

УДК 541.64 : 541.124/128

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ АНАЛИЗА БИНАРНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*В. А. Мягченков, С. Я. Френкель*

На основании наиболее общей модели бинарной статистической сополимеризации рассмотрены критерии оценки особенностей процесса — состав, кривые распределения по составу, химическая структура макромолекул, параметры количественной оценки неоднородности по составу. Все сополимерные системы предложено подразделять на четыре класса: 1) классические, 2) классические при выполнении определенных граничных условий, 3) «особые» системы первого рода, 4) «особые» системы второго рода («аномальные» системы). Изложенные принципы проиллюстрированы анализом ряда конкретных моделей (гетерофазная сополимеризация, сополимеризация ионогенных мономеров в ионизующих средах, сополимеризация частично закомплексованных мономеров, сополимеризация, осложненная реакцией передачи цепи на макромолекулы или реакциями деполимеризации и др.).

Библиография — 136 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1261
II. Основные принципы классификации бинарной статистической сополимеризации . . . . .	1262
III. Топологические схемы бинарной статистической сополимеризации . . . . .	1266
IV. Методические рекомендации . . . . .	1286

### I. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что направленное изменение свойств конечного продукта во многих случаях достигается переходом от гомополимеров к сополимерам, причем правильный выбор модифицирующих звеньев в макромолекулах сополимеров позволяет изменять в нужном направлении реологические, термомеханические и физико-механические показатели материалов<sup>1,2</sup>. Для ряда многокомпонентных систем значительный эффект достигается введением малых добавок второго мономера, причем вклад второго компонента в результирующее свойство далеко не всегда может быть предсказан априори, а тем более подсчитан по аддитивной схеме<sup>3</sup>. Согласно современным представлениям, основные свойства материалов (такие как термостойкость, химическая стойкость, предел прочности при разрыве, остаточная деформация, модуль эластичности, радиационная стойкость, показатели по старению) определяются основным компонентом сополимера, а другие свойства (например, поверхность и объемная проводимость, окрашиваемость, способность к вулканизации, поверхностная твердость, адгезия, ионообменная емкость) в существенной мере определяются природой модифицирующего компонента. Кроме того, важнейшие параметры материалов на основе сополимеров определяются не только химической природой мономерных звеньев, средними значениями молекулярной массы и средним составом, но в не меньшей степени зависят от способа ввода второго компонента (блок-, граffт- или статические сополимеры), химической структуры

макромолекул и особенностей распределения по составу и по молекулярной массе<sup>4</sup>.

Непрерывно увеличивающийся объем работ, посвященных различным аспектам совместной полимеризации (в настоящее время библиографический список работ превышает 100 000) ставит исследователей перед необходимостью создания обобщенной классификационной схемы процесса. Наличие такой схемы должно способствовать более строгому и обоснованному подходу к выбору реальной детализированной модели сополимеризации, а также методики и аппарата исследования. Применение такой схемы весьма желательно и при систематизации и обобщении существующих данных по сополимеризации. Основные требования при создании подобной схемы можно сформулировать следующим образом: во-первых, она должна исходить из наиболее общей модели сополимеризации; во-вторых, критерии оценки должны учитывать основные специфические особенности процесса; в-третьих, применение ее должно способствовать разработке конкретной программы эксперимента.

В данном обзоре рассмотрены лишь вопросы, касающиеся бинарной статистической сополимеризации. Авторы не ставили перед собой цель дать сколько-нибудь исчерпывающий обзор литературы (наличие систематизированных обзоров по различным разделам сополимеризации<sup>1, 4-9</sup> является одной из причин этого) и ограничились рассмотрением работ, в которых проводился анализ сополимеризации без априорного постулирования приложимости схемы Майо — Льюиса. Следует особо отметить, что для вынесения окончательных суждений об особенностях процесса сополимеризации наиболее доступная и употребительная методика обработки экспериментальных данных с использованием в качестве «ключевого» параметра среднего состава сополимерного инкремента оказывается недостаточно чувствительной и надежной. В то же время анализ полных кривых распределения по составу позволяет с гораздо большей степенью надежности судить о характерных особенностях процесса, прежде всего при отнесении конкретной сополимеризации к разряду классических или «особых» систем<sup>4, 10</sup>.

В серии работ авторов критически проанализированы современные проблемы статистической теории сополимеризации. Рассмотрев в основном «аномалии» бинарной сополимеризации, мы показали, что классическая теория Майо — Льюиса и следующие из нее широко распространенные схемы, например, схема Алфрея — Прайса, являются скорее исключением из правила, нежели правилом. Данный обзор, третий и завершающий, представляет собой попытку классификации процессов бинарной сополимеризации по топологическим признакам, с вытекающими отсюда принципами кинетического и статистического анализов. Разумеется, мы далеки от мнения, что эта классификация окончательна, однако надеемся, что она поможет исследователям, работающим в области сополимеризации, выработать схемы анализа, более гибкие и реалистические, нежели упомянутые «классические» схемы.

