодействие цепи с растворителем и, как следствие, размеры клубка. В результате изменяется доступность функциональных групп для низкомолекулярного реагента, что отражается на скорости реакции. Единственной и весьма оригинальной попыткой описать этот конформационный эффект количественно являются работы Ноа и др. [89, 90]. Обратимый процесс сжатие–расширение клубка с изменением качества растворителя авторы моделировали методом Монте-Карло как обратимый процесс сшивание–“расшивание” клубка, используя результаты работ [85 - 87]. Правомерность такого подхода была апробирована на описании экспериментальных данных Турской [91] по гидролизу ПВА в смешанном растворителе. Необходимые для моделирования величины констант равновесия псевдосшивания для разных степеней гидролиза ПВА находили из калориметрических измерений теплот смешения исходного и частично гидролизованных образцов ПВА с растворителем [89]. Как видно из рис. 2, результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными кинетическими данными [91] ( $\alpha$  – степень гидролиза ПВА).

### Влияние удаленных звеньев

Если прореагировавшие звенья влияют на реакционную способность исходных звеньев макромолекулы, то такое влияние могут оказывать не только ближайшие соседи, но и удаленные (вдоль цепи) звенья.

Яшин и др. [92] изучали одновременное действие ближайших и удаленных прореагировавших групп на строение цепи продукта МР, используя два подхода: приближенное аналитическое решение с помощью математического аппарата, аналогичного развитому в работах [93 - 95], и метод Монте-Карло.

Согласно принятой модели, центральные звенья А в триадах AAA, AAB (BAA) и BAB превращаются в звенья В с константами скорости  $k_0$ ,  $k_1$  и  $k_2$  соответственно. Контакт с удаленным звеном В изменяет эти величины до значений  $k_0^*$ ,  $k_1^*$  и  $k_2^*$  соответственно.

Как показали расчеты, если ускоряющее действие удаленных групп (внешние соседи) сопоставимо по величине с влиянием ближайших соседей (пример такого типа МР приведен в следующем разделе), то в цепи продукта увеличивается содержание чередующихся последовательностей – по сравнению с “чистым” эффектом соседа, т.е. в отсутствие рассматриваемого конформационного эффекта. В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость вероятности триады АВА от конверсии.

### МЕЖЦЕПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Когда МР осуществляется в концентрированном растворе или в блочном состоянии полимера, нельзя пренебречь межцепным взаимодействием (как это принято в изложенных выше исследованиях МР в разбавленных растворах). Общая теория межцепного эффекта предложена в работах Литмановича [96, 97].

Принимается, что мгновенная реакционная способность функциональной группы полимера зависит от ее микроокружения, т.е. от групп и молекул, с которыми она может в данный момент непосредственно взаимодействовать. Две из них – ближайшие соседи по цепи (внутренние соседи), остальные – внешние соседи: звенья других цепей, низкомолекулярные реагенты, растворитель. Среди внешних соседей могут оказаться и удаленные звенья той же цепи, но их действие не отличается от влияния соответствующих звеньев других цепей. (Заметим, что в блочном состоянии полимера собственные звенья макромолекулы составляют около 3% занимаемого клубком объема, так что вкладом удаленных групп в формирование структуры продукта реакции можно пренебречь. Для МР в разбавленном растворе, как показано в предыдущем разделе, эффект удаленных групп может существенно влиять на строение цепи продукта.)

Для описания межцепного эффекта в работах [96, 97] исследуется эволюция строения единичной макромолекулы в условиях изменяющегося внешнего микроокружения. Такой подход позволил применить несколько модифицированный математический аппарат, разработанный для реакции с обычным эффектом соседа.

Мгновенная реакционноспособность центральных звеньев А в триадах AAA, AAB (BAA) и BAB характеризуется зависящими от времени (конверсии) коэффициентами скорости  $k_0(t)$ ,  $k_1(t)$  и  $k_2(t)$  соответственно. Эти величины изменяются в ходе реакции по мере изменения внешнего микроокружения превращающихся групп.

В работе [97] предложены уравнения, описывающие кинетику, статистику цепи и композиционную неоднородность продуктов МР с учетом межцепного эффекта. Уравнения содержат коэффициенты скорости  $k_0(t)$ ,  $k_1(t)$  и  $k_2(t)$ , и для их

применения необходимо знать зависимость этих величин от собственно констант скорости “элементарных” реакций и конверсии. Развитые в работах [96, 97] подходы позволяют описывать МР в расплавах, стеклах и смесях полимеров.

### Реакция в расплаве

Эффективность теории была апробирована на реакции термического разложения боковых *трет*-бутилкарбоксилатных групп (ТБК) в расплаве поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА) и сополимеров *трет*-бутилакрилат–стирол (звенья стирола являются внутри- и межцепным инертным разбавителем). При 161–200°C отщепляется и удаляется из расплава изобутилен, так что в расплаве находятся только макромолекулы, содержащие исходные ТБК и образующиеся карбоксильные группы, ускоряющие реакцию. Согласно принятому механизму, ТБК-группы разлагаются термически с константой скорости  $\alpha$  и автокаталитически в результате взаимодействия с одной внутренней и одной внешней группами COOH с константой  $\beta$  или с двумя внешними группами COOH с константой  $\gamma$ . Зависимость коэффициентов скорости от этих констант и конверсии определяется соотношениями

$$\begin{aligned} k_0(t) &= \alpha + \gamma(1 - P)^2, \\ k_1(t) &= \alpha + \beta(1 - P) + \gamma(1 - P)^2, \\ k_2(t) &= \alpha + 2\beta(1 - P) + \gamma(1 - P)^2, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $P$  – вероятность найти ТБК-группу в цепи реагирующего полимера. На основе такого ме-

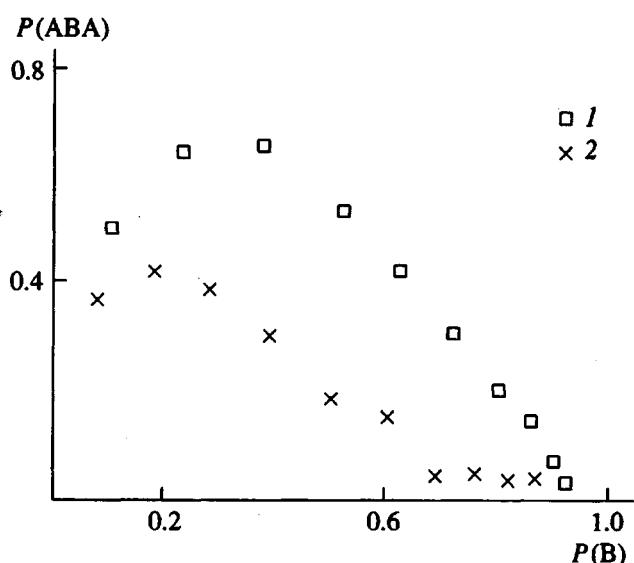


Рис. 3. Зависимость вероятности триад  $P(\text{ABA})$  с учетом (1) и без учета (2) конформационного эффекта для  $k_0 : k_1 : k_2 : k_0^* : k_1^* : k_2^* = 1 : 5 : 100 : 5 : 100 : 150$ . Расчет методом Монте-Карло [92].

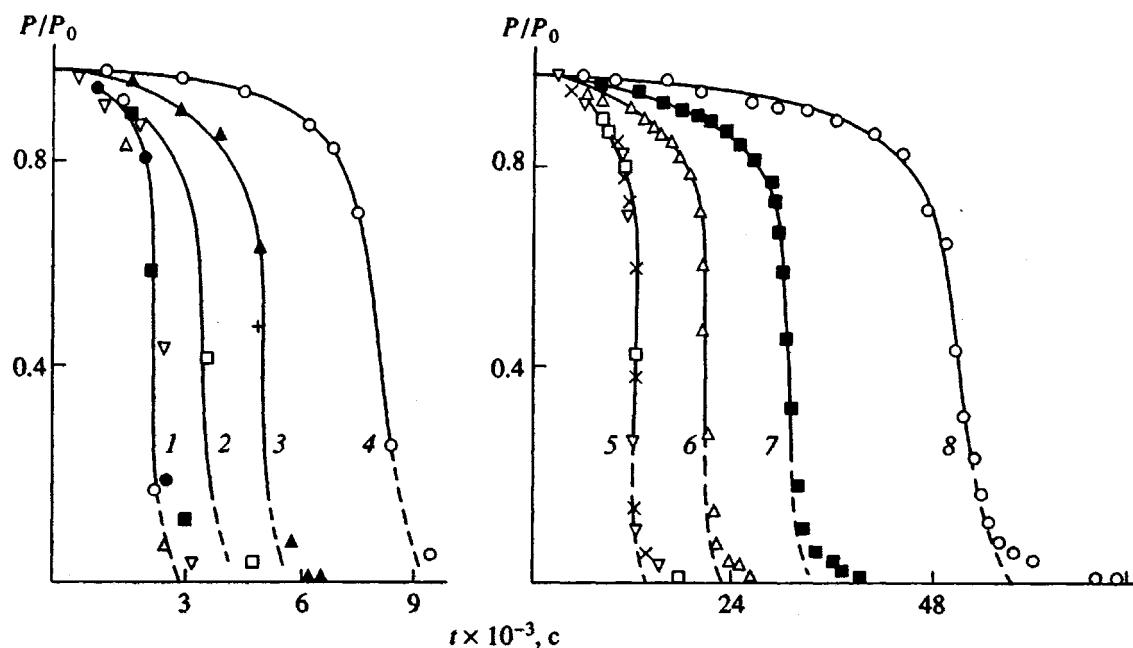


Рис. 4. Кинетика разложения ТБК-групп в ПТБА при 200 (1), 195 (2), 190 (3), 185 (4), 180 (5), 175 (6), 170 (7) и 165°C (8). Точки – экспериментальные данные; кривые – расчет [99].

низма Литманович и Черкезян [98 - 102] описали количественно кинетику разложения ТБК-групп в ПТБА при разных температурах (рис. 4) и в сополимерах *трем-бутилакрилат-стирол* разного состава.

#### *Реакция в стеклообразном состоянии полимера*

Реакция термического разложения ТБК-групп в поли-*ди-трем-бутилфумарате* (ПДТБФ) проходит в стеклообразном состоянии полимера [103, 104]. Кинетику этой реакции изучали Ермаков и др. [105] и наблюдали в стеклообразном ПДТБФ значительно большее ускорение реакции, чем в расплаве ПТБА. Оказалось также, что в сополимерах *ди-трем-бутилфумарат-стирол* разбавитель (звенья стирола) подавляет ускорение реакции сильнее, чем в случае ПТБА (хотя введение в цепь ПДТБФ звеньев стирола “размежевывает” в условиях опытов поступательное движение макромолекул, что должно бы способствовать межцепному ускорению). Между тем анализ сферических атомных моделей показал, что (в отличие от ПТБА) соседние карбоксильные группы в частично прореагировавшем ПДТБФ не могут ускорять превращение ТБК-групп вследствие стерических затруднений, т.е. ускорение в случае ПДТБФ может осуществляться исключительно путем межцепных взаимодействий. В работах Ермакова и др. [106, 107] методами рентгенографии и селективного растворения установлено, что при промежуточных значениях конверсии реакционная система содержит чистый исходный ПДТБФ и продукт его пол-

ного разложения – полифумаровую кислоту. Обнаружено также, что надмолекулярная структура ПДТБФ более упорядочена, чем у обычных аморфных полимеров. Совокупность этих данных привела авторов работы [106] к предположению о том, что надмолекулярная структура ПДТБФ благоприятна для межцепных взаимодействий, а разложение этого полимера в стеклообразном состоянии протекает как топохимическая реакция.

На основе такой концепции предложена следующая модель процесса [106]. Начальная стадия реакции протекает как чисто термическое разложение ТБК-групп с константой скорости  $\alpha$  (рис. 5а). Затем растет сферический кластер путем межцепного взаимодействия ТБК и карбоксильных групп с константой скорости  $\beta$  (рис. 5б). Таким образом формируется первичный зародыш новой фазы – в виде сферы радиуса  $R_c$ , содержащей критическое число групп COOH  $n_c$  (рис. 5в). Далее в рост зародыша включается новый фактор. Поскольку объем группы COOH значительно меньше, чем у ТБК-группы, образующиеся сегменты полифумаровой кислоты имеют тенденцию к “схлопыванию”. Возникают механические напряжения, которые, очевидно, способствуют ускорению реакции. Предполагается, что зародыш растут по такому механизму вдоль упорядоченных областей (с константой скорости  $\gamma$ ), принимая нитевидную форму. Кроме того, в системе возникают вторичные зародыши – в результате разветвления растущих первичных зародышей. Разветвление характеризуется величиной  $k_4$  – числом ветвей, отнесенными к длине

зародыши, равной его диаметру. Вторичные зародыши растут также с константой скорости  $\gamma$  (рис. 5г).

Пусть  $W_n$  – число кластеров, содержащих  $n$  групп COOH и  $N_0$  – исходное число ТБК-групп. Изменение  $W_n$  описывается системой уравнений

$$\begin{aligned} \dot{W}_1 &= \alpha N_0 - \beta Z_1 W_1, \\ \dots & \\ \dot{W}_n &= \beta Z_{n-1} W_{n-1} - \beta Z_n W_n, \\ \dots & \\ \dot{W}_{n_c} &= \beta Z_{n_c-1} W_{n_c-1}, \\ W_n(0) &= 0, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $Z_n = z n^{2/3}$  – число непрореагировавших соседей для кластера, содержащего  $n$  групп COOH, и  $z$  имеет смысл координационного числа.

Далее в работе [106] находят фактическую степень превращения  $\sigma_f$ , пренебрегая перекрыванием кластеров,

$$\begin{aligned} \sigma_f(t) &= \sum_{n=1}^{n_c} n \frac{W_n(t)}{N_0} + \\ &+ \frac{3n_c}{k_+} \int_0^t \left[ \exp \left( \frac{\gamma k_+ (t-\tau)}{2(3n_c/4\pi)^{1/3}} - 1 \right) \right] \frac{W_{n_c}(\tau)}{N_0} d\tau. \end{aligned} \quad (15)$$

Обусловленные этим ошибки устраняются с помощью уравнения, связывающего  $\sigma_f$  с истинной конверсией  $\sigma$  [108]

$$-\ln(1 - \sigma) = \sigma_f. \quad (16)$$

С помощью уравнений (14) - (16) авторы работы [106] описали кинетику разложения ПДТБФ при 140 - 170°C. В координатах  $P/P_0 - t/t_{0.5}$  ( $t_{0.5}$  – время полупревращения,  $P/P_0 = 1 - \sigma$ ) кинетические кривые для всех температур должны совпадать. Как видно из рис. 6, расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментом вплоть до конверсий более 0.9.

Как следует из найденных значений констант, основной вклад в ускорение реакции разложения ТБК-групп в стеклообразном состоянии полимера вносит константа  $\gamma$ , характеризующая скорость прорастания нитевидных зародышей.

#### Реакции в полимерных смесях

Частичное химическое превращение одного из компонентов полимерной смеси может значительно влиять на взаимодействие между компонентами и тем самым изменять свойства смеси. Так, при нагревании вспененной смеси ПВХ и ПММА до 200°C ПВХ частично дегидрохлорируется и между подвижными аллильными H-атомами и карбонильными O-атомами ПММА образуются водородные связи; в результате была полу-

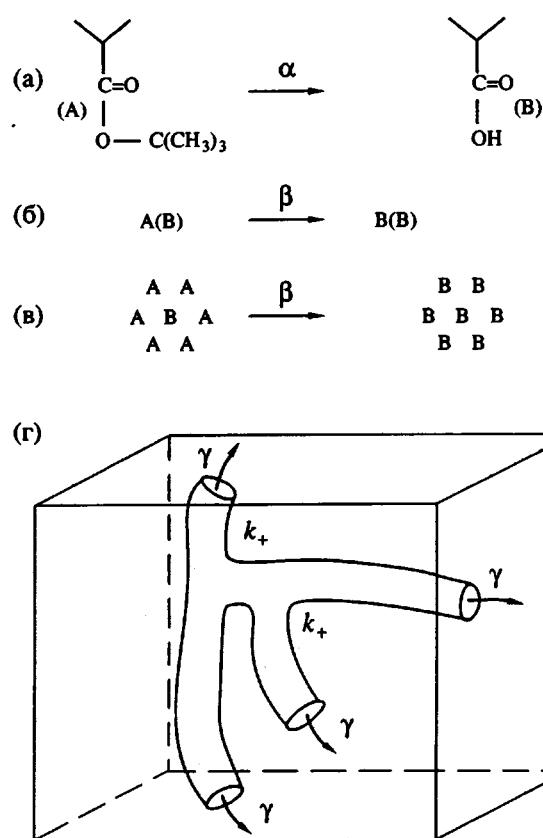


Рис. 5. Схема разложения ТБК-групп в стеклообразном ПДТБФ: а – термическое инициирование, б – автокаталитическое действие карбоксильных групп, в – образование кластера, г – рост и разветвление нитевидных зародышей [106].

ченна ударопрочная пена, у которой обнаружена только одна температура стеклования (хотя ПВХ и ПММА несовместимы) [109]. Таким образом, осуществление МР в смесях полимеров (в частности, химическое взаимодействие между компонентами при переработке смесей) является перспективным методом модификации их свойств.

Кинетика химического превращения полимера в смеси существенно отличается от таковой для того же полимера в чистом состоянии [110 - 112].

Это в полной мере относится к МР с межцепным эффектом. Так, в смеси ПТБА с полиэтиленимином (ПЭИ) ускорение разложения ТБК поддается главным образом за счет необратимого связывания карбоксильных групп аминогруппами ПЭИ [113, 114].

Напротив, в смеси с ПАК ускорение реакции усиливается с увеличением содержания ПАК в системе [115] в результате межцепного взаимодействия групп ТБК и COOH.

Ермаков и др. [116, 117] обнаружили, что в смесях ПТБА-ПАК одинакового состава, полученных методом лиофильной сушки из разных

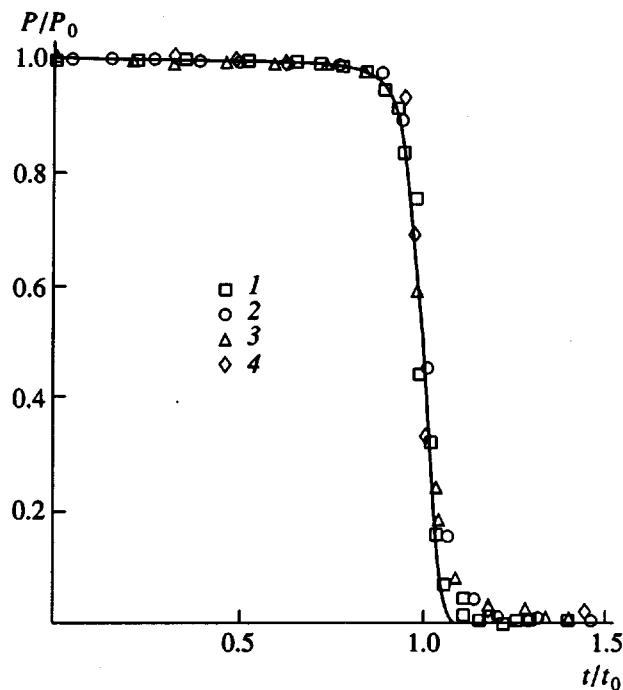


Рис. 6. Кинетика разложения ТБК-групп ПДТБФ: точки – экспериментальные данные, кривые – расчет [106].  $T = 140$  (1), 150 (2), 160 (3) и 170°C (4).

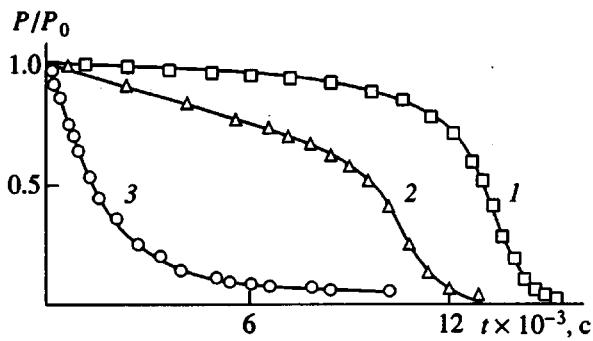


Рис. 7. Кинетика разложения ПТБА при 180°C в чистом состоянии (1) и в смесях ПТБА-ПАК (1 : 10), приготовленных из растворителей диоксан-вода (2) и *трем-бутил*-вода (3).  $P$  и  $P_0$  – текущая и исходная мольные доли ТБК-групп в превращающемся ПТБА [116].

растворителей, кинетика разложения ТБК-групп существенно различна (рис. 7). Эти различия обусловлены разной структурой исходных смесей: чем больше взаимопроникновение компонентов, тем больше скорость реакции. Однако первые модели МР в смеси полимеров, учитывающие межцепной эффект и структуру исходной смеси [116], не позволили описать кинетику количественно. Очевидно, следует учитывать не только структуру исходной смеси, но и ее изменение в ходе процесса. Так возникла проблема включе-

ния взаимодиффузии компонентов в теорию МР в полимерной смеси.

Взаимодиффузия в бинарной смеси гомополимеров А и В (без реакции) изучается интенсивно как теоретически, так и экспериментально [118–129] и характеризуется изменением профиля концентрации цепей А (следовательно, и В) во времени. Процесс взаимодиффузии в реагирующих полимерных смесях коренным образом отличается как от этого случая, так и от взаимодиффузии в реагирующих смесях низкомолекулярных соединений.

Прежде всего в ходе макромолекулярной реакции А → В исходная бинарная смесь гомополимеров А и В становится существенно многокомпонентной, так как продукты МР неоднородны по составу [1]. Далее, в смеси полимеров диффундируют цепи, а превращаются звенья. Поэтому профили концентраций движущихся цепей и превращающихся звеньев в общем случае не совпадают, что должно отражаться и на движущих силах диффузии, и на кинетике реакции.

Первая попытка описать совместное влияние МР и взаимодиффузии на эволюцию структуры реагирующей полимерной смеси предпринята в работе Яшина и др. [130]. Авторы решают задачу методами линейной неравновесной термодинамики.

Рассматривается необратимая макромолекулярная реакция А → В в несжимаемой смеси совместимых полимеров А и В, при этом звенья В могут ускорять реакцию по межцепному механизму  $A + B \rightarrow 2B$ . Структура смеси характеризуется пространственным распределением как реагирующих цепей длины  $N_A$  и неизменяющихся, хотя и влияющих на реакцию цепей длины  $N_B$ , так и звеньев А и В. При условии несжимаемости для описания структуры необходимы две переменные: объемные доли цепей длины  $N_A\phi(\mathbf{r}, t)$  и звеньев  $A\rho(\mathbf{r}, t)$ , где  $\mathbf{r}$  – векторная координата.

Изменение структуры смеси описывается общими уравнениями баланса

$$\frac{\partial}{\partial t}\phi(\mathbf{r}, t) = -\text{div} J_\phi(\mathbf{r}, t), \quad (17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\mathbf{r}, t) = -\text{div} J_\rho(\mathbf{r}, t) + f[\rho(\mathbf{r}, t)], \quad (18)$$

так как объемная доля реагирующих макромолекул  $\phi$  в произвольной замкнутой области системы изменяется только за счет потока этих цепей  $J_\phi$  через границу области – уравнение (17), а объемная доля звеньев А  $\rho$  изменяется как за счет потока через границу  $J_\rho$ , так и за счет их превращения внутри области – уравнение (18), где функция  $f(\rho)$  описывает кинетику реакции.

При определенных условиях [130] реагирующую смесь можно рассматривать как локально равновесную. Тогда потоки выражаются следую-

щими соотношениями линейной неравновесной термодинамики [131, 132]:

$$\mathbf{J}_\phi = -\Lambda_{\phi\phi} \operatorname{grad} \mu_\phi - \Lambda_{\phi\rho} \operatorname{d} \operatorname{rad} \mu_\rho, \quad (19)$$

$$\mathbf{J}_\rho = -\Lambda_{\rho\phi} \operatorname{grad} \mu_\phi - \Lambda_{\rho\rho} \operatorname{d} \operatorname{rad} \mu_\rho, \quad (20)$$

где

$$\mu_\phi = \frac{\partial}{\partial \phi} F(\phi, \rho), \quad \mu_\rho = \frac{\partial}{\partial \rho} F(\phi, \rho) \quad (21)$$

— химические потенциалы,  $\Lambda$  — кинетические коэффициенты. Согласно теореме Онсагера

$$\Lambda_{\phi\rho} = \Lambda_{\rho\phi}. \quad (22)$$

Таким образом, авторы [130] сводят проблему к двум задачам: 1) необходимо найти плотность свободной энергии  $F(\phi, \rho)$  локально равновесной смеси гомополимера В и случайного сополимера АВ при заданных значениях  $\phi$  и  $\rho$ ; 2) необходимо вычислить кинетические коэффициенты  $\Lambda$ , определяющие взаимодиффузию в такой смеси.

При принятой модели в ходе реакции образуется сополимер АВ с распределением Бернулли по составу и строению (т.е. распределению звеньев в цепи). Свободная энергия в этом случае может быть описана уравнением

$$F(\phi, \rho)/kT = \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \\ + \chi \rho (1-\rho) + \rho \ln \frac{\rho}{\phi} + (\phi-\rho) \ln \frac{\phi-\rho}{\phi}. \quad (23)$$

Первые три члена в правой части уравнения (23) — энтропийная и энергетическая составляющие свободной энергии Флори–Хаггинса для бинарной смеси компонентов с длинами цепей  $N_A$  и  $N_B$ ; остальные члены отражают энтропийный вклад, обусловленный неидентичностью макромолекул сополимера;  $\chi$  — параметр взаимодействия Флори–Хаггинса.

Переходя к вычислению кинетических коэффициентов  $\Lambda$ , Яшин и др. [130] отмечают, что в рассматриваемой системе могут быть два типа диффузионных движений. Во-первых, движение цепей сополимера АВ длины  $N_A$  и гомополимера В длины  $N_B$  друг относительно друга; во-вторых — относительное движение сополимерных цепей с различной структурой. Проведенное в работе [130] упрощенное теоретическое рассмотрение учитывает только первый вид относительного движения. В рамках такого приближения достаточно вычислить только коэффициент  $\Lambda_{\phi\phi}$ , который нашли по методу, описанному в работе [133]

$$\Lambda_{\phi\phi} = \frac{\phi(1-\phi)}{kT} (\phi N_B D_s^B + (1-\phi) N_A D_s^{cpl}), \quad (24)$$

где  $D_s^B$  и  $D_s^{cpl}$  — коэффициенты самодиффузии гомополимера В длины  $N_B$  и сополимера АВ длины  $N_A$  соответственно,

$$D_s^{cpl(B)} = \frac{kT}{Z_{cpl(B)}} \frac{N_e}{N_{A(B)}^2}. \quad (25)$$

Здесь  $N_e$  — число звеньев между двумя зацеплениями,  $Z_{cpl}$  и  $Z_B$  — коэффициенты трения при рептационном движении соответствующих макромолекул вдоль трубки (в расчете на звено)

$$Z_{cpl} = \frac{\rho}{\phi} (z_{AA}\rho + z_{AB}(1-\rho)) + \\ + \left(1 - \frac{\rho}{\phi}\right) (z_{BB}(1-\rho) + z_{AB}\rho), \quad (26)$$

$$Z_B = z_{BB}(1-\rho) + z_{AB}\rho, \quad (27)$$

$z_{AA}$ ,  $z_{BB}$  и  $z_{AB}$  — микроскопические коэффициенты трения между соответствующими парами звеньев. Окончательно уравнения баланса (17) и (18) могут быть представлены в виде

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \operatorname{div} [D_\phi(\phi, \rho) \operatorname{grad} \phi] + \\ + \operatorname{div} [L_\phi(\phi, \rho) \operatorname{grad} \rho], \quad (28)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \operatorname{div} [D_\rho(\phi, \rho) \operatorname{grad} \rho] + \\ + \operatorname{div} [L_\rho(\phi, \rho) \operatorname{grad} \phi] + f(\rho), \quad (29)$$

где диффузионные коэффициенты определяются выражениями

$$D_\phi(\phi, \rho) = \left( \frac{1-\phi}{N_A} + \frac{\phi}{N_B} \right) \times \quad (30)$$

$$\times (\phi N_B D_s^B + (1-\phi) N_A D_s^{cpl}), \\ L_\phi(\phi, \rho) = -2\chi \rho (1-\phi) \times \\ \times (\phi N_B D_s^B + (1-\phi) N_A D_s^{cpl}), \quad (31)$$

$$D_\rho(\phi, \rho) = \frac{\rho}{\phi} L_\phi(\phi, \rho), \quad L_\rho(\phi, \rho) = \frac{\rho}{\phi} D_\phi(\phi, \rho), \quad (32)$$

а содержащиеся в них коэффициенты самодиффузии вычисляются по формуле (25).

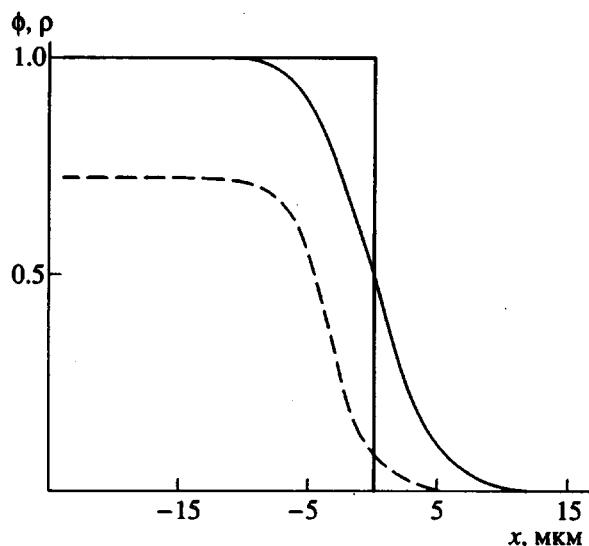
Функция  $f(\rho)$  в уравнении (29), описывающая локальное химическое превращение, имеет вид

$$f(\rho) = -\alpha \rho - \beta \rho(1-\rho), \quad (33)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — константы скорости самопроизвольного и катализитического (межцепного эффекта) превращения звеньев А соответственно.

В работе [130] исследовали влияние различных факторов на изменение структуры смеси (исходная структура — тесно соединенные пленки гомополимеров А и В).

Даже при  $\beta = 0$  (МР без межцепного эффекта), профили  $\phi$  и  $\rho$  разделяются тем сильнее, чем больше константа скорости  $\alpha$ . Однако средний состав реагирующих цепей один и тот же для лю-



**Рис. 8.** Влияние межцепного эффекта на изменение структуры смеси. Расчет для  $\alpha = 4 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ ,  $\beta = 2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $N_A = N_B = 1000$ ,  $\chi = 0$  [130].

бой малой области смеси. Межцепной эффект значительно усложняет процесс. В областях, обогащенных полимером В, ускорение реакции растет. Теперь состав реагирующего полимера зависит от координаты  $x$  (в работе [130] вычисления проведены для одномерной диффузии), и не только расходятся профили  $\phi$  и  $\rho$ , но и интервалы их изменения не совпадают (рис. 8). Изучено также влияние на эволюцию структуры смеси величины параметра  $\chi$  и соотношения длин цепей компонентов  $N_A/N_B$ .

### БЛИЖАЙШИЕ ЗАДАЧИ

Итак, в 60 - 70 гг. теоретики изучали реакции квазизолированных макромолекул; тогда была в основном сформирована теория МР с эффектом соседа, решены существенные задачи описания конформационных эффектов. В последние полтора десятилетия существенно продвинуты теоретические исследования ряда конформационных эффектов; в этот же период заложены основы теории межцепных эффектов, позволяющей описывать количественно МР в блочном состоянии полимеров (а также в концентрированных растворах).

Мы не касались здесь специфического и крайне интересного класса межмакромолекулярных реакций, которым посвящены обзоры [134, 135].

Из анализа современного состояния теории МР вытекает необходимость постановки новых как собственно теоретических, так и экспериментальных задач.

В частности, представляет интерес теоретическое описание реакции с эффектом соседа в сши-

тых полимерах (принятая в работе [136] модель содержит очевидные внутренние противоречия). Решение этой задачи весьма существенно для такой интенсивно развивающейся области, как синтез полимерных реагентов и катализаторов [137, 138].

Приведенные выше результаты исследования разложения ТБК-групп поли(*ди-tрет*-бутилфумарата) следует рассматривать как первую попытку феноменологического описания МР в стеклообразном полимере с учетом межцепного эффекта и топохимического механизма. Прогресс в этом направлении должен быть тесно связан с развитием общей теории стеклообразного состояния полимеров.

Целый ряд принципиальных и сложных задач предстоит решать в теории МР в смесях полимеров. Так, необходимо включить в рассмотрение относительное диффузионное движение цепей реагирующего полимера разного состава; различные классы реакций (помимо принятой в работе [130] модели бернульевого процесса), в частности, МР с эффектом соседа; реакции в дисперсных смесях (трехмерная диффузия); реакции в потоке, например, в экструдере; изменение фазового состояния смеси в ходе реакции. Особый интерес представляет описание МР в системах со специфическим взаимодействием компонентов (например, с межцепными водородными связями). В этом случае, возможно, придется учитывать отличный от рептационного механизм диффузионного движения макромолекул.

Современное состояние теории МР стимулирует постановку экспериментальных исследований, которые позволили бы апробировать адекватность теоретических моделей. Так, для разложения ТБК-групп в расплавах проведены лишь кинетические измерения. Между тем необходимо исследовать распределение звеньев в цепи и композиционную неоднородность продуктов реакции. Именно согласие между результатами независимых измерений этих функций, характеризующих кинетику реакции, состав и строение продуктов, свидетельствует об адекватности модели процесса и позволяет использовать теоретические соотношения для расчета таких параметров первичной структуры макромолекул, которые не удается измерить экспериментально (как это показано в работах по эффекту соседа [1]).

Особый интерес представляет экспериментальное изучение эволюции структуры полимерных смесей в ходе МР, что стимулировало бы развитие только еще формирующейся теории этого класса реакций.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
- Keller J.B. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 2584.

3. Alfrey Jr.T., Lloyd W.G. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 318.
4. Arends C.B. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 322.
5. Keller J.B. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 325.
6. Lazare L. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 727.
7. McQuarrie D.A., McTague J.P., Reiss H. // Biopolymers. 1965. V. 3. P. 657.
8. McQuarrie D.A. // J. Appl. Prob. 1967. V. 4. P. 413.
9. Morawetz H., Zimmerring P.E. // J. Phys. Chem. 1954. V. 58. P. 753.
10. Zimmerring P.E., Westhead Jr.E.W., Morawetz H. // Biochim. Biophys. Acta. 1957. V. 25. P. 376.
11. De Loecker W., Smets G. // J. Polym. Sci. 1959. V. 40. P. 203.
12. Smets G., De Loecker W. // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. P. 375.
13. Arends C.B. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. P. 1903.
14. Fuoss R., Watanabe M., Coleman B.D. // J. Polym. Sci. 1960. V. 48. P. 5.
15. Добрушин Р.Л. // Проблемы передачи информации. 1971. Т. 7 С. 57.
16. Митюшин Л.Г. // Проблемы передачи информации. 1973. Т. 9. С. 81.
17. Ноа О.В., Тоом А.Л., Васильев Н.Б., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 877.
18. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V., Toom A.L., Vasiliyev N.B. // J. Polym. Sci. A-1. 1974. V. 12. P. 2165.
19. Литманович А.Д. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. С. 354.
20. Litmanovich A.D., Platé N.A., Noah O.V., Golyakov V.I. // Eur. Polym. J. (Suppl.). 1969. P. 517.
21. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В., Голяков В.И. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2204.
22. Ноа О.В., Litmanovich A.D., Platé N.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 1711.
23. Ноа О.В., Тоом А.Л., Васильев Н.Б., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 412.
24. Frensdorff H.K., Ekiner O. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. V. 5. P. 1157.
25. Кренцель Л.Б., Литманович А.Д., Пастухова И.В., Агасандян В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 12. С. 869.
26. Platé N.A., Litmanovich A.D. // Papers presented at 23rd Int. Congr. IUPAC. Boston. 1971. V. 8. P. 123.
27. Платэ Н.А., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2503.
28. Литманович А.Д., Платэ Н.А., Агасандян В.А., Ноа О.В., Юн Э., Крыштоб В.И., Лукьянова Н.А., Лелюшенко Н.В., Крешетов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1112.
29. Кучанов С.И., Брун Е.Б. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 662.
30. Брун Е.Б., Кучанов С.И. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. С. 1065.
31. Klesper E., Gronski W., Barth V. // Makromol. Chem. 1971. B. 150. S. 223.
32. Сердюк О.В. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 5. С. 380.
33. Вайнштейн Э.Ф., Берлин Ал.Ал., Энтилис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 11. С. 835.
34. Берлин Ал.Ал., Вайнштейн Э.Ф., Энтилис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 4. С. 275.
35. Krieger D., Klesper E. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. P. 693.
36. Krieger D., Klesper E. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. S. 155.
37. Krieger D., Klesper E. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. S. 1819.
38. Письмен Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1861.
39. Boucher E.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1972. V. 68. P. 2295.
40. Boucher E.A. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 3848.
41. Boucher E.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1973. V. 69. P. 1839.
42. Barth V., Klesper E. // Polymer. 1976. V. 17. P. 777.
43. Klesper E., Barth V. // Polymer. 1976. V. 17. P. 787.
44. Harwood H.J., Kemp K.G., Landoll L.M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1978. V. 16. P. 109.
45. Harwood H.J., Landoll L.M., Kemp K.G. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1978. V. 16. P. 91.
46. Bauer B.J. // Macromolecules. 1979. V. 12. P. 704.
47. Merle Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. P. 525.
48. Олоновский А.Н., Строганов Л.Б., Ноа О.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 882.
49. Morawetz H., Song W.R. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 5714.
50. Morawetz H., Goodman N. // Macromolecules. 1970. V. 3. P. 699.
51. Goodman N., Morawetz H. // J. Polym. Sci. C. 1970. № 31. P. 177.
52. Goodman N., Morawetz H. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. P. 1657.
53. Morawetz H., Cho J.-R., Gans P.J. // Macromolecules. 1973. V. 6. P. 624.
54. Morawetz H. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. P. 267.
55. Sisido M. // Macromolecules. 1971. V. 4. P. 737.
56. Sisido M. // Polymer J. 1972. V. 3. P. 84; 1973. V. 4. P. 534.
57. Sisido M. // Seibutsu Butsuri. 1974. V. 14. P. 135.
58. Sisido M., Mitamura T., Imanishi Y., Higashimura T. // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 316; P. 320.
59. Sisido M., Imanishi Y., Higashimura T. // Macromolecules. 1977. V. 10. P. 125.
60. Tagaki H., Sisido M., Imanishi Y., Higashimura T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. V. 50. P. 1807.
61. Sisido M. // Kobunshi. 1977. V. 26. P. 260.
62. Sisido M., Tamura F., Imanishi Y., Higashimura T. // Biopolymers. 1977. V. 16. P. 2723.
63. Sisido M., Yoshikawa E., Imanishi Y., Higashimura T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. P. 1464.
64. Sisido M., Imanishi Y., Higashimura T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. P. 1469.

65. Sisido M., Shimizu T., Imanishi Y., Higashimura T. // *Biopolymers*. 1980. V. 19. P. 701.
66. Sisido M., Imanishi Y. // *Biopolymers*. 1981. V. 20. P. 653, P. 665.
67. Sisido M., Imanishi Y. // *Biopolymers*. 1982. V. 21. P. 1613.
68. Козлов С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 8. С. 642.
69. Козлов С.В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243. С. 410.
70. Friedman B., O'Shaughnessy B. // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60. P. 64.
71. Friedman B., O'Shaughnessy B. // *Phys. Rev. A*. 1989. V. 40. P. 5950.
72. Friedman B., O'Shaughnessy B. // *J. Phys. II. (Paris)*. 1991. V. 1. P. 471.
73. O'Shaughnessy B. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 59. P. 2903.
74. O'Shaughnessy B. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. P. 4042.
75. Friedman B., O'Shaughnessy B. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. P. 4888.
76. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
77. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. P. 1301.
78. Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 1. С. 114.
79. Edwards S.F., Freed K.F. // *J. Phys.* 1970. V. 3. P. 739, 750, 760.
80. Allen G., Burgess J., Edwards S.F., Walsh D.J. // *Proc. Roy. Soc. London*. 1973. A. 334. P. 453.
81. Gordon M., Torkington J.A., Ross-Murphy S.B. // *Macromolecules*. 1977. V. 10. P. 1090.
82. Ерухимович И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 10.
83. Ross-Murphy S.B. // *Polymer*. 1978. V. 19. P. 497.
84. Бонецкая Н.К., Иржак В.И., Ельяшевич А.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. С. 140.
85. Романцова И.И., Ноа О.В., Таран Ю.А., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 109.
86. 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.
87. Хван А.М., Чупов В.В., Ноа О.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1243.
88. Романцова И.И., Таран Ю.А., Ноа О.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1176.
89. Хван А.М., Ноа О.В., Зенков И.Д., Шаблыгин М.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2251.
90. Noah O.V., Platé N.A. // *Comput. Polymer Sci.* 1992. V. 2. P. 173.
91. Turska E., Jantas R. // *J. Polym. Sci. Sympos.* 1974. V. 47. P. 359.
92. Яшин В.В., Стрикица М.Н., Ноа О.В., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 559.
93. Doi M. // *J. Phys. Ser. A*. 1976. V. 9. P. 1465; 1479.
94. Зельдович Я.Б., Овчинников А.А. // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 1978. Т. 74. С. 1588.
95. Grassberger P., Scheunert M. // *Fortschr. Phys.* 1980. B. 28. S. 547.
96. Литманович А.Д. // *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 240. С. 111.
97. Litmanovich A.D. // *Eur. Polym. J.* 1980. V. 16. P. 269.
98. Litmanovich A.D., Cherkezyan V.O. // *Eur. Polym. J.* 1984. V. 20. P. 1041.
99. Литманович А.Д., Черкезян В.О. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1865.
100. Черкезян В.О., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 820.
101. Cherkezyan V.O., Litmanovich A.D. // *Eur. Polym. J.* 1985. V. 21. P. 623.
102. Черкезян В.О., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 886.
103. Otsu T., Yasuhara Y., Shiraishi K., Mori S. // *Polym. Bull.* 1984. V. 12. P. 449.
104. Otsu T., Shiraishi K. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. P. 1795.
105. Ермаков И.В., Якубович О.В., Саламатина О.Б., Фатеев О.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 793.
106. Ermakov I.V., Yashin V.V., Litmanovich A.D., Platé N.A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1993. V. 31. P. 395.
107. Антипov Е.М., Ермаков И.В., Купцов С.А., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // *Докл. АН СССР*. 1990. Т. 311. С. 382.
108. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. Гл. 10.
109. Jayabalan M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1982. V. 27. P. 43.
110. Paul D.R., Barlow J.W., Keskkula H. // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd Ed. New York: Wiley, 1988. V. 12. P. 399.
111. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
112. McNeil I.C. // *Developments in Polymer Degradation-1* / Ed. by N. Grassie. L.: Appl. Sci. Pub., 1977.
113. Литманович А.Д., Черкезян В.О., Хромова Т.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 645.
114. Черкезян В.О., Литманович А.Д., Годовский Ю.К., Литманович А.А., Хромова Т.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 112.
115. Черкезян В.О., Артамонова С.Д., Хромова Т.Н., Литвинов И.А., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 225.
116. Ермаков И.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2595.
117. Ермаков И.В., Лебедева Т.Л., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 84.
118. Binder K., Sillescu H. // *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. 2nd ed. New York: Wiley, Suppl. 1989. P. 297.
119. Klein J. // *Science*. 1990. V. 250. P. 640.
120. Crank J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Clarendon Press, 1975.
121. Kramer E.J., Green P.F., Palmstrom C. // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 473.

122. *Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 6387.
123. *Brochard F., Jouffroy F., Levinson P.* // *Macromolecules.* 1983. V. 16. P. 1638.
124. *Jilge W., Carmesin I., Kremer M., Binder K.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. P. 5001.
125. *Hess W., Nagele G., Akcasu A.Z.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1990. V. 28. P. 2233.
126. *Murshall U., Fisher E.W., Herkt-Maetsky C., Fytas G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1986. V. 24. P. 191.
127. *Fytas G.* // *Macromolecules.* 1987. V. 20. P. 1430.
128. *Jones R.A.L., Kline J.* // *Nature.* 1986. V. 321. № 6065. P. 16.
129. *Jordan A.E., Ball R.C., Donald A.M., Feetters L.J., Jones R.A.L., Kline J.* // *Macromolecules.* 1988. V. 21. P. 235.
130. *Яшин В.В., Ермаков И.В., Литманович А.Д., Платэ Н.А.* // *Высокомолек. соед.* 1994. Т. 36. № 6. С. 955.
131. *Глендорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
132. *Базаров И.П.* Термодинамика. 4-е изд. М.: Высш. шк., 1991.
133. *Brochard-Wyart F.* // *Studies in Polymer Science.* Amsterdam: Elsevier, 1988. V. 2. P. 249.
134. *Papisov I.M., Litmanovich A.A.* // *Adv. Polym. Sci.* 1988. V. 90. P. 139.
135. *Кабанов В.А.* // *Высокомолек. соед.* 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
136. *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.
137. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе / Под ред. Ходжа П., Шеррингтона Д. М.: Мир, 1983.
138. Полимерные реагенты и катализаторы / Под ред. Форда У.Т. М.: Химия, 1991.

## Development of the Theory of Macromolecular Reactions

A. D. Litmanovich and N. A. Platé

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

**Abstract** – Specific features of macromolecular reactions and their importance for the synthesis of new macromolecular compounds necessitate the development of the theory of these reactions. The theory was started by describing the reactions involving quasi-isolated macromolecules. In the 60ies and 70ies, the theory describing the effect of neighbor units was elaborated to a certain state of perfection and important problems in describing conformation-related effects were solved. In the recent fifteen years, new theoretical approaches to examining the effect of conformational factors were suggested. During the same period of time, basic concepts of the theory of interchain effects were formulated, which made it possible to give a quantitative description of macromolecular reactions in bulk polymers, that is, in melts, glasses, and blends. The paper also discusses theoretical and experimental problems that have to be solved to ensure further progress in this field of research.