

УДК 541.61

## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов*

Рассмотрены различные теории гелеобразования трехмерных полимеров из полифункциональных мономерных и олигомерных соединений, начиная от теорий Карозерса и Флори и кончая современными теориями Гордона, Килба, Фриша, Брунс и Степто. Проанализирована роль кинетических, термодинамических и структурных факторов в процессах развития гель-фракции. С учетом изменившихся представлений и установления новых критерии приведены классификации реакций, в которых участвуют полифункциональные соединения, и принципиальная схема трехмерной реакции, приводящей к гелеобразным полимерам. Рассмотрены итоги симпозиума по процессам гелеобразования полимеров в Англии в 1974 г.

Библиография — 149 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Классические представления и законы функциональности . . . . .	1817
II. Роль методов прикладной математики в дальнейшем развитии теории . . . . .	1823
III. Гель-фракция и развитие структурных и термодинамических аспектов в теории гелеобразования . . . . .	1828
IV. Заключение . . . . .	1838

... теория и возможность ее применения находится на полдороге между химиками, физико-химиками и биологами, с одной стороны, и математиками — с другой.

(К. Брунэ, Ann. Chim., I, 271, 1966)

### I. КЛАССИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ЗАКОНЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ

Способность полимерной системы необратимо переходить в неплавкое и нерастворимое состояние, т. е. способствовать к гелеобразованию\*, издавна используется в различных областях промышленного производства. Неудивительно поэтому, что с первых шагов полимерной химии явлению гелеобразования в трехмерной поликонденсации и полимеризации, его интерпретации и закономерностям посвящалось большое количество прикладных и теоретических работ.

Ранее всех остальных факторов, оказывающих наибольшее влияние на развитие процесса гелеобразования полимеров в трехмерной поликонденсации, была отмечена и проанализирована роль функциональности соединений (т. е. количества функциональных групп, приходящихся на одну молекулу мономера). В 1932 г. в работе Бозза<sup>1</sup> была впервые

\* В настоящем обзоре термины «гелеобразование», «микро- и макрогели», «точка гелеобразования», «теория гелеобразования», «период гелеобразования», «золь-фракция» и т. п. относятся к описанию образования полимеров с пространственной структурой макромолекул, образованной только за счет ковалентных связей при конденсации или полимеризации полифункциональных соединений.

охарактеризована зависимость глубины реакции глифталевых полимеров, в том числе завершенность конденсации в момент начала гелеобразования (точка гелеобразования), от величины функциональности системы.

Эта работа явилась стимулятором развития представлений о гелеобразовании полимеров. Она оказала определенное влияние на Карозерса, который в 1935 г. в работе «Полимеры и функциональность»<sup>2</sup> приводит доказательства того, что зависимость глубины превращения от функциональности при гелеобразовании полимеров носит общий характер. Исходные постулаты Карозерса: 1) начало гелеобразования обусловлено образованием бесконечно больших трехмерных (пространственных) сеток и 2) значение внутримолекулярной циклизации исходных соединений ничтожно мало — совместно с последующими работами Флори надолго определили однобокое развитие теории гелеобразования. Пожалуй, наиболее полную и вместе с тем краткую оценку «классических» представлений Карозерса привели в своей монографии Коттер и Матцнер<sup>3</sup>: «Интересно проследить, не явились ли фундаментальные всеобъемлющие работы Карозерса в какой-то степени тормозом в дальнейшем развитии полимерной химии. Нередки случаи, когда интенсивные исследования, оправданные на начальном этапе становления той или иной науки, затем случайно оказывались барьером на пути ее дальнейшего развития... В последнее время выяснены большие возможности полициклизации полифункциональных мономеров. Запоздалое развитие полициклизации, возможно, обусловлено действием законов функциональности в полимерной химии».

Вывод системы основных уравнений Карозерса, получивших позднее название «закона функциональности», основан на упрощенном анализе образования полимерной молекулы из  $N_0$  молекул мономеров со среднеарифметической величиной функциональности  $f'$ . При отсутствии внутримолекулярных реакций объединению каждой двух молекул мономера одной ковалентной связью (т. е. за счет исчезновения двух функциональных групп) соответствует общее уменьшение количества, равное  $2(N_0 - N)$ , где  $N$  — количество молекул в системе после протекания реакции до определенной глубины. Отнеся число прореагировавших групп к их исходному количеству, Карозерс приходит к величине конверсии на любой стадии поликонденсации до точки гелеобразования:

$$P = 2(N_0 - N)/N_0 f. \quad (1)$$

Обозначив  $N_0/N = X$  (среднечисловая степень полимеризации), получим

$$P = 2/f - 2/Xf, \quad (2)$$

откуда

$$X = \frac{1}{1 - Pf/2}. \quad (3)$$

Считая, что в точке гелеобразования  $X = \infty$ , Карозерс определяет величину конверсии в этот момент как

$$P_{kp} = 2/f. \quad (4)$$

Анализ приведенных выше уравнений показывает, что их использование строго ограничивается таким условием: ни одна функциональная группа, принадлежащая мономеру или полимерной молекуле, не участвует в образовании каких-либо циклических группировок или фраг-

ментов. Нереальность этого условия была отмечена уже в ходе первой дискуссии после доклада Карозерса по этой теме. Хаувинк<sup>4</sup> на модели трехмерного процесса, представленного на рис. 1, показал неправомерность уравнений (1) и (2). Согласно Хаувинку, если полимерная молекула А с функциональными группами X прореагировала с другой молекулой В за счет взаимодействия групп 1 и 4, то при дальнейшем развитии процесса, например при взаимодействии групп 2 и 5 или 3 и 6, не происходит увеличения степени полимеризации  $X = N_0/N$ , так как количество молекул  $N$  не уменьшается. Следовательно, фактически сте-

Рис. 1. Модель процесса внутримолекулярной циклизации по Хаувинку<sup>4</sup>

Рис. 2. Топологическая схема развития трехмерной полимерной реакции: а — модель Флори<sup>6</sup>; б — модель «растущее дерево»<sup>36</sup>; в — модель «генеалогического дерева» или каскадного процесса<sup>36</sup>. Цифры соответствуют номеру поколения

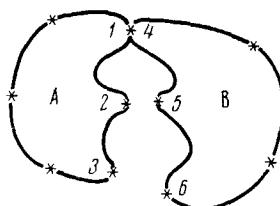


Рис. 1

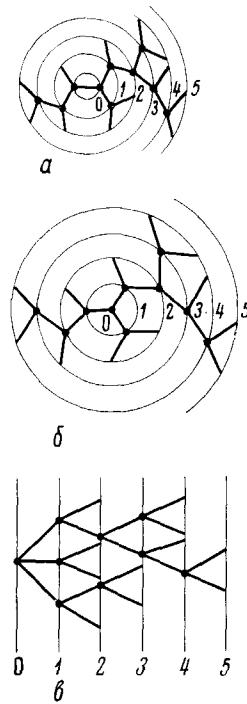


Рис. 2

пень конверсии растет, а, согласно уравнениям (1) и (2), она должна оставаться неизменной. Кроме того, уравнение (3) теряет физический смысл при конверсии больше  $2/f$ , когда среднечисловая степень полимеризации становится отрицательной величиной.

Позднее было показано<sup>5</sup>, что среднечисловая степень полимеризации в точке гелеобразования характеризуется весьма невысокими значениями, в связи с чем уравнение (4) также оказывается противоречивым.

В настоящее время стал очевиден и частный характер исходных постулатов теории Карозерса. Ниже будут рассмотрены различные причины и схемы гелеобразования полимеров, согласно которым образование неограниченно больших трехмерных сеток макромолекул вовсе не является обязательным критерием этого явления. Что касается второго постулаты, то пренебрежение процессами внутримолекулярной циклизации в системе макромолекул, как отмечалось, не только не оправдалось, но и стало определенным тормозом в развитии теоретических представлений.

Более фундаментальный математический подход к анализу процесса гелеобразования полимеров был сделан несколько лет спустя в работах Флори<sup>6-9</sup>, где впервые была использована статистическая теория вероятности в приложении к трехмерной поликонденсации. Характерно, что причиной начала гелеобразования Флори, так же как и Карозерс, считает возникновение «неограниченных» пространственных полимерных структур. Для проведения статистического анализа и вывода основных закономерностей Флори использует диаграмму образования трехмерной макромолекулы, представленную на рис. 2а. Та же самая модель использовалась неоднократно другими исследователями в виде модификаций 2б и 2в. Рассматривая вероятность, при которой любая цепь, выбранная наугад из полимерной смеси, например цепь в сфере 1 на рис. 2а, окажется частью неограниченно большой трехмерной молекулы, Флори опирается на две гипотезы, принятые им априори. Первая: все процессы, приводящие к образованию циклических групп или фрагментов, маловероятны, и поэтому не учитываются. И вторая: все реакционноспособные группы обладают одинаковой активностью на всем протяжении процесса вне зависимости от расположения. Таким образом, Флори, поставив во главу теории те же постулаты Карозерса, фактически подверг рассмотрению один из частных случаев трехмерной поликонденсации, причем такой случай, где господствуют не химические, а лишь статистические закономерности.

Одним из важнейших параметров теории Флори является коэффициент разветвления  $\alpha$ , определяемый автором как вероятность того, что один разветвляющий компонент (мономер с  $f > 2$ ) окажется связанным в результате реакции с другим разветвляющим компонентом. Начало или точку гелеобразования полимеров автор отождествил с критическими условиями при взрыве в определенных газовых реакциях, показав, что общее критическое значение  $\alpha$  можно представить как

$$\alpha_{kp} = \frac{1}{f-1}, \quad (5)$$

где  $f$  — среднеарифметическая величина функциональности только разветвляющих компонентов (например,  $f$  смеси 2 молей глицерина, 1 моля пентаэритрита и 5 молей дикарбоновой кислоты равна  $(2 \cdot 3 + 1 \cdot 4) / 3 = 3,33$ ). С другой стороны, статистический метод приводит к зависимости  $\alpha$  от глубины завершенности конденсации  $P$ :

$$\alpha = rP_A \rho / [1 - rP_A^2 (1 - \rho)] = P_B^2 \rho / [r - P_B^2 (1 - \rho)], \quad (6)$$

где  $r$  — отношение общего количества групп А к общему количеству групп В в системе;  $\rho$  — отношение количества групп А, принадлежащих полифункциональным мономерам, к числу групп А в системе;  $P_A$  и  $P_B$  — величины конверсий либо по А-, либо по В-группам (вывод уравнений (5) и (6) приведен в<sup>5</sup>).

Как можно видеть, для расчета  $\alpha_{kp}$  необходимо лишь знание функциональности реакционной системы соединений. Пользуясь уравнением (6), при известном  $\alpha_{kp}$  легко рассчитать глубину конверсии реакции в точке гелеобразования полимеров.

Теоретические разработки Флори, как казалось, позволяли описывать начало и развитие гелеобразования в любой поликонденсационной системе, не прибегая к опытам. Это выглядело весьма многообещающим, особенно с точки зрения практического использования теории.

Подчеркивая общий характер полученных зависимостей, Флори отмечал также, что конверсия реакции в точке гелеобразования  $P_{\text{кр}}$  не зависит от условий проведения процесса, таких, как температура, катализатор, концентрация реагентов и др.<sup>6</sup>. В табл. 1 приведены харак-

ТАБЛИЦА 1

Глубина конверсии  $P$ , коэффициент разветвления  $\alpha$  и величина функциональности  $f$  в системах полифункциональных мономеров (по Флори<sup>8-9</sup> и Карозерсу<sup>2</sup>)

Система мономеров *	По Флори			По Карозерсу		
	$f$	$\alpha_{\text{кр}}$ по уравнению (5)	$P_{\text{кр}}$ по уравнению (6)	$f$	$P_{\text{кр}}$ по уравнению (4)	
$2A_3 + 3B_2$	3,00	0,50	70,71	2,40	83,33	
$A_3 + B_3$	3,00	0,50	50,00	3,00	66,66	
$A_4 + 2B_2$	4,00	0,33	57,73	2,66	75,00	
$3A_4 + 4B_3$	3,42	0,41	41,17	3,42	58,33	
$A_4 + B_4$	4,00	0,33	33,33	4,00	50,00	

\* Индекс у буквы соответствует количеству групп на молекулу.

теристики по Флори и по Карозерсу ряда гетерофункциональных конденсаций, в которых соотношение взаимодействующих друг с другом функциональных групп А и В эквивалентно, т. е.  $r=1$  в уравнении (6).

Как следует из данных табл. 1, глубина конверсии в точке гелеобразования, рассчитанная по теории Карозерса, значительно больше, чем по теории Флори; это связано с неверной оценкой значения  $X$  в урав-

ТАБЛИЦА 2

Экспериментальные и расчетные значения глубины конденсации и коэффициента разветвления в точке гелеобразования, по Флори, для систем, состоящих из трикарбалиловой кислоты, диэтиленгликоля и дикарбоновых кислот<sup>6</sup>

№ опыта	$P_{\text{кр}}$		$\alpha_{\text{кр}}$		№ опыта	$P_{\text{кр}}$		$\alpha_{\text{кр}}$	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
1	0,911	0,879	0,59	0,50	3	0,894	0,843	0,62	0,50
2	0,939	0,916	0,59	0,50	4	0,990	0,995	0,58	0,50

нении (2), в связи с чем второй член принимает значение, близкое к нулю, и уравнение (2) принимает форму уравнения (4).

Свои теоретические выкладки Флори сопоставляет со сравнительно немногочисленными экспериментальными данными. Скудость экспериментального материала в то время, а возможно, и игра случая, обусловили выбор в качестве практической модели сложных полиэфиров. При сопоставлении видно (табл. 2), что расхождения теории с практикой сравнительно невелики, хотя и превышают допустимые отклонения в теоретических работах<sup>6-9</sup>. Хотя наблюдаемые расхождения автор относит за счет пренебрежения в расчетах реакциями внутримолекулярной циклизации, он исключает их из первой фазы поликонденсации (до момента начала гелеобразования), очевидно, как неудобные для математической обработки и переносит целиком во вторую стадию — за точку гелеобразования. Иллюстрацией этого служит сам ход анализа и рабочая схема (см. рис. 2). В согласии с исходным постулатом теории Флори, гелеобразование есть процесс развития в реакционной смеси ги-

гантских макромолекул трехмерной структуры. Последние представляют собой не что иное, как статистический набор связанных в пространстве циклических фрагментов. Флори анализирует, как это видно из рис. 2, не вероятность образования такого полициклического макроансамбля, а вероятность образования бесконечно большого разветвленного (но не сшитого) полимера, лишь в точке гелеобразования внезапно начинающего трехмерно циклизоваться.

Такое искусственное подразделение — на первой стадии процесса только разветвление полимеров, на второй — в основном образование трехмерной сетчатой структуры макромолекул, в дальнейшем пытались проверить экспериментальным путем Штокмайер с сотр.<sup>10</sup>. В своих попытках уточнить основные уравнения теории Флори Штокмайер<sup>10</sup>, а затем Вейл<sup>11</sup> использовали разбавление реакционных смесей инертными растворителями как метод, позволяющий количественно учесть удельную долю реакций внутримолекулярной циклизации. Зафиксировав точку гелеобразования в сильно разбавленных растворах адипиновой кислоты с пентазеритритом, где внутримолекулярная циклизация должна играть существенную роль, Штокмайер затем перешел к более концентрированным растворам. Обнаружив, что графически зависимость  $P_{kp}$  от объема реакционной смеси представляет собой прямую, он путем экстраполяции ее к нулевому объему получил значения  $P_{kp}$ , хорошо соответствующие рассчитанным по уравнению (6) величинам.

К настоящему моменту хорошо изучены многочисленные реакции циклизации различных мономеров не только в растворах малой концентрации, но и в реакционных средах, не содержащих растворителей<sup>12</sup>. В свете накопленного опыта зависимость, полученная Штокмайером путем экстраполяции, представляется характерной лишь для определенного частного случая.

Подводя итог начальному периоду становления теории гелеобразования полимеров, можно отметить, что в результате развития первых теоретических представлений, основывающихся на тогда еще небольшом экспериментальном материале, к 1940—1945 гг. стал общепринятым ряд характерных закономерностей, которые графически представлены на рис. 3—5.

Из приведенных графиков явствует, что точка гелеобразования полимеров воспринималась как переломный момент реакции, разделяющий процесс на две стадии. Для первой стадии характерно образование олигомерных продуктов. Взаимодействие друг с другом и с исходными мономерами обусловливает появление разветвленных макромолекул, выход которых, увеличиваясь в ходе конденсации, достигает максимума у точки гелеобразования (рис. 3, кривая 1). Для второй стадии конденсации характерно постепенное уменьшение удельной доли золь-фракции в связи с участием полимерных молекул в образовании пространственной сетки, т. е. по мере увеличения в реакционной системе содержания гель-фракции (рис. 3, кривая 2).

Как следует из данных рис. 4, для первой стадии реакции типично лишь небольшое увеличение вязкости продуктов, но по мере приближения реакции к точке гелеобразования отмечается тенденция кинетической кривой вязкости к резкому подъему (кривая 1). На этой стадии все большую роль начинают играть диффузионные факторы, и кривая расхода функциональных групп уменьшает свою крутизну и приближается к асимптоте (кривая 2).

После точки гелеобразования прямой контроль за конверсией реакции по содержанию функциональных групп усложняется. Однако изменение физико-механических характеристик гель-фракции позволяет су-

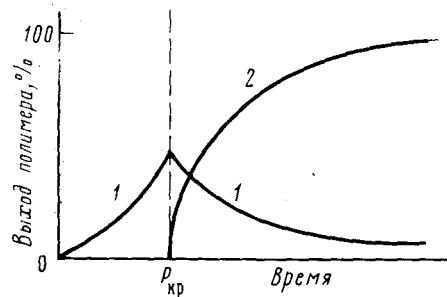


Рис. 3

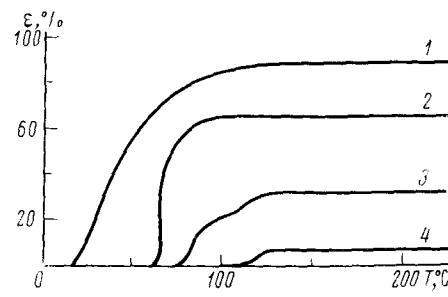


Рис. 5

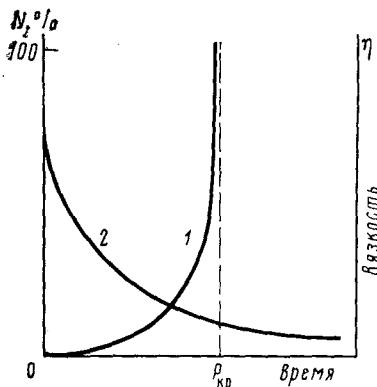


Рис. 4

Рис. 3. Выход растворимых полимерных продуктов (1) и гель-фракции (2) в ходе трехмерной конденсации полифункциональных соединений

Рис. 4. Изменение вязкости продуктов  $\eta$  (1) и содержания функциональных групп в системе  $N$  (2) в ходе конденсации

Рис. 5. Изменение термомеханических свойств полимеров после точки гелеобразования с увеличением плотности сшивок (большей плотности сшивок соответствует больший номер кривой);  $\varepsilon$  — модуль упругости

дить о дальнейшем развитии процесса. Так, увеличению плотности сшивок растущей сетки за счет продолжающейся внутри частиц геля поликонденсации соответствует повышение модуля упругости и повышение температуры стеклования (см. рис. 5), а также изменение других характеристик. Но даже при больших степенях превращения полимерной системы в гель из последней можно экстрагировать растворимую фракцию (золь-фракцию), молекулярный вес которой невелик.

Приведенная схема трехмерного полимерного процесса, сложившаяся как результат периода «классических» работ и представлений, была использована в дальнейшем многими исследователями в качестве принципиального макета. Основная часть этого макета — теория гелеобразования — усложнялась и надстраивалась. Но пока идеи и постулаты, лежащие в ее основе, оставались прежними, дальнейший прогресс был заведомо ограничен.

## II. РОЛЬ МЕТОДОВ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ В ДАЛЬНЕЙШЕМ РАЗВИТИИ ТЕОРИИ

Характерным признаком дальнейшего развития теории является разносторонний анализ уже известных закономерностей процесса с привлечением различных методов математического аппарата. Математические приемы и подходы заслуживали бы только простого перечисления, если бы они одновременно не обнаруживали «скрытых» зависимостей и особенностей образования макромолекул пространственной структуры, показывая таким образом как примитивность «классиче-

ской» схемы гелеобразования, так и значение разнообразных неучтенных ранее факторов.

В ходе изучения математических моделей трехмерной поликонденсации все отчетливее проявлялась сложность и многогранность этого процесса, роль активности и расположения в молекуле функциональных групп, значение различных характеристик макроцепей, структурных форм олигомеров и полимеров и т. д. Одновременно усложнялись математические выражения, описывающие ту или иную характеристику. Но вместе с тем, исследователи вместо конкретной химической проверки полученных зависимостей все более удалялись в область чисто математических выкладок.

Так, Флори<sup>6</sup> использовал в описании гелеобразования модель ветвящегося процесса (в качестве прообраза ему послужила теория Семенова<sup>13</sup>, развитая в 30-х годах, с ее описанием критических условий при взрыве и определенных газовых реакциях) в комплексе со статистическим методом расчета. Штокмайер применил другой метод анализа<sup>15-17</sup>, заимствованный из теории неидеальных газов<sup>14</sup>. Применяя этот метод, он использовал аналогию фазового перехода газов в жидкость с переходом жидкого растворимого полимера в точке гелеобразования в нерастворимый и неплавкий макрогель. Метод позволил дать более общее выражение основных закономерностей трехмерных процессов, а также рассмотреть случаи, которые не мог решить Флори<sup>15-17</sup>. В частности, Штокмайер проанализировал сополимеризацию винильных и дивинильных мономеров, требовавшую специального подхода, и нашел общее выражение для описания «критического состояния» системы. Он также сделал попытку учесть ошибочные допущения «классической» теории, а именно определить долю процессов образования циклических фрагментов в молекулярных цепях до точки гелеобразования<sup>10</sup>.

Более широкие возможности для математического анализа полимерных процессов нашли в своих работах Гордон<sup>18</sup> и Гуд<sup>19, 20</sup>, применив методы описания каскадных процессов<sup>21, 22</sup>. Каскадная теория, или теория стохастических процессов, явила более прогрессивным и удобным инструментом по сравнению с ранее предложенными. Найденная Гудом зависимость средневесовой степени полимеризации  $DQ_w$  от величины коэффициента разветвления  $\alpha$  имеет простой вид:

$$DQ_w = \frac{4 - \alpha - \sqrt{4\alpha - 3\alpha^2}}{3\alpha - 4 + 3\sqrt{4\alpha - 3\alpha^2}}.$$

Кроме того, Гуд протабулировал расчеты  $DQ$  и  $\alpha$  для систем мономеров с тетрафункциональной разветвляющей единицей.

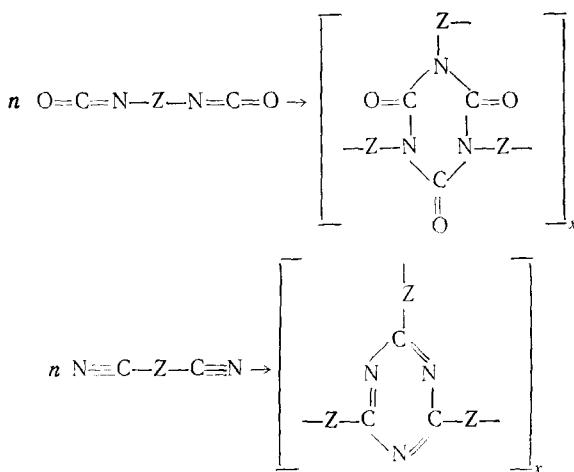
Таким образом, работы Гордона и Гуда позволили продвинуться вперед методам математического анализа в этой области. Дальнейшее развитие каскадный метод получил несколько лет спустя в работах Вайтла<sup>23, 24</sup>. Рассмотрев вопросы образования связей между реагирующими частицами, несущими функциональные группы равной реакционной способности, а также вероятность их агрегации, Вайтл распространил методику анализа на более реальные, но и более сложные случаи агрегации макромолекулярных частиц с группами разной реакционной активности. Полученные им математические выражения, к сожалению, не характеризовались достаточной простотой и законченностью, чтобы найти практическое использование.

Что касается прогресса в физико-химическом описании процесса гелеобразования, то здесь большую роль сыграли появившиеся труды

Кейса<sup>25-28</sup> и Джакомо<sup>29</sup>. Эти авторы, учитывая примитивность механической модели мономера по Флори как неопределенной частицы с функциональными группами, сделали первый шаг по пути анализа мономерной модели, обладающей определенной структурой — попытались учесть влияние симметричности расположения функциональных групп в молекуле. Это была первая попытка приблизиться математически к истинному поведению реальных соединений в трехмерных процессах. Несмотря на то, что из многочисленных характеристик мономерных соединений, влияющих на процесс гелеобразования, Джакомо и Кейс учили лишь одну — асимметричность расположения функциональных групп в молекуле и проявляющуюся при этом различную их реакционную способность, они отметили существенные расхождения в поведении этих более реальных моделей по сравнению с моделью Флори.

Совершенствование математического аппарата в анализе трехмерной поликонденсации в свою очередь определило переход к рассмотрению более сложных и реальных моделей. Эрландер и Френч<sup>30</sup>, Танг Ау Чин<sup>31</sup>, Аллен<sup>32</sup> математически описали реакции трехмерной поликонденсации мономеров, молекулы которых содержат разные функциональные группы, или одинаковые группы, но разной реакционной способности.

В 1960—1964 гг. в печати появились работы Фукуи и Ямабе<sup>33-35</sup>, посвященные математическому анализу и описанию, на первый взгляд казалось бы, весьма частных случаев трехмерных процессов. При разработке синтеза термореактивных смол авторы рассмотрели и проанализировали образование трехмерного полимера из полиизоцианатов, полинитрилов и некоторых других мономеров:



Кроме приведенных изоциануровых и триазиновых циклических макроансамблей аналогичное строение имеют полициклические гексадигидротриазиновые, бороксидные и другие полимеры.

Как следует из уравнений реакций, в подобных процессах с самого начала происходит формирование циклоразветвленной структуры, которая в дальнейшем своем развитии перерастает в структуру пространственную. В данном случае реакция образования циклов является основным процессом, и его необходимо описывать основным уравнением, а не с помощью усредненных поправок, как это делали ранее Штокмайер, Кейс и др. Используя старые статистические методы, Фукуи и

Ямабе пришли к выражению, описывающему критическое состояние в таких системах:

$$\alpha_{kp} = \frac{1}{2(f-1)}.$$

К сожалению, математическому анализу поликонденсации, проходящей с одновременным и регулярным циклообразованием — разветвлением в цепях макромолекул, в дальнейшем не было уделено должного внимания.

Специфику образования различных химических связей — меж- и внутримолекулярных, а также особенности складывающейся макромолекулярной структуры несколько лет спустя подверг анализу Брунё<sup>38-40</sup>. Его работы явились как бы логическим продолжением, но на более высоком математическом уровне, трудов Фукуи и Ямабе. Брунё рассмотрел изменения в полифункциональной системе в ходе реакции с двух точек зрения — структурной и стохастической. Структурный, или топологический, аспект раскрывал ансамбль возможных конформаций промежуточных продуктов в виде графа по Кенигу<sup>41</sup>, а стохастический подход позволил описать химическую реакцию в каждый момент превращения в форме статистического распределения реализуемых химических связей между реакционноспособными молекулами. Стохастический анализ привел к выделению двух видов систем полифункциональных соединений, реальное существование которых очевидно: 1) гомогамные системы, в которых связь реализуется между любой парой частиц (молекул) и 2) гетерогамные, где химические связи реализуются определенным специфическим образом. Брунё не настаивал категорически на универсальности полученных зависимостей, принимая во внимание, по-видимому, многообразие трудно учитываемых факторов, в разной степени влияющих (в зависимости от типа реагентов) на критические параметры гелеобразования. В заключении одной из своих работ<sup>40</sup> он подчеркивает, что с помощью полученных уравнений можно определять критические параметры гелеобразования лишь при условии, «если известен механизм реакции полифункциональных мономеров, если образование трехмерной структуры соответствует условиям теоретического метода, а техника определения перехода золь — гель достаточно чувствительна и точна».

Утверждая, что теория гелеобразования находится на полдороге между физиками, химиками и биологами, с одной стороны, и математиками — с другой, автор<sup>38</sup> стремился продемонстрировать первым важность теории графов в раскрытии статистической структуры макромолекулярных соединений и побудить вторых обратить внимание на исключительно важную для использования в практике область химии с ее топологическими возможностями в изучении структуры полимеров.

Кроме описанных выше аспектов исследования явления гелеобразования с помощью различных математических подходов, следует выделить также кинетический метод описания. Ряд авторов, сторонников кинетического подхода в этой области, считают, что основания статистического метода изучены далеко недостаточно, и это не позволяет судить априори о возможности его применения к расчету какого-либо конкретного типа процессов<sup>42, 43</sup>. В отличие от статистического метода, основанного на определении вероятности образования макромолекул определенного размера и структуры, кинетический метод анализа позволил выявить относительно общие способы расчета основных стати-

стических характеристик распределения и установить зависимости, определяющие условия начала гелеобразования полимеров.

Одни из пионеров кинетического подхода к изучению гелеобразования в полифункциональных системах, Гордон и Скантлбари<sup>44</sup>, использовали метод статистической кинетики для описания конденсации ади-пиновой кислоты с пентаэритритом и триметилолэтаном. Давая оценку некинетическим методам Вайтла<sup>23, 24</sup> и Брунё<sup>36</sup>, эти авторы определили их как статистические приемы, весьма далекие от реальности, в связи с тем что в их основе не лежит конфигурационная статистика. Предложенную модель процесса гелеобразования Гордон и Скантлбари обосновали решением функции отношения карбоксильных и гидроксильных групп. Они нашли, что к началу гелеобразования около 10% всех образовавшихся сложноэфирных связей являются внутримолекулярными. Столь высокий процент реакций внутримолекулярной циклизацииставил под сомнение правомерность использования моделей типа Каузерса — Флори (см. рис. 2), хотя сами авторы вопросы такого порядка не обсуждали.

Весьма детальное математическое описание кинетических особенностей конденсации полифункциональных мономеров провели недавно Письмен и Кучанов<sup>42, 45, 46</sup>. На примере реакции глицерина с дикарбоновыми кислотами они проделали расчет кинетики поликонденсации мономеров, содержащих реакционные центры различной активности, и нашли аналитическое решение кинетического уравнения зависимости молекулярно-весового распределения продуктов для общего случая. Эти авторы также предложили на примере мономеров ароматического ряда кинетическую схему поликонденсации, по которой функциональные группы меняют свою активность в ходе протекания реакции, и показали, что аналогичные случаи не могут быть описаны статистическими методами. Решение системы предложенных<sup>42</sup> дифференциальных уравнений для производящих функций в большинстве случаев, однако, оказывается довольно сложной задачей<sup>47</sup>. Применение подобного метода для описания конденсации ограничивается, кроме того, моментом гелеобразования.

Для упрощения кинетической методики анализа и конечных уравнений Иржак предложил<sup>47</sup> комбинаторный метод, сочетающий в себе известные приемы и критерии статистического метода. В случаях, когда известен детальный механизм конденсационного процесса, он вводит временные характеристики протекающей реакции. Однако автор вместе со статистическим подходом внес в свое описание ранние допущения статистической теории.

Резюмируя в 1968 г. наблюдаемый прогресс в математическом описании полимерных процессов, сопровождающихся гелеобразованием, Гордон и Скантлбари отметили<sup>48</sup>, во-первых, важность использования в анализе кинетических факторов (в том числе так называемого эффекта замещения<sup>49</sup>, определяющего изменение скорости образования или разрыва связей в ходе реакции), и, во-вторых, большее внимание математиков к проблеме внутримолекулярной циклизации<sup>50-52</sup>. Аналитическое описание этого одновременно идущего процесса, несмотря на продолжающиеся разработки<sup>53-55</sup>, до сих пор считается нерешенной задачей<sup>43, 56</sup>.

В связи с совершенствованием математического аппарата анализа в дальнейшем можно ожидать большего интереса к другим, не менее важным, чем внутримолекулярная циклизация, вторичным реакциям. Влияние вторичных реакций на основные параметры гелеобразования и свойства полимеров неоднократно отмечалась для многих известных

классов полимеров<sup>57</sup>. Особенна важна роль таких процессов в синтезе эластомеров<sup>58</sup>, где доля вторичных реакций в значительной мере зависит от условий и возрастает с повышением степени конверсии мономеров. Один из наиболее простых случаев анализа вторичных реакций — обрыв цепи в ходе развития трехмерной структуры — рассмотрен в<sup>59</sup>, где была использована теория ветвящихся процессов<sup>18–21</sup>. Математического описания трехмерной поликонденсации с одновременным учетом хотя бы двух побочных факторов, например реакции передачи цепи и циклообразования, до сих пор не проведено.

Закономерности в развитии золь-фракции в структурирующихся системах фактически остаются пока также предметом будущей математической обработки; некоторые варианты анализа ее образования, с рядом применявшимся ранее допущений и упрощений, рассмотрены в<sup>60–63</sup>. Модели развития золь-фракции в цитированных выше работах мало или совсем не отличались от моделей, предложенных ранее Карозерсом<sup>2</sup> и Флори<sup>6–9</sup> (см. рис. 2). Поэтому труды, относящиеся к рассмотрению статистической механики полимеров звездной структуры<sup>64–66</sup>, примыкают к этому направлению в математическом анализе трехмерных процессов.

Модернизация математического аппарата исследования трехмерной поликонденсации, совместно с развитием синтетических методов, имела еще и ту положительную сторону, что позволила вскрыть ошибочность некоторых допущений и конечных уравнений статистического метода, находившегося на вооружении с 30-х годов. В работах Андрианова и Емельянова<sup>67, 68</sup>, Письмена и Кучанова<sup>42</sup>, Располовой, Богдановой, Иржака и Ениколопяна<sup>43</sup> показано, что причиной логических и математических ошибок является неправомерное использование некоторых приемов статистического метода, по существу своему неприложимых к описанию такого рода химических процессов.

Иллюстрацией последнего могут также служить работы Брунё<sup>38, 39</sup> и некоторых других исследователей<sup>69–73</sup>, продемонстрировавших формальные противоречия, вытекающие из «классической» теории гелеобразования системы полифункциональных соединений. Вайтвэй, Смит и Мэсон<sup>69–71</sup> с удивлением отметили, что ошибки, допущенные Флори в своих первых работах, посвященных трехмерной поликонденсации, многократно повторялись другими исследователями в течение нескольких десятилетий.

### III. ГЕЛЬ-ФРАКЦИЯ И РАЗВИТИЕ СТРУКТУРНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ В ТЕОРИИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ

Впервые понятие о «точке гелеобразования» в системе реагирующих полифункциональных соединений как о моменте появления в реакционной смеси бесконечно больших полимерных сеток пространственной структуры (точнее, ограниченных стенками реакционного аппарата) было введено Карозерсом<sup>74</sup> в 1931 г. Несколько годами спустя Штаддингер<sup>75–77</sup>, а затем Флори<sup>6</sup>, дополняя формулировку, определили необходимое условие гелеобразования — наличие неограниченного роста макромолекул в трех направлениях. Так на заре полимерной химии три крупнейших авторитета тесно связали понятие о «геле», или гель-фракции с двумя факторами: 1) трехмерной, или пространственной, структурой макромолекул и 2) «неограниченно» большим молекулярным весом.

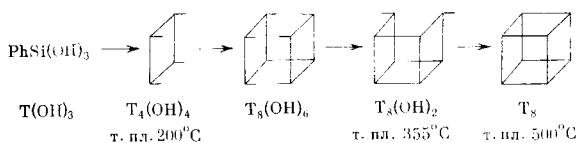
Если структурный фактор, определяющий наиболее характерные

свойства гель-фракции — ее неплавкость и нерастворимость во всех растворителях (не приводящих к разрыву ковалентных связей), не вызывает до сих пор никакого сомнения, то обязательность второго фактора, как выяснилось в дальнейшем, распространяется далеко не на все типы трехмерных полимеров.

Требование непременного образования макромолекул геля неограниченно больших размеров, фактически одной макромолекулы, обусловливалось на первых порах представлением о том, что трехмерный гель может образовываться либо сшивкой предварительно полученных макромолекул линейной структуры, либо по схеме генеалогического дерева, предложенной Флори<sup>6</sup> (см. рис. 2). Полимерные гели, синтезированные в соответствии с первым вариантом, действительно отвечали обоим отмеченным выше факторам. Этот путь характерен для синтеза эластомеров и каучуков, полимерных материалов, подвергнутых обработке на последней стадии получения, например путем облучения. Математический анализ подобных полимераналогичных реакций был проведен рядом исследователей<sup>78-81</sup>.

Что касается представлений о развитии процесса по схеме генеалогического дерева с переходом разветвленных макромолекул в точке гелеобразования в пространственно сшитый полимер, то с накоплением экспериментального материала они значительно изменились. Эти изменения явились следствием прогресса синтетических методов полимерной химии и были обусловлены прежде всего развитием представлений о трехмерных процессах, протекающих через стадию микрогелеобразования.

Несмотря на то, что в настоящее время исследования, посвященные «эмбриональному» развитию микрогелевых молекул в процессах отмеченного типа, находятся на начальном этапе, в химии полиоргансилоксанов, например, уже описаны достаточно изученные пути синтеза ряда полициклических гомологов, которые в определенной степени могут служить моделью развивающихся трехмерных структур. Так, гомоконденсация фенилтригидроксисилана помимо других полициклофенилсилоксанов<sup>82</sup> дает ряд усложняющихся по своей структуре молекул<sup>83, 84</sup> (через Т обозначено трифункциональное фенилсилоксановое звено):



В приведенном ряду гомологов отмечается снижение растворимости по мере образования и усложнения трехмерной структуры и повышение температуры плавления.

Влияние таких факторов, как гибкость молекулярной цепи между узлами полимерной сетки, на способность системы к гелеобразованию было изучено в ряде работ Андрианова и Емельянова<sup>85-88</sup> на примере трехмерной поликонденсации тетрафункциональных эфирокислот с трех- и четырехатомными спиртами, различными гликолями и диаминами. Определенные в реакциях олигомерных соединений величины параметров гелеобразования (критическая глубина реакции и критический коэффициент разветвления) свидетельствовали о том, что с увеличением длины цепи между узлами полимерной сетки момент появления гель-фракции отодвигался в сторону увеличения глубины реакции, т. е. в сторону образования более сложных молекулярных структур.

Аналогичная зависимость наблюдалась при увеличении гибкости цепей между узлами сетки полимеров за счет другого фактора — химической природы макромолекул<sup>67, 68</sup>.

Среди других структурных факторов, непосредственно отвечающих за начало развития гелеобразования, немаловажную роль играет появление дополнительного количества узлов в полимерной сетке за счет переплетения цепей — захлеста<sup>89</sup>. Несмотря на сложность анализа подобной проблемы, контроль за образованием узлов зацепления может осуществляться, например, по аналогии с методикой Гарцмана и Горелика<sup>90</sup> или других авторов<sup>91</sup>.

Характерная особенность молекул пространственного строения — зависимость температуры плавления от гибкости (эластичности) трехмерного скелета — прослеживается в другом гомологическом ряду полифенилсилесквиоксанов<sup>84</sup>



$T_8$ , мол. вес 1052  
т. пл. 500°C



$T_{10}$ , мол. вес 1290  
т. пл. 418°C



$T_{12}$ , мол. вес 1548  
т. пл. 385°C

Здесь температура плавления понижается от  $T_8$  к  $T_{12}$ , т. е. с увеличением эластичности решетки за счет увеличения размеров составляющих циклов.

Несмотря на логическую незаконченность представленных гомологических рядов (нехватает простейшей модельной частицы, достроенной до более сложной трехмерной решетки и потерявшей при этом как гибкость, так и растворимость во всех растворителях), в данных случаях хорошо прослеживаются некоторые закономерности чисто структурного характера: 1. Усложнение молекулярной структуры продуктов в ходе реакции от димерной до трехмерной с последующим ее развитием обусловливает постепенную потерю продуктами реакции растворимости и повышение температуры плавления. 2. Разрыхление трехмерной структуры, т. е. снижение количества связей в единице объема и рост в связи с этим гибкости решетки, приводит к обратному эффекту — улучшению растворимости таких макромолекул и снижению температуры плавления.

В 1964 г. в своей работе, посвященной развитию теории гелеобразования в химии алкидных смол, Бобалек, Моор, Леви и Ли<sup>92</sup> предложили новую, отличную от модели Флори, модель процесса (рис. 6). Эта модель отличалась в первую очередь тем, что фактически меняла сложившееся понятие о точке гелеобразования, как о «критическом моменте, подобном взрыву в определенных газовых реакциях». Как следует из рис. 6, авторы выделили две точки гелеобразования. Первая из них — теоретическая — соответствует моменту появления в реакционной смеси первых частиц пространственного строения, характеризующихся неплавкостью и нерастворимостью. В этот момент система является практически гомогенной (присутствует лишь незначительное число макромолекул пространственного строения) и, согласно классическим представлениям, не находится в критическом состоянии. Вторая точка гелеобразования отвечает значительно более позднему этапу реакции — превращению текучей реакционной смеси в упругий полимер. Этот, по терминологии авторов, «физический» момент гелеобразования по некоторым характеристикам совпадает с установленвшимся понятием «клас-

сической» точки гелеобразования (потеря текучести, плавкости, растворимости), но в то же время и принципиально отличается — гелеобразные частицы появились и развивались в реакционной среде гораздо раньше. Таким образом, четкий некогда термин «точка гелеобразования» размылся до неопределенного «периода гелеобразования».

Позднее в работах отечественной полимерной школы была показана на примере полиуретанов целесообразность замены понятия «точка гелеобразования» более реальным — «область гелеобразования»<sup>93</sup>. Электронно-микроскопические, молекулярно-массовые и исследования методом молекулярного зонда, проведенные Липатовой, Липатовым, Зубко и др. в ходе формирования полиуретанов пространственного строения<sup>94-99</sup>, позволили зафиксировать появление уже на ранних стадиях глобулярных образований с большей или меньшей степенью упорядоченности в надмолекулярной структуре в зависимости от количества и расположения водородных связей, длины и химической природы цепочки исходного соединения, условий реакции и пр. Развитие гелеобразования имеет при этом характер межглобулярного сшивания и сшивания внутри глобулярных структур. Оба таких процесса являются взаимосвязанными, и каждый из них в определенных условиях может быть доминирующим. Образование первых частиц микрогеля на ранних стадиях не оказывает фактически какого-либо заметного влияния на свойства системы (последняя остается плавкой и текучей), но с накоплением микрогелевых частиц происходит постепенный переход из гомогенных условий в микрогетерогенные и затем в макрогетерогенные<sup>100</sup>.

Так же, как в цитированной работе Бобалека с сотр.<sup>92</sup>, в случае образования полиуретанов можно выделить два периода гелеобразования. На первом этапе происходит зарождение сетчатых микрочастиц и увеличение их численности. На следующем этапе основным процессом является взаимное связывание микрогелевых частиц, в результате чего система теряет текучесть и плавкость<sup>98</sup>. Неопределенность и размытость границ отдельных стадий (гомогенность — микрогетерогенность и микрогетерогенность — макрогетерогенность) действительно расширили «классическое» определение точки гелеобразования до области или периода.

Тенденция к изучению вопросов гелеобразования в ряде работ 1960—1970 гг.<sup>101, 102</sup> способствовала более детальному описанию полимерных процессов, включающих переходные стадии в микрогетерогенных состояниях. В периодической печати появляется все больше экспериментальных данных, указывающих на то, что даже в низкоконцентрированных растворах макромолекулы, олигомеры или мономеры не существуют в изолированном состоянии. Согласно работам Липатова и Прошляковой<sup>103</sup>, Каргина, Факирова и Бакеева<sup>104, 105</sup> и других авторов<sup>106</sup>, будучи ассоциированы в определенные надмолекулярные структуры, первичные ассоциаты в виде пачек или агрегатов являются формами будущих микрогелевых частиц<sup>107</sup>. Протекание трехмерных процессов через стадию образования микрогелевых частиц в эти годы продемонстрировано на различных типах полимеров: полиакрилатах<sup>107-109</sup>,

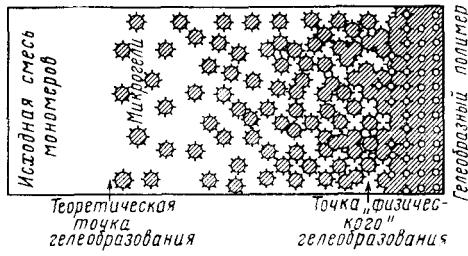


Рис. 6. Схема образования глифталевых полимеров по Бобалеку с сотр.<sup>92</sup>

полиэфирах<sup>92, 109</sup>, полиуретанах<sup>93-100</sup>, полиэпоксидах<sup>110, 111</sup> и др. В конечном итоге стало очевидным, что удельная доля трехмерных процессов, приводящих к пространственным полимерам через стадию микрогелеобразования, не менее существенна, чем доля процессов пространственного структурирования линейных и разветвленных макромолекул.

В этом плане модель трехмерного процесса, по Бобалеку с сотр., приобретает общий характер. Теоретического рассмотрения новой схемы с привлечением математического описания не проводилось.

Применение различных физических методов к исследованию трехмерных реакций на стадиях перехода от гомогенных условий к микрогетерогенным позволило в ряде случаев определить размеры микрогелевых частиц<sup>93, 109, 110</sup>. Для структурирующихся полиуретанов радиус средних глобуллярных образований, по данным Липатовой<sup>93</sup>, колеблется от 85 до 500 Å. При этом с уменьшением молекулярного веса исходного олигомера или с повышением температуры реакции при прочих равных условиях размер зародышевых гелевых частиц понижался.

В зависимости от характера и свойств образующихся микрогелевых частиц (плотности сшивки внутри микрогеля, размера и формы частицы, количества функциональных групп на поверхности и др.), конечный продукт трехмерной реакции характеризуется в той или иной степени неоднородностью в своей надмолекулярной структуре. По мнению Функе<sup>112</sup>, гомогенность надмолекулярной структуры сшитых полимеров является скорее исключением; с другой стороны, неоднородность в структуре полимеров в ходе синтеза можно регулировать и она

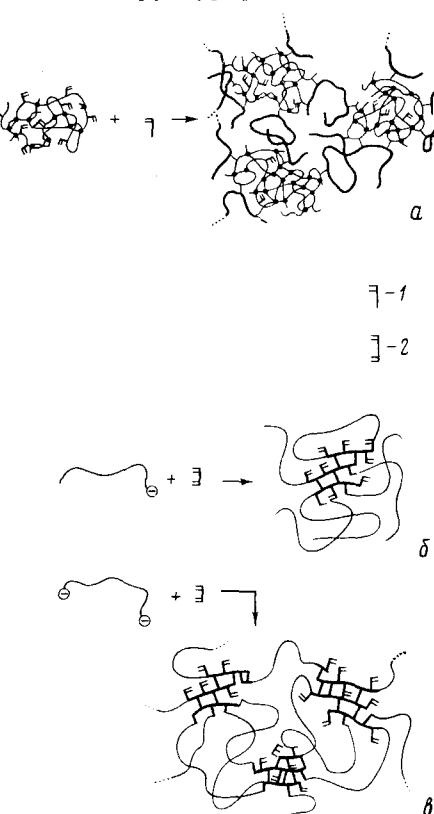


Рис. 7. Схема направленного «микрогелевого» синтеза трехмерных полимеров по Функе<sup>112</sup> и Ремпу<sup>113</sup>. *а* — реакция с участием микрогеля в качестве сшивающего агента в трехмерном процессе; *б* — синтез полимера «звездной» структуры с микрогелевым ядром; *в* — получение трехмерного полимера порообразного строения. 1 — виниловый мономер, 2 — дивиниловый мономер

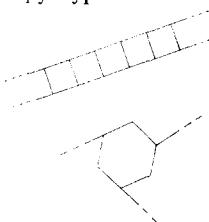
может принимать организованные формы. При рассмотрении общих случаев получения трехмерных полимеров с неоднородной надмолекулярной структурой, Функе приводит основные схемы синтеза продуктов с запланированной гетерогенностью структуры (рис. 7). Как следует из рис. 7*a*, частичка заранее полученного микрогеля может выполнять роль полифункционального центра (сшивание за счет функциональных групп на поверхности микрогеля), а образование линейных цепей между центрами может осуществляться путем полимеризации моновиниловых соединений. Используя дивиниловый мономер и «живые» полиметилметакрилатные цепи, можно осуществлять синтез либо полимера с плотным мик-

рогелевым ядром и длинными боковыми ответвлениями (рис. 7б), либо сшитого полимера с надмолекулярной структурой другого типа (рис. 7в) <sup>113</sup>.

Новые направления в синтезе полимеров, получившие развитие в результате изучения и использования реакций полициклизации <sup>3, 12</sup>, изменили в корне представление о функциональности мономера как едини-

ТАБЛИЦА 3

Развитие и продукты полимерных процессов с участием полифункциональных мономеров

Тип реакции	Развитие реакции	Продукты реакции	Ссылка на литературу
I. Линейная полициклизация	Димерное развитие	Макромолекулы лестничной или циклонейной структуры	3, 12, 114, 117, 119
II. Циклопримеризация с разветвлением	Трехмерное развитие поликлинической структуры		
III. Разветвление с трехмерной циклизацией	<p>a) одновременные конкурирующие реакции разветвления и циклизации с преобладанием последней;</p> <p>б) аналогичные процессы в ассоциативных условиях;</p> <p>в) те же процессы среднестатистического развития</p>	<p>Макрогель Растворимый и плавкий разветвленный полимер, содержащий димерные и трехмерные циклические продукты см. схему на стр. 1829</p> <p>Микрогель</p> <p>Макрогель (образование через предварительное микрогелеобразование, либо без последнего) (см. рис. 6)</p>	33–35 82–84, 53, 118, 125  112, 115, 116  92–100

ственном факторе, определяющим возможность или невозможность явления гелеобразования полимеров. Для иллюстрации этого факта достаточно сопоставить «закон функциональности» Карозерса <sup>2, 74</sup> (при  $f \leq 2$  — неспособность системы мономеров к трехмеризации, при  $f > 2$  — обязательное образование трехмерного макрогеля) с развитием только трех типов полимерных реакций, где средняя функциональность исходной смеси мономеров  $f > 2$  (табл. 3).

Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о том, что область полимерных процессов, в которых используются полифункциональные соединения, ограничивается, с одной стороны, реакциями типа I и IIIa, приводящими к растворимым и плавким линейным и поликлиническим соединениям, а с другой стороны, реакциями, обусловливающими образование трехмерных макрогелевых продуктов (тип IIIb). В границах области можно ожидать, очевидно, самые различные сочетания указанных типов.

Роль и значение различных факторов в развитии гелеобразования в системах с высокой функциональностью были исследованы на двух-, трех- и шестикомпонентных смесях кремнийорганических мономеров. Полученные данные показали, что в определенных условиях реакцию можно направлять в сторону образования растворимых полициклических систем. Такими направляющими факторами могут служить природа растворителя<sup>118</sup>, характер органического радикала<sup>120</sup>, величина рН среды<sup>121</sup> и др.<sup>122</sup>.

Высокая функциональность исходного соединения, таким образом, часто не является критерием способности системы к образованию трехмерных полимеров. Более того, в случае повышенной склонности полифункционального мономера к циклизации увеличения тенденции продуктов реакции к образованию полимеров с пространственной структурой макромолекул добиваются путем понижения общей функциональности системы. В производстве кремнийорганических полимеров аналогичную операцию осуществляют при получении лаковых и эмалевых связующих типа КО (введение дифункционального соединения в реакцию с трифункциональным). Закономерности подобного типа были изучены на примере конденсации тетрафункционального мономера, у которого способность к трехмеризации появилась лишь при понижении общей функциональности системы за счет введения дифункционального соединения, вызывающего нарушение процесса внутримолекулярной циклизации<sup>123</sup>. Подобные явления наблюдались и в многокомпонентных системах с высокой средней функциональностью<sup>124</sup>.

Вторичные процессы, такие, как реакции перегруппировки или передачи цепи, также могут играть определяющую роль в направлении развития трехмерного процесса. Так, Андриановым и Зачернюком<sup>125</sup> при изучении полимеризации бициклических силоксанов ( $f=4$ ) было установлено, что при определенных условиях выход трехмерного полимера, пройдя через максимум, в дальнейшем начинал понижаться в связи с возрастанием роли реакции перегруппировки, приводящей в конце концов к полностью растворимым полициклическим системам.

Вероятность, степень и причины циклизации в трехмерных полимерных процессах являлись актуальной проблемой как для математиков, так и для физико-химиков с первых дней становления теории гелеобразования. С выявлением сложности и многогранности проблемы менялись и подходы для ее разрешения. На этом пути модернизация анализа циклизации шла постепенно от исследования влияния эффекта разбавления<sup>11, 51, 52</sup> к изучению закономерностей конформационной статистики<sup>36, 116</sup> полимерных и олигомерных молекул и выявлению более общих зависимостей.

Для количественной оценки степени полициклизации в последние годы были предложены различные методы. Попытки термодинамического подхода к анализу полигетероциклических полимеров линейного строения характерны для работ<sup>126–128</sup>, кинетическое решение подобных задач рассматривалось в<sup>129, 130</sup>. Упомянутые методики анализа, однако, также далеки от универсальности<sup>56</sup>.

Исследование и описание законов возникновения и развития трехмерных циклов, подобных, например, кубическим полифенилсилсе-квиоксанам, микрогелевых структур различной природы, перехода последних в макрогелевые формы представляет собой, бесспорно, еще более сложную проблему.

В общей характеристике свойств структурирующихся систем решающую роль играют, очевидно, термодинамические и кинетические факторы. В кинетической и термодинамической интерпретации гелеобра-

зования в системе полифункциональных мономеров отмечаются две тенденции. Для одного направления характерен анализ ранних стадий процесса<sup>43, 93, 115, 116</sup>. 1) зарождения роевых комплексов и глобулярных агрегатов за счет сил физического взаимодействия; 2) процессов внутриглобулярного характера перед появлением первых частичек микрогелей; 3) условий и причин макро- и микрогелеобразования. На схеме Бобалека с сотр. (см. рис. 6) эти работы охватывают стадию трехмерного процесса до теоретической точки гелеобразования, включая последнюю.

Основная цель второго направления — изучение зависимостей явления синерезиса в системе полимер — растворитель, т. е. явления разделения гель- и золь-фракций. На рис. 6 работам этого направления<sup>109, 131—135</sup> соответствует область после теоретической точки гелеобразования, включающая момент «физического гелеобразования» — синерезис.

При рассмотрении развития трехмерного процесса на полиуретановых системах была определена одна из главных причин протекания реакции через стадию микрогелеобразования — большая величина энергии межмолекулярных взаимодействий в исходной системе компонентов<sup>93</sup>. При оценке интенсивно идущей реакции внутримолекулярной циклизации в синтезе трехмерных полимеров ряд авторов предложили искать причину аномально протекающего процесса в отказе от модели перепутанных клубков макромолекул в растворе<sup>43, 115</sup>.

В ходе конформационного анализа полимерных цепей в концентрированных системах было показано, что свободная энергия системы определяется не только величиной свободной энергии данной цепи, но зависит от природы и энергетического состояния других составляющих систему макроцепей. Согласно полученным данным, фиксация конформации молекул за счет физических сил на первой стадии взаимодействия закрепляется затем реакцией циклизации, протекающей внутри сильно свернутого по сравнению с  $\theta$ -конформацией полимерного клубка и приводящей к большому числу сшивок внутри микрогелевой частицы.

Термодинамическому исследованию синерезиса в трехмерных процессах в последние годы была посвящена серия работ Душека<sup>131—135</sup>. Подход автора к анализу явления отличался дифференцированностью в зависимости от типа трехмеризации, проходящей либо через микро-, либо через микрогелеобразование<sup>131</sup>. Считая использование растворителя (или исходного мономера как растворителя реакции) причиной термодинамической нестабильности системы в ходе реакции, а также причиной негомогенности конечного полимера, Душек провел расчет двух критических параметров синерезиса. Он рассмотрел системы полимеров, где синерезис определяется нарастанием плотности сшивок в макромолекуле, а разделение гель- и золь-фракций происходит при достижении критического количества сшивок  $v$  в единице объема геля. В том случае, когда разделение системы обусловлено силами взаимодействия полимер — растворитель, синерезис наступает при нарушении равновесия и достижении параметром взаимодействия  $\chi$  критической величины. Большинству трехмерных процессов, очевидно, свойственно сочетание критических условий по  $v$  и  $\chi$ . Для простейшего варианта бинарной системы найденная зависимость, решение которой приводит к определению параметров, имеет вид

$$(\Delta\mu_i)_{\text{смеси}} + (\Delta\mu_i)_{\text{сетки}} = \ln(1 - \Phi_p^0) + \Phi_p^0 + \chi(\Phi_p^0)^2 + vV\Phi_p^0/2 = 0,$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал каждого компонента в смеси или в трехмерной сетке,  $\Phi_p^0$  — степень набухания трехмерного продукта в данном растворителе,  $V$  — парциальный молярный объем растворителя.

Как видно, из множества объективных факторов, обуславливающих синерезис системы, учитывались фактически только три, поэтому установленная зависимость условий синерезиса в полимерной системе выглядит скорее удобной математической моделью, чем универсальным уравнением. При экспериментальной проверке уравнения удовлетворительная сходимость найденных и рассчитанных величин отмечалась в случае макросинерезиса. Расчет процессов микрогелеобразования хуже согласовался с экспериментом.

Состояние теории гелеобразования полимеров с ее нынешними проблемами было отражено на апрельском симпозиуме 1974 г. в Англии, посвященном процессам гелеобразования и гелям всех четырех типов по Флори<sup>136</sup>. Наибольшее внимание в работах, относящихся к образованию ковалентно связанных трехмерных сеток полимеров, было уделено вопросам меж- и внутримолекулярных реакций в плане создания единой общей теории.

Диссонансом в этом отношении, на наш взгляд, явился вводный доклад Флори<sup>136</sup>, где вместе с перспективностью использования статистического метода в теории гелеобразования подчеркивалась законность произвольных допущений о незначительной доли реакций циклообразования и неизменности реакционной способности функциональных групп в течение конденсации, т. е. допущений, введенных в анализ гелеобразования еще в 30-е годы.

Возможность развития процесса трехмерной поликонденсации практически без циклообразования до точки гелеобразования, т. е. возможность протекания реакции по схеме генеалогического дерева, была рассмотрена в работе Пениш-Коеа с сотр.<sup>137</sup> на примере системы из декаметиленгликоля и бензолтриуксусной кислоты. Однако в качестве основного аргумента, подтверждающего каскадную схему развития реакции, авторы приводят лишь возможность экстракции с высокой эффективностью сильно разветвленных макромолекул с молекулярным весом до  $10^8$  из полимерной системы после точки гелеобразования (система содержала от 1 до 5% гель-фракции). Свой вывод о том, что «новорожденный» гель должен быть практически свободен от циклов, они не подтверждают экспериментально; кроме того, авторами не учитывались кинетические особенности развития процесса, в частности, например, изменение вероятности вступления в реакцию каждой из трех карбоксильных групп по мере того, как прореагирует первая или вторая, и др.

Противоположную точку зрения на значение реакций циклообразования в трехмерной поликонденсации отразил ряд работ других участников симпозиума. Сославшись на значительный удельный процент реакции внутримолекулярной циклизации даже в отсутствие растворителя<sup>138</sup>, Степто<sup>139</sup> на базе имеющихся в литературе данных (по полиэфирам и полиуретанам) рассмотрел правомерность использования теорий Килба и Фриша. Как Килб<sup>140</sup>, так и Фриш<sup>141</sup> в отличие от Флори, исключившего из рассмотрения процессы внутримолекулярной циклизации, описали точку гелеобразования уравнением

$$\alpha_{kp} = \frac{1}{(f-1)(1-\lambda)},$$

$\lambda$  — параметр, отсутствующий в теории Флори и характеризующий степень внутримолекулярных реакций. Обоими авторами  $\lambda$  трактуется в некоторой степени различно, в зависимости от концентрации функциональных групп в системе на разных стадиях реакции.

Отметив, что аналогичные уравнения, предложенные в последние годы Гордоном и Скантлбари<sup>44</sup>, Темплем<sup>142, 143</sup> и Станфордом<sup>144</sup>, страдают от одного и того же недостатка — отсутствия учета деталей трехмерного процесса (в связи с чем их соответствие эксперименту наблюдалось лишь при небольших конверсиях конденсации), Степто в результате проведенного анализа предложил комбинаторное уравнение, описывающее критические условия:

$$\lambda = \frac{\alpha_{kp}(f-1) - 1}{(1 - \alpha_{kp})\alpha_{kp}(f-1)} = \left(\frac{3}{2} \pi v b^2\right)^{\frac{3}{2}} K / N_A c_{bh},$$

$c_{bh}$  — концентрация функциональных групп, вступивших в реакцию внутримолекулярной циклизации;  $v$  — количество связей в наименьшем цикле;  $b$  — эффективная длина связи в наименьшем цикле,  $N_A$  — число Авогадро,  $K$  — константа. Соответствие уравнения экспериментальным данным, относящимся к полиэфирам и полиуретанам, по мнению автора, было удовлетворительным в случае полиэфиров.

Помимо работы Степто, посвященной анализу теорий Фриша и Кильба и описывающей зависимость точки гелеобразования от молекулярной структуры компонентов (длины и природы цепи) и условий реакции (разбавления, соотношения компонентов), ряд докладов симпозиума явился подтверждением того факта, что наступило время экспериментальной проверки теоретических выкладок, время поиска и анализа реальных модельных полимерных систем.

Новые способы получения модельных трехмерных полимеров, позволяющие точно контролировать количество межмолекулярных связей и гарантировать определенную топологию макромолекул, предложены в<sup>145, 146</sup>. Синтез модельных систем, согласно<sup>145</sup>, можно осуществить взаимодействием заранее полученных линейных макромолекул с аминогруппами вдоль всей цепи с аналогичным полимером, но содержащим вдоль полимерных цепей изоцианатные группировки.

Трехмерные макромолекулы с заранее заданной длиной цепей между узлами сетки предложено<sup>146</sup> получать из «живых» макромолекул полистирола, полизопрена, поливинилпиридина с узким молекулярно-массовым распределением и разветвляющих агентов — дивинилбензола или *трист*(аллилокси)триазина. На полученных моделях было изучено влияние дефектов сетки на физико-механические свойства и установлено, что количество «захлестов» — переплетений цепи — не зависит от частоты сшивок. Согласно авторам<sup>145</sup>, понятие точки гелеобразования в трехмерном процессе потеряло свой первоначальный смысл.

Получили отражение на симпозиуме попытки математического анализа зависимости способности полимера к образованию пространственной структуры от реакций передачи цепи в ходе синтеза виниловых макромолекул<sup>147</sup>. С этой целью были использованы методы каскадной теории. Однако область применения полученных аналитических выражений ограничивается реакционными стадиями с небольшой конверсией по мономеру.

Математический подход к описанию динамического поведения развивающейся трехмерной макромолекулы предпринят в<sup>148</sup>. Считая макроскопическое поведение полимера следствием комплекса свойств микроскопических составляющих, автор рассмотрел влияние увеличивающегося количества узлов разветвления в макромолекуле (внутри- и межмолекулярные связи, переплетения цепей) на изменение свойств полимера при переходе его из вязкотекучего состояния в эластичное.

Создание полной динамической теории систем, как отмечено в работе, значительно более сложная задача. Вопросы исследования гелеобразования с помощью новой техники освещены в<sup>149</sup>.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оценивая успехи последних лет в развитии теории гелеобразования ковалентно связанных трехмерных полимеров, в первую очередь следует отметить значительный прогресс в изучении внутримолекулярных взаимодействий и реакций циклообразования полифункциональных соединений. Благодаря решению ряда принципиальных вопросов циклообразования в трехмерных процессах возникла необходимость пересмотра не только «классических», но и более современных теорий гелеобразования полимеров (Гордона, Килба, Фриша, Брунё и др.).

Новые экспериментальные данные, показывающие, что функциональность исходных мономеров не является определяющим фактором, раздвинули границы области трехмерных процессов. В этом плане классификация полимерных реакций с участием высокофункциональных соединений по структурному признаку и свойствам конечных продуктов может быть представлена в таком виде.

1. Реакции, приводящие к плавким и растворимым полициклическим продуктам трехмерной структуры.

2. Реакции, приводящие к полимерным системам с лестничной и циклолестничной структурой макромолекул (без гелеобразования).

3. Реакции, идущие более сложно с одновременным разветвлением и циклообразованием, в результате которых образуется макрогелевый или микрогелевый полимер: а) процессы с незначительными степенями циклизации, близкие по характеру развития к схеме «генеалогического дерева» и обусловливающие «гомогенное» (терминология Флори<sup>138</sup> и других авторов) образование макрогелей (число таких реакций, очевидно, невелико); б) процессы с достаточно высокой степенью циклизации, приводящие через стадию микрогелеобразования к макрогелеобразованию; в) процессы с высокой степенью внутримолекулярных реакций, приводящие только к микрогелевым полимерам.

Успехи в исследовании ранних стадий образования трехмерных полимеров позволили дифференцировать явления микро- и макросинерезиса в системе полимер — растворитель (или полимер — низкомолекулярные продукты реакции) от явлений зарождения и развития трехмерных гелевых частиц. С учетом этих факторов, а также изменившихся понятий о критическом состоянии системы (в том числе и «точке гелеобразования»), с учетом становления новых критериев появилась возможность создания принципиальной схемы процесса, приводящего к ковалентно связанным микро- и макрогелевым полимерам. Такая схема может включать следующие стадии.

1. Формирование роевых комплексов, агрегатов или глобулярных образований за счет сил межмолекулярного взаимодействия в растворе или расплаве полифункциональных мономеров или олигомеров.

2. Развитие реакции преимущественно внутри первичных образований, или преимущественно межмолекулярно, или по смешанному механизму: конкурирующие меж- и внутримолекулярные взаимодействия.

3. Образование первых частичек микрогелей или макрогеля без проявления синерезисных явлений (промежуточное равновесное состояние системы, содержащей золь- и гель-фракции).

4. Проявление микро- или макросинерезиса в системе при нарушении термодинамического равновесия.

Многообразие реальных факторов, связанных с физическими и химическими особенностями исходных мономеров и промежуточных продуктов и с условиями реакции, может привести к значительным изменениям в развитии определенного конкретного процесса по сравнению с приведенной выше принципиальной схемой, например: а) к совпадению 3 и 4 стадий; б) изменению последовательности стадий — сначала 4, затем 3; в) отсутствию 4 стадии; г) специфиности какой-либо стадии, и т. д.

Развитие гелеобразования в системах заранее полученных линейных макромолекул может осуществляться отличными, от описанных, путями и не укладываться в рамки приведенной схемы.

В связи с этим описание трехмерных полимерных реакций единими математическими зависимостями пока не нашло реального воплощения. Пути создания общей теории образования полимеров с сетчатой и пространственной структурой макромолекул, вероятно, связаны с дифференцированным изучением и описанием различных типов реакций полифункциональных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Bozza, Giorn. Chim. ind. applicata, 14, 400 (1932).
2. W. Carothers, Trans. Faraday Soc., 32, 44 (1936).
3. P. Коттер, М. Матцнер, Полициклизация, «Мир», М., 1972.
4. R. Houwink, Trans. Faraday Soc., 32, 44 (1936).
5. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, ИЛ, М., 1958.
6. P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 63, 3082 (1941).
7. P. Flory, Chem. Revs, 39, 137 (1946).
8. P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 69, 30 (1947).
9. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
10. W. Stockmayer, L. Weil, Advancing Fronts in Chemistry, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1945.
11. L. Weil, Thesis, Columbia University, 1945.
12. Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 17, 1854 (1973).
13. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, М., 1934.
14. Д. Майер, М. Геннерт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, 1952.
15. W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45 (1943).
16. W. Stockmayer, Там же, 12, 125 (1944).
17. W. Stockmayer, J. Polymer Sci., 9, 69 (1952).
18. M. Gordon, Proc. Roy. Soc., A268, 240 (1962).
19. I. Good, Proc. Cambr. Phil. Soc., 45, 360 (1948).
20. I. Good, Proc. Roy. Soc., A272, 54 (1963).
21. T. Harris, Second Berkeley Symposium, Berkeley, 1951, 305.
22. T. Harris, The Theory of Branching Processes, Springer Verlag, Berlin, 1963.
23. P. Whittle, Proc. Cambr. Phil. Soc., 61, 475 (1965).
24. P. Whittle, Proc. Roy. Soc., A285, 501 (1965).
25. L. Case, J. Polymer Sci., 26, 333 (1957).
26. L. Case, Там же, 29, 445 (1958).
27. L. Case, Там же, 37, 155 (1959).
28. L. Case, Там же, 48, 27 (1960).
29. A. Giacomo, Там же, 47, 435 (1960).
30. S. Erlander, D. French, Там же, 20, 7 (1956).
31. Tang Au-Chin, Sci. Record (China), 2, 110 (1958).
32. E. Allen, J. Polym. Sci., 21, 349 (1956).
33. K. Fukui, T. Yamabe, Там же, 45, 146, 305 (1960).
34. T. Yamabe, K. Fukui, J. Chem. Soc. Japan (Nippon Kagaku Zas.), 84, 686 (1963).
35. T. Yamabe, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1061 (1964).
36. C. Bruneau, Ann. Chim., 1, 271 (1966).
37. C. Bruneau, Revue Française de Traitement de l'Information, Chiffres, 9, 201 (1966).
38. C. Bruneau, C. R. Acad. Sci., C264, 758 (1967).
39. C. Bruneau, Там же, C264, 1168 (1967).
40. C. Bruneau, J. Polym. Sci., C16, 4113 (1968).
41. D. Konig, Theorie der Endlichen und Unendlichen Graphen, Akad. Verl. M. B. H., Leipzig, 1936.

42. Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Высокомол. соед., **A13**, 791 (1971).
43. Е. Н. Распопова, Л. М. Богданова, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Там же, **B16**, 434 (1974).
44. M. Gordon, G. Scantlebury, J. Chem. Soc., **1967B**, 1.
45. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомол. соед., **A14**, 131 (1972).
46. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Там же, **A14**, 886 (1972).
47. В. И. Иржак, Там же, **B17**, 42 (1975).
48. M. Gordon, G. Scantlebury, J. Polym. Sci., **C**, **16**, 3933 (1968).
49. J. Aldersley, M. Gordon, J. Polym. Sci., **C**, **16**, 4567 (1969).
50. H. Jacobson, C. Beckman, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., **18**, 1607 (1950).
51. H. Jacobson, W. Stockmayer, Там же, **18**, 1600 (1950).
52. I. Waltcher, I. Miller, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3006 (1955).
53. Е. В. Салтанова, И. М. Тункель, А. С. Лыкин, Высокомол. соед., **B17**, 40 (1975).
54. K. Dušek, W. Prins, Adv. Polymer Sci., **6**, 1 (1969).
55. В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., **16B**, 51 (1974).
56. В. И. Иржак, Л. И. Кузуб, Н. С. Ениколопян, ДАН СССР, **201**, 1382 (1971).
57. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», М., 1975.
58. И. Я. Поддубный, ЖВХО им. Менделеева, **19**, 638 (1974).
59. В. И. Иржак, Высокомол. соед., **17A**, 529 (1975).
60. M. Gordon, K. Kajiwara, L. Peniche-Covas, B. Ross-Murphy, Makromolek. Chemie, **176**, 2413 (1975).
61. В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй, Высокомол. соед., **17A**, 163 (1975).
62. В. И. Иржак, Там же, **17A**, 535 (1975).
63. В. В. Ереинов, А. К. Романов, С. Г. Энтилис, Высокомол. соед., **15B**, 315 (1973).
64. W. Burchard, Macromolecules, **7**, 835 (1974).
65. G. Santosh, W. Forsman, Там же, **7**, 853 (1974).
66. W. Burchard, Там же, **7**, 841 (1974).
67. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Высокомолек. соед., **9A**, 1005 (1967).
68. K. Andrianov, V. Yemelyanov, J. Macromolec. Sci. (Chem.), **A1**, 455 (1967).
69. S. Whiteway, J. Smith, C. Masson, Can. J. Chem., **48**, 33 (1970).
70. S. Whiteway, J. Smith, C. Masson, Там же, **48**, 201 (1970).
71. S. Whiteway, J. Smith, C. Masson, Там же, **48**, 1456 (1970).
72. C. Masson, J. Smith, S. Whiteway, Nature, **234**, 97 (1971).
73. M. Gordon, M. Judd, Nature, **234**, 96 (1971).
74. W. Carothers, Chem. Revs, **8**, 402 (1931).
75. H. Staudinger, W. Heuer, Ber., **67**, 1164 (1934).
76. H. Staudinger, W. Heuer, Там же, **68**, 1618 (1935).
77. H. Staudinger, W. Heuer, Trans. Faraday Soc., **32**, 323 (1936).
78. Tang Au-Chin, Sci. Record (China), **3**, 419 (1959).
79. Tang Au-Chin, Sci. Record (China), **3**, 557 (1959).
80. R. Scott, J. Polym. Sci., **58**, 517 (1962).
81. O. Saito, H. Kang, J. Chem. Phys., **46**, 3607 (1967).
82. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 1033.
83. J. Broun, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4317 (1965).
84. J. Broun, L. Voght, P. Prescott, Там же, **86**, 1120 (1964).
85. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Высокомол. соед., **7**, 517 (1965).
86. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Пластич. массы, **1965**, № 2, 22.
87. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, И. М. Райгородский, Там же, **1965**, № 7, 23.
88. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Высокомол. соед., **8**, 668 (1966).
89. F. Bueche, Physical Properties of Polymers, Intersci. Pubs., N. Y., 1962.
90. В. И. Гарциман, Б. М. Горелик, Труды VIII Всесоюз. симпоз., Гомель, 1974.
91. Б. А. Гречановский, Г. А. Мартиновский, И. М. Сапожников, Высокомол. соед., **17A**, 515 (1975).
92. E. Bobalek, E. Moore, S. Levy, C. Lee, J. Appl. Polym. Sci., **8**, 625 (1964).
93. Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», Киев, 1974.
94. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, ДАН СССР, **184**, 877 (1969).
95. В. И. Павлов, Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Г. П. Святченко, Высокомол. соед., **11A**, 2784 (1969).
96. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Там же, **12A**, 1555 (1970).
97. А. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Там же, **12A**, 2252 (1970).
98. С. А. Зубко, Канд. дис., ИНХС АН СССР, М., 1971.
99. Т. Э. Липатова, Е. Г. Мойся, С. А. Зубко, Г. М. Семенович, Высокомол. соед., **14A**, 287 (1972).
100. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», Киев, 1970.

101. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», М., 1970.
102. А. А. Тагер, В сб. Успехи химии и технологии полимеров, «Химия», М., 1970.
103. Ю. С. Липатов, Н. Ф. Прошлякова, Успехи химии, 30, 517 (1961).
104. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, ДАН СССР, 159, 885 (1964).
105. С. Х. Факиров, В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
106. В. П. Захарычев, В. С. Каверинский, Высокомол. соед., 14A, 1022 (1972).
107. М. И. Калякина, М. М. Могилевич, Н. В. Майорова, А. В. Удалова, Там же, 17A, 466 (1975).
108. Н. В. Майорова, М. М. Могилевич, М. И. Калякина, А. В. Удалова, Там же, 17A, 471 (1975).
109. C. Donkerslot, J. Gooda, J. Aarsten, W. Prins, Rec. trav. Chim., 86, 321 (1967).
110. S. Erath, M. Robinson, J. Polym. Sci., C3, 65 (1963).
111. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомол. соед., 11A, 407 (1969).
112. W. Funke, Chimia, 22, 111 (1968).
113. P. Rempp, Polymer Preprints, 7, 141 (1966).
114. M. Okada, C. Marvel, Polymer Preprints, 8, 229 (1967).
115. Л. И. Кузуб, В. И. Иржак, Л. М. Богданова, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., 16Б, 431 (1974).
116. W. Kuhn, G. Balmer, J. Polymer Sci., 57, 311 (1962).
117. J. Stille, E. Mainen, M. Freeburger, F. Harris, Polymer Preprints, 8, 244 (1967).
118. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. Н. Дьяченко, Е. Н. Симановская, Б. В. Молчанов, С. А. Голубцов, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, 76.
119. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Высокомол. соед., 12A, 663 (1970).
120. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. Н. Дьяченко, Т. М. Карасева, Л. И. Макарова, Б. В. Молчанов, Ж. общей химии, 43, 768 (1973).
121. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Т. А. Пряхина, Н. М. Петровнина, Б. Н. Дьяченко, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, 402.
122. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. Н. Дьяченко, Н. М. Петровнина, Б. В. Молчанов, Е. И. Симановская, Ж. общей химии, 43, 2454 (1973).
123. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, В. И. Троценко, Высокомол. соед., 12A, 1718 (1970).
124. К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. Н. Дьяченко, Т. М. Карасева, Л. И. Макарова, Б. В. Молчанов, А. Н. Федосеев, Ж. общей химии, 43, 2458 (1973).
125. К. А. Андрианов, А. Б. Зачернюк, Высокомол. соед., 16A, 1435 (1974).
126. Н. В. Калякин, И. Б. Рабинович, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Д. С. Тугуши, А. Н. Мочалов, В. Н. Сапожников, Там же, 16A, 691 (1974).
127. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павловин, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарава, ДАН СССР, 198, 597 (1971).
128. Н. В. Калякин, А. Н. Мочалов, И. Б. Рабинович, Г. М. Камелова, Г. Л. Берестнева, С. А. Астафьев, В. В. Коршак, Высокомол. соед., 17A, 1888 (1975).
129. H. Jacobson, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 18, 1600 (1950).
130. H. Jacobson, C. Beckman, W. Stockmayer, Там же, 18, 1607 (1950).
131. K. Dušek, Polymer Preprints, 11, 536 (1970).
132. K. Dušek, J. Polymer Sci., B3, 209 (1965).
133. K. Dušek, Там же, C16, 1289 (1967).
134. K. Dušek, D. Patterson, Там же, A2, 1209 (1968).
135. K. Dušek, Brit. Polym. J., 2, 257 (1970).
136. P. Flory, Faraday Discuss. Chem. Soc., 57, 7 (1974).
137. C. Peniche-Covas, S. Dev, M. Gordon, M. Judd, K. Kajiwara, Там же, 57, 165 (1974).
138. J. Stanford, R. Stepto, IUPAC Int. Symp. Macromolecules, Univ. Aberdeen, 1973, E32.
139. R. Stepto, Faraday Discuss. Chem. Soc., 57, 69 (1974).
140. R. Kilb, J. Phys. Chem., 62, 969 (1958).
141. H. Frisch, 128 Meeting Amer. Chem. Soc. (Polymer Division) Minneapolis, 1955.
142. M. Gordon, W. Temple, Macromol. Chem., 160, 263 (1972).
143. W. Temple, Там же, 160, 277 (1972).
144. J. Stanford, Dissertation, Univ. Manchester (1972).
145. G. Beinert, A. Belkebir-Mrani, G. Hild, P. Rempp, Faraday Discuss. Chem. Soc., 57, 27 (1974).
146. G. Allen, P. Holmes, D. Walsh, Там же, 57, 19 (1974).
147. W. Burhard, B. Ullisch, C. Wolf, Там же, 57, 56 (1974).
148. S. Edwards, Там же, 57, 47 (1974).
149. K. Wun, G. Feke, W. Prins, Там же, 57, 146 (1974).

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР, Москва