## II. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ КЛАССИФИКАЦИИ БИНАРНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Выделение статистической теории сополимеризации в самостоятельный раздел физической химии полимеров оправдано по трем причинам.

1) В процессе синтеза сополимеров образуются макромолекулы с заранее определенной конфигурацией; в общем случае состав макромо-

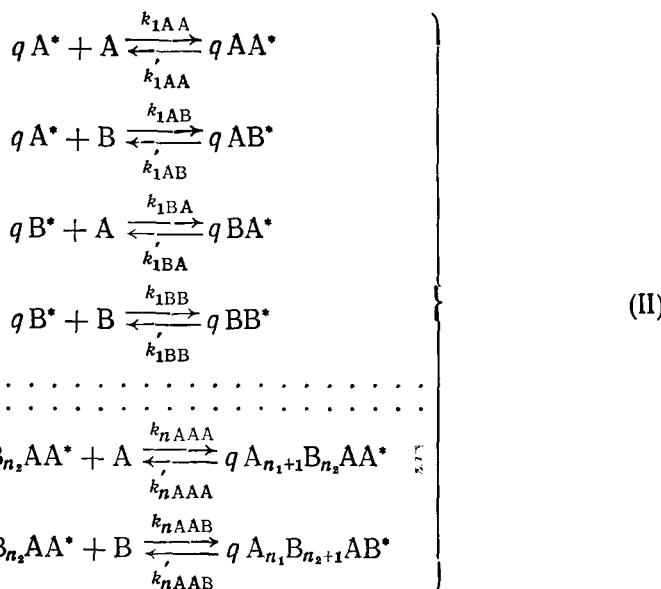
лекул зависит не только от состава исходной мономерной смеси, но и от степени конверсии  $\Psi$  и от характера реакционной среды<sup>11</sup>.

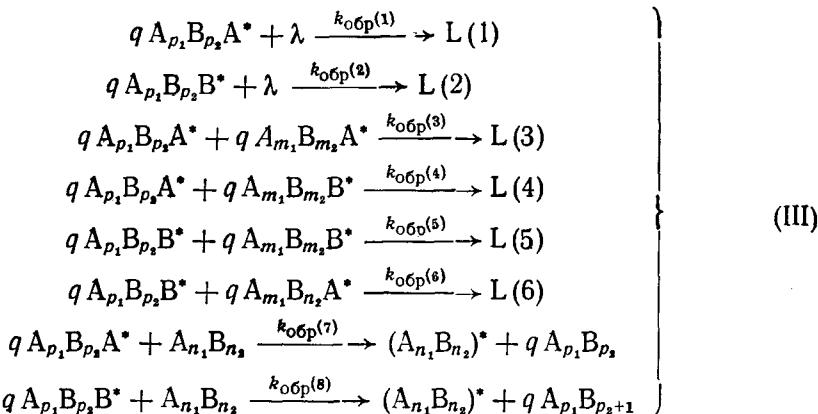
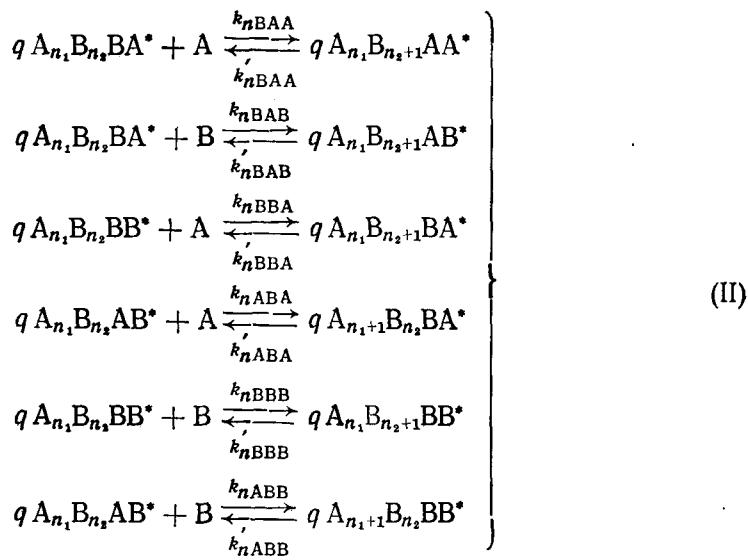
2) Основные закономерности синтеза сополимеров не могут быть описаны в рамках общих закономерностей гомополимеризационных процессов<sup>1, 12-14</sup>.

3) Свойства сополимеров и композиций на их основе в большинстве случаев сложным образом связаны с характеристиками ансамбля макромолекул (в частности, с составом<sup>15</sup> и с функциями распределения по составу<sup>7, 16</sup>), и для получения даже оценочных значений соответствующих параметров необходимо, как минимум, знание механизма совместной полимеризации.

Уже из сказанного ясно, что и сам аппарат исследования сополимерных систем должен быть в значительной степени специализированным и существенно отличаться от аппарата исследования гомополимеров. Поскольку наиболее существенные отличия сополимеров от гомополимеров связаны с присутствием в макромолекулах фрагментов второго мономера (от природы компонентов и их соотношения зависят и другие, более сложные характеристики ансамбля макромолекул сополимера, такие как молекулярный полиморфизм, характер селективных взаимодействий на внутри- и межмакромолекулярных уровнях и др.), то именно состав, функции распределения по составу, стереохимическая конфигурация макромолекул выбраны нами в качестве основных критериальных параметров при развитии общей классификационной схемы анализа процесса бинарной статистической сополимеризации.

Рассмотрим, например, общую схему получения макромолекул статистических сополимеров, включающей, как обычно, три стадии — инициирования (I), роста (II) и обрыва кинетических цепей (III):





Здесь  $q^*$  — активный центр полимеризации, природа которого нас в дальнейшем будет интересовать в минимальной степени, т. е. он может быть анионом, катионом, радикалом, бирадикалом и др.;  $L(3)$ ,  $L(4)$ ,  $L(5)$ ,  $L(6)$  — неактивные макромолекулы, причем реакции с константами скорости  $k_{обр}$  (3),  $k_{обр}$  (4),  $k_{обр}$  (5) и  $k_{обр}$  (6) имеют место для тех систем, где процесс совместной полимеризации протекает по радикальному механизму;  $\lambda$  — «обрыватель» кинетических цепей. Остальные обозначения очевидны и не требуют дополнительных пояснений. При описании процесса обрыва кинетических цепей с константами  $k_{обр}$  (3),  $k_{обр}$  (4),  $k_{обр}$  (5),  $k_{обр}$  (6) в целях единства описания мы сознательно не конкретизировали соответствующие реакции (рекомбинация или диспропорционирование), поскольку это не существенно для дальнейшего изложения материала.

При такой записи схемы сополимеризации (I) — (II) — (III) в принципе учитывается: 1) наличие обратимых процессов<sup>17</sup>; 2) влияние характера предконцевых звеньев на константы скорости роста<sup>18</sup> (без особых затруднений схема может быть усложнена с учетом влияния на кинетические константы характера четырех- и пятичленных последовательностей мономерных фрагментов<sup>19, 20</sup>); 3) реакции передачи цепи с константами  $k_{обр}$  (7) и  $k_{обр}$  (8), а также не исключается возможное

влияние степени полимеризации и состава макрорадикалов (или макрополимеров) на константы скорости отдельных реакций стадии (II). Понятно, что закономерности синтеза по схеме (I) — (II) — (III) в существенной мере зависят от ряда других факторов, таких как активные параметры реакционной среды  $R$ , температура синтеза  $T$ , и от целого ряда других параметров (обозначим их  $P_r$ ). Уже из схемы (I) — (II) — (III) видно, что в процессе синтеза ансамбля макромолекул сополимера в общем случае меняются: состав макромолекул  $\alpha_A$ ; конфигурация макромолекул, характеризуемая параметром состава  $\gamma_{AB}$ ; средняя степень полимеризации. Следует отметить, что молекулярная масса и характер молекулярно-массового распределения<sup>21, 22</sup> не являются специфическими, критериальными параметрами бинарной статистической сополимеризации (естественно, выбор параметров основан на акцентировании различий между со- и гомополимеризацией), и поэтому в дальнейшем этими параметрами мы будем оперировать лишь при необходимости.

Таким образом, в качестве основных (критериальных) параметров бинарной статистической сополимеризации принимаются: «мгновенные» значения  $\alpha_A$ ,  $\gamma_{AB}$ ,  $w_{\alpha_A}$ , кривые распределения по составу  $w_{\alpha_A}$  и по структуре (конфигурации)  $w_{\gamma_{AB}}$  ансамбля макромолекул сополимера для конечных  $\psi$ . Понятно, что  $\alpha_A$ ,  $\gamma_{AB}$ ,  $w_{\alpha_A}$ ,  $w_{\gamma_{AB}}$  являются статистическими характеристиками и зависят от многих «мгновенных» параметров системы. В частности, для процессов сополимеризации, подчиняющихся схеме (I) — (II) — (III),

$$\begin{aligned} \alpha_A = F_1(\beta_A^0, R_t, P_r, T, k_{1AA}, k_{1AA}', k_{1AB}, k_{1AB}', k_{1BA}, k_{1BA}', k_{1BB}, k_{1BB}' \dots \\ \dots k_{nAAA}, k_{nAAA}', k_{nBAA}, k_{nBAA}', k_{nAAB}, k_{nAAB}', k_{nBAB}, k_{nBAB}', k_{nBBA}, \\ k_{nBBA}', k_{nABA}, k_{nABA}', k_{nBBB}, k_{nBBB}', k_{nABB}, k_{nABB}' \dots) \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $\beta_A^0$  — весовое содержание компонента А в исходной мономерной смеси и, если выражение в круглых скобках обозначить  $M_{P,i,m}$ , то

$$\gamma_{AB} = F_2(M_{P,i,m}), \quad (2)$$

$$w_{\alpha_A} = F_3\{M_{P,i,m}, \psi, k_{\text{обр}}(7), k_{\text{обр}}(8)\}, \quad (3)$$

$$w_{\gamma_{AB}} = F_4\{M_{P,i,m}, \psi, k_{\text{обр}}(7), k_{\text{обр}}(8)\}, \quad (4)$$

$$w_{\alpha_A, \gamma_{AB}} = F_5\{M_{P,i,m}, \psi, k_{\text{обр}}(7), k_{\text{обр}}(8)\}. \quad (5)$$

Выражения (3) — (5) записаны для систем, в которых имеют место реакции межцепного обмена<sup>22</sup> или передачи кинетической цепи на макромолекулы, в частности, с разрывом макромолекул<sup>23</sup>. Необходимо отметить, что функции  $F_3$ ,  $F_4$ , а тем более  $F_5$  содержат несравненно более емкую информацию о процессе сополимеризации по сравнению с  $F_1$  и  $F_2$ , поскольку  $F_3$ ,  $F_4$ ,  $F_5$  учитывают влияние выделяющегося в процессе реакции полимера (формально это учтено введением  $\Psi$ ). Получение в явном виде  $F_1$ ,  $F_2$ , а тем более  $F_3$ ,  $F_4$ ,  $F_5$  сопряжено с преодолением больших технических трудностей даже в случае простейших моделей сополимеризации, а по мере усложнения процесса трудности получения этих функциональных зависимостей типа (1) — (5) существенно возрастают. Несомненно, что получение  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$  и  $F_5$  в аналитическом виде в принципе возможно далеко не для всех моделей сополимеризации.

Поэтому более перспективным представляется другой путь анализа процесса сополимеризации (не связанный с получением  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_4$ ,  $F_5$  в явном виде), когда осуществляется сопоставительный анализ экспериментальных зависимостей типа  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$ ,  $\gamma_{AB} = f_1(\beta_A^0)$  с соответствующими характеристиками «бланковой» (классической) системы<sup>4</sup>. Ко-

нечно, анализ сополимеризации на уровне кривых распределения по составу для различных  $\beta_A^0$  и  $\psi$  трудоемок и сложен, зато надежность такого анализа несравненно выше по сравнению с анализом диаграмм состава или химической структуры макромолекул для  $\psi \rightarrow 0$ <sup>4, 24-26</sup>, что окупает все трудности в проведении соответствующих экспериментов. В любом случае (как при обработке данных о распределении по составу, так и при анализе средних составов для различных полимеризационных инкрементов<sup>22</sup>) необходимость сопоставления экспериментальных результатов с данными для «бланковой» (классической) системы сразу же выдвигает очевидное требование — неотъемлемой частью анализа должно быть всестороннее изучение различных закономерностей сополимеризации классических систем.

### III. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ БИНАРНОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

При анализе экспериментальных данных по сополимеризации представляется целесообразным выделить четыре типа систем<sup>4, 8</sup>: классические; классические при выполнении определенных граничных условий; «особые» — первого и второго родов.

#### 1. Классические системы

Предполагая выполнимость условия квазистационарности, Майо и Льюис<sup>27</sup> и несколько позднее Уолл<sup>28</sup> вывели соотношение, связывающее состав исходной мономерной смеси с составом образующихся макромолекул при помощи двух констант сополимеризации

$$r_A = k_{AA}/k_{AB} \text{ и } r_B = k_{BB}/k_{BA};$$

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{m_A}{m_B} \cdot \frac{r_A m_A + m_B}{r_B m_B + m_A}, \quad (6)$$

где  $M_A$ ,  $M_B$  и  $m_A$ ,  $m_B$  — молярные концентрации мономеров А и В в макромолекулах сополимера и в исходной мономерной смеси соответственно. Напомним, что сами Майо и Льюис вполне корректно называли  $r_A$  и  $r_B$  отношениями активностей, а «константами» сополимеризации их стали называть позже. Однако эта, казалось бы, чисто терминологическая тонкость внесла в дальнейшем серьезную путаницу как в кинетическую, так и статистическую теорию сополимеризации, не говоря, уже о таких приложениях, как получение сополимеров «с заранее заданными свойствами». В 1944 г. соотношение (6) было получено Голдфингером и Коном<sup>29</sup> без постулирования условия квазистационарности. При переходе к массовым концентрациям уравнение Майо — Льюиса (6) принимает вид:

$$\frac{g\alpha_A (1 - \beta_A^2)}{(1 - \alpha_A) \beta_A^2} r_B - r_A = \frac{1 - \beta_A}{\beta_A} \left( g - \frac{\alpha_A}{1 - \alpha_A} \right), \quad (7)$$

где  $\alpha_A = 1 - \alpha_B$ ;  $\beta_A = 1 - \beta_B$ , а  $g$  — отношение молекулярных масс компонентов А и В. Необходимо прежде всего отметить, что соотношения (6), (7) справедливы далеко не для всех моделей сополимеризации<sup>4, 8</sup>, и для протекания процесса в рамках классических закономерностей ( $r_A = \text{const}$ ,  $r_B = \text{const}$ ) необходимо выполнение ряда специальных условий. Сформулируем их, поскольку это существенно:

1) реакции роста должны быть полностью необратимы, т. е.

$$k'_{AA} = k'_{AB} = k'_{BB} = k'_{BA} \dots = k'_{nAAA} = k'_{nBAA} = \\ = k'_{nAAB} = k'_{nBAB} = k'_{nABA} = k'_{nBBB} = k'_{nABB} = 0;$$

2) мономеры А и В способны полимеризоваться лишь по одному механизму, т. е. имеет место одноцентровый процесс совместной полимеризации;

3) константы скорости роста не зависят от состава исходной мономерной смеси, т. е.

$$k_{nAA} \neq f(\beta_A^0), \quad k_{nBB} \neq f(\beta_A^0); \quad k_{nAB} \neq f(\beta_A^0);$$

$$k_{nBA} \neq f(\beta_A^0);$$

4) процесс сополимеризации гомофазен для всех  $\beta_A^0$  и  $\psi$ ;

5) константа скорости роста не зависит от степени полимеризации, т. е.

$$k_{1AA} = k_{2AA} = \dots k_{nAA}; \quad k_{1BB} = k_{2BB} = \dots k_{nBB};$$

$$k_{1AB} = k_{2AB} = \dots k_{nAB}; \quad k_{1BA} = k_{2BA} = \dots k_{nBA};$$

6) константы скорости роста не зависят от состава макрорадикала (макроиона), в частности, константы скорости роста не зависят от характера предконцевого, предпредконцевого и более далеких звеньев, т. е.

$$k_{nBAA} = k_{nAAA}; \quad k_{nBAB} = k_{nAAB};$$

$$k_{nABB} = k_{nBBB}; \quad k_{nBBA} = k_{nABA};$$

7) выделяющийся полимер не оказывает влияния на параметры взаимодействия макрорадикалов (макроионов) с мономерами А и В, т. е.

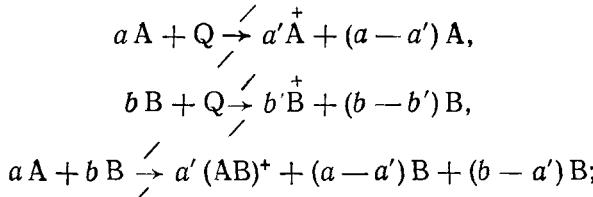
$$k_{nAA} \neq f(\psi); \quad k_{nAB} \neq f(\psi); \quad k_{nBA} \neq f(\psi); \quad k_{nBB} \neq f(\psi);$$

8) в процессе синтеза не имеют места реакции передачи кинетической цепи на макромолекулы, т. е.

$$k_{\text{обр}}(7) = k_{\text{обр}}(8) = 0;$$

9) времена жизни отдельных макрорадикалов много меньше времени образования полимеризационного инкремента<sup>20</sup>, т. е. в системе отсутствуют долгоживущие активные центры, а, следовательно, исключены реакции бимолекулярного обрыва с константами  $k_{\text{обр}}(3)$ ,  $k_{\text{обр}}(4)$ ,  $k_{\text{обр}}(5)$  и  $k_{\text{обр}}(6)$  (см. схему (I)–(II)–(III)) для случая  $p_1/p_2 \neq m_1/m_2$ ;

10) в системе отсутствуют активные ингредиенты (в простейшем случае, комплексообразующие добавки), связывающие часть мономера А (или В). Схематически это условие выглядит так:



предполагается, что относительные активности А, В и  $A^+$ ,  $B^+$ ,  $(AB)^+$  в реакциях сополимеризации существенно различаются между собой;

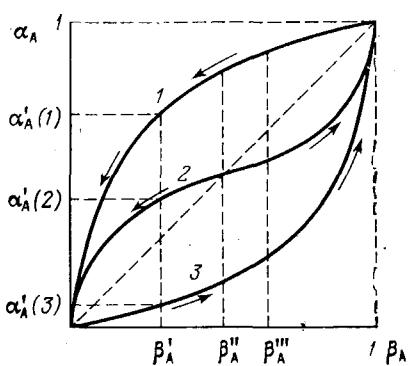


Рис. 1

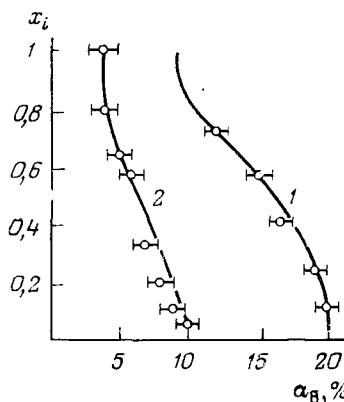


Рис. 2

Рис. 1. Схематические диаграммы составов для систем без точки азеотропа (1, 3) и с точкой азеотропа (2); 1 —  $r_A(1) > 1$ ;  $r_B(1) < 1$ ; 2 —  $r_A(2) < 1$ ,  $r_B(2) < 1$  или менее вероятный вариант синтеза  $r_A(2) > 1$ ,  $r_B(2) > 1$ ; 3 —  $r_A(3) < 1$ ,  $r_B(3) > 1$

Рис. 2. Теоретические и экспериментальные ИКРС для системы винилацетат (A) — винилкапролактам (B); теоретические ИКРС показаны сплошной линией. 1 —  $\beta_A^0 = 0,16$ ; 2 —  $\beta_B^0 = 0,05$ ;  $x_i$  — интегральная массовая доля  $i$ -той фракции

11) предполагается, что в процессе сополимеризации образуются достаточно высокомолекулярные продукты, во всяком случае степень полимеризации такова, что влиянием концевых звеньев можно пренебречь;

12) вокруг макрорадикалов (макроионов) не образуется микросубстрата состава  $\beta_A'$ , отличного от макроскопического значения  $\beta_A$ . Другими словами, в системе отсутствуют селективные взаимодействия макрорадикал — мономер А (или В), обусловливающие появление микрогетерофазности<sup>30—33</sup>.

При одновременном выполнении всех двенадцати необходимых условий процесс сополимеризации сильно упрощается, и вся основная информация о системе может быть получена с использованием лишь двух параметров —  $r_A = \text{const}$  и  $r_B = \text{const}$ . В соответствии с целью этого обзора уместно перечислить теперь определяющие признаки классической сополимеризации, позволяющие отличить классический процесс от особыго.

1. Для получения в явном виде зависимостей (1) — (5) в принципе достаточно оперировать двумя параметрами процесса —  $r_A = \text{const}$  и  $r_B = \text{const}$ .

2. Существует однозначная связь между  $\alpha_A$  и  $\beta_A$  для любых  $\beta_A^0$  и  $\psi$ . В аналитическом виде зависимость  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$  описывается соотношениями Майо — Льюиса (6) или (7). На рис. 1 схематически показана зависимость  $\alpha_A$  от  $\beta_A$  для систем с точкой азеотропа и без нее. Для классических систем каждому значению  $\beta_A$  соответствует лишь одно, строго определенное значение  $\alpha_A$ , т. е. для кривой 1 рис. 1  $\beta_A' \leftrightarrow \alpha_A'$  (1);  $\beta_A'' \leftrightarrow \alpha_A''$  (1);  $\beta_A''' \leftrightarrow \alpha_A'''$  (1), для кривой 2 —  $\beta_A' \leftrightarrow \alpha_A'$  (2);  $\beta_A'' \leftrightarrow \alpha_A''$  (2);  $\beta_A''' \leftrightarrow \alpha_A'''$  (2) и для кривой 3  $\beta_A' \leftrightarrow \alpha_A'$  (3);  $\beta_A'' \leftrightarrow \alpha_A''$  (3);  $\beta_A''' \leftrightarrow \alpha_A'''$  (3).

3. Для каждой точки на диаграмме составов можно предсказать направление развития процесса, т. е. увеличение или уменьшение  $\alpha_A$  при

увеличении  $\phi$ . Так, для процесса, описываемого кривой 1 рис. 1, значение  $\alpha_A$  уменьшается, а для процесса, описываемого кривой 3, — увеличивается с ростом  $\phi$ . Отмеченные закономерности справедливы для любых фиксированных  $\beta_A^0 = \text{const}$ . Что же касается систем с точкой азеотропа (кривая 2), то здесь необходимо выделить три области: первая — уменьшение  $\alpha_A$  при  $\beta_A < \beta_A''$ , вторая — увеличение  $\alpha_A$  при  $\beta_A > \beta_A''$  и третья —  $\alpha_A = \alpha_A''(2) \neq f(\phi)$  при  $\beta_A = \beta_A''$ ; во всех случаях анализ проводится в предположении непрерывного увеличения  $\phi$ . Для полноты анализа отметим и частный случай  $r_A = r_B = 0$ <sup>12, 34</sup>. Естественно, что для таких систем состав образующихся макромолекул одинаков для всех  $\beta_A^0$  и  $\phi$ , а поэтому ни о каком направлении развития процесса здесь говорить не приходится, и по существу для любых  $\beta_A^0$  и  $\phi$  мы имеем дело с гомополимером  $(AB)_n$ .

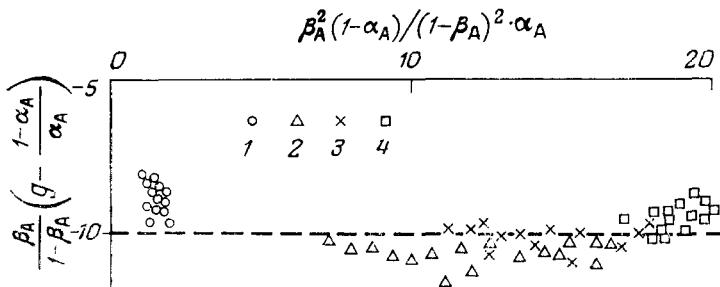


Рис. 3. Зависимость  $[\beta_A/(1-\beta_A)][g - (1-\alpha_A)/\alpha_A]$  от  $\beta_A^2(1-\alpha_A)/(\alpha_A(1-\beta_A)^2)$  для системы акриламид — фумарат натрия с добавкой 10% NaCl<sup>12</sup>; значения  $\beta_B^0$  равны: 1 — 0,1; 2 — 0,4; 3 — 0,5; 4 — 0,67

4. Можно показать (наиболее просто это достигается с использованием модельной диаграммы составов), что для классических систем любая обработка данных по зависимости  $\alpha_A = f(\beta_A)$  приводит к одним и тем же значениям  $r_A$  и  $r_B$ <sup>35, 36</sup>.

5. Относительные ошибки при определении  $r_A$  и  $r_B$  (т. е.  $\Delta r_A/r_A$  и  $\Delta r_B/r_B$ ) являются объективными характеристиками процесса сополимеризации, и величина их зависит главным образом от техники эксперимента; в меньшей степени сказываются сам метод определения и абсолютные значения  $r_A$  и  $r_B$ <sup>10, 26</sup>.

6. Для классических систем, оперируя двумя константами сополимеризации  $r_A$  и  $r_B$  для любых  $\beta_A^0$  и  $\phi$ , можно построить теоретические интегральные кривые распределения по составу (ИКРС) как по методу Скейста<sup>37</sup>, так и с использованием аналитических выражений для  $(1-\phi)$  по методу Мейера и Ловри<sup>38</sup> (для молярных ИКРС) или по его аналогу для получения массовых функций распределения по составу<sup>39</sup>. Для иллюстрации на рис. 2 приведены расчетные и экспериментальные ИКРС для одной из систем<sup>40</sup>. Следует отметить одно характерное свойство классических ИКРС — для каждой отдельной точки для фиксированных  $\alpha_A^0$  можно определить значение  $\beta_A^0$  и  $\phi^0$  в том случае, если известно суммарное  $\phi$  для ИКРС.

7. Для классических систем задача (6) обратима, т. е. используя ИКРС, можно соответствующей обработкой данных (например, в координатах<sup>41</sup>

$$\frac{\beta_A}{1-\beta_A} \left( g - \frac{1-\alpha_A}{\alpha_A} \right) - \frac{\beta_A^2(1-\alpha_A)}{\alpha_A(1-\beta_A)^2},$$

где  $g$  — отношение молекулярных масс компонентов А и В) определить величины  $r_A$  и  $r_B$ . Интересно, что для перехода от ИКРС к  $r_A$  и  $r_B$  в принципе достаточно лишь одной кривой распределения по составу. На рис. 3 приведен пример определения  $r_A$  и  $r_B$  по ИКРС для системы акриламид — фумарат натрия с добавкой NaCl; по данным рис. 3,  $r_A=10$  и  $r_B=0$ .

8. Между всеми кривыми распределения по составу внутри «семейства»<sup>43</sup> (т. е. для набора ИКРС, где  $r_A=\text{const}$  и  $r_B=\text{const}$ ) существует однозначная связь, что позволяет применять принцип экстраполяции и суперпозиции при анализе совокупности ИКРС для различных  $\beta_A^0$  и  $\psi$ .

Остановимся на этом более подробно, так как отмеченные принципы экстраполяции и суперпозиции являются общими для классических систем, и нарушение их может служить прямым показателем появления «особых» закономерностей в системе. Допустим, имеется система без точки азеотропа (кривая 2, рис. 4); в этом случае происходит уменьшение содержания второго компонента по мере увеличения  $\psi$ . Соответственно процесс сополимеризации может быть статистически охарактеризован семейством монотонно изменяющихся функций распределения по составу. Принцип взаимосвязанности кривых распределения по составу впервые четко сформулирован Маркертом<sup>44, 45</sup>, который проиллюстрировал такую взаимосвязь анализом дифференциальных кривых распределения по составу (ДКРС). Однако при сопоставительном анализе кривых распределения по составу гораздо удобнее оперировать не ДКРС, а ИКРС, и соответствующий анализ проводить с применением массовых функций распределения по составу. Очевидно, что и в случае ИКРС существует однозначная связь между отдельными кривыми одного «семейства». Основополагающей предпосылкой для существования такой зависимости является то, что для различных составов исходной мономерной смеси на разных стадиях сополимеризации могут получаться фракции одного и того же состава.

Взаимосвязь отдельных ИКРС одного «семейства» наиболее просто проиллюстрировать на примере зависимостей  $(1-\psi)$  от  $\beta_A$ . В работе<sup>39</sup> получены массовые аналитические функции, связывающие  $(1-\psi)$  со значениями  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $g$  и  $\beta_A$ . На рис. 5 приведены расчетные зависимости<sup>43</sup>  $(1-\psi)$  от  $\beta_A$  для двух моделей сополимеризации, диаграммы составов которых представлены на рис. 4. Уже из простого сопоставления кривых рис. 5 видно, что между отдельными кривыми существует простая связь. Нетрудно установить в явном виде и характер зависимостей между отдельными кривыми рис. 5а, б<sup>43</sup>. Так, кривые 2—6 рис. 5б описывают как бы часть процесса сополимеризации, отображенного кривой 1; аналогично кривые 3—6 являются как бы частью кривой 2 и т. д. Кривая 2, например, описывает тот же самый процесс, что и кривая 1 после достижения определенной степени конверсии  $\psi_c=0,27$ ; аналогично кривые 3—6 являются частью кривой 1 после достижения значений  $\psi_a$ , соответственно равных 0,44; 0,58; 0,73; 0,76. Таким образом, после достижения  $\psi_a$  кривые одного «семейства» различаются лишь масштабным фактором, которым в данном случае является  $\psi$ . Правомерность такого сопоставления ИКРС одного семейства подтверждается хорошим соответствием отдельных расчетных точек и кривых, подсчитанных непосредственно с использованием аналитического выражения для  $1-\psi$ <sup>39</sup>.

Понятно, что наличие корреляций между отдельными кривыми зависимости  $(1-\psi)$  от  $\beta_A$  с неизбежностью означает существование однозначной связи и между ИКРС. Иллюстрацией сказанному может служить рис. 6. Отдельные точки на рисунке получены с использованием

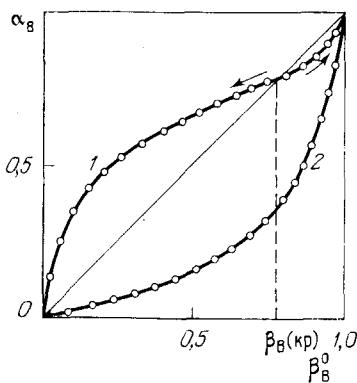


Рис. 4

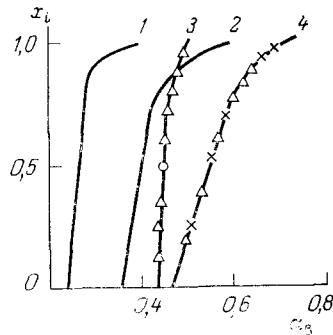


Рис. 6

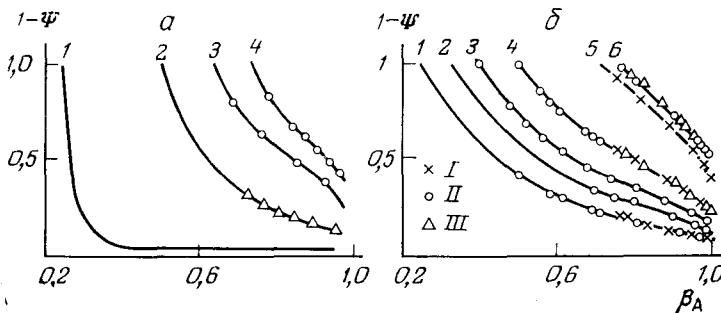


Рис. 5

Рис. 4. Диаграммы составов для моделей сополимеризации: 1 —  $r_A=0,1$ ;  $r_B=0,7$ ;  $g=0,8$ ; 2 —  $r_A=7,0$ ;  $r_B=0,09$ ;  $g=1,63$ <sup>43</sup>

Рис. 5. Зависимости  $(1-\psi)$  от  $\beta_A$  для бланковых систем<sup>43</sup>; а —  $r_A=0,1$ ;  $r_B=0,7$ ;  $g=0,8$ <sup>46</sup> для  $\beta_A^0$ , равного 0,25 (1); 0,5 (2); 0,65 (3) и 0,75 (4); б —  $r_A=7,0$ ;  $r_B=0,09$ ;  $g=1,63$  для  $\beta_A^0$ , равного 0,75 (1); 0,68 (2); 0,6 (3); 0,5 (4); 0,27 (5); 0,25 (6). Точки, обозначенные I, II и III, получены с использованием различных расчетных формул

Рис. 6. ИКРС для системы  $r_A=0,1$ ;  $r_B=0,7$ ;  $g=0,8$ <sup>41</sup>; значения  $\beta_A^0$  равны: 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 0,67; 4 — 0,75. Сплошные кривые построены по методу Скейста, отдельные точки получены с использованием экстраполяционных и суперпозиционных соотношений между ИКРС<sup>42</sup>

экстраполяционного и суперпозиционного принципов сопоставления ИКРС<sup>43</sup>. Видно, что соответствие ИКРС, полученных по методу Скейста и с использованием экстраполяционных и суперпозиционных соотношений<sup>43</sup>, вполне удовлетворительное. Это обстоятельство (демонстрирующее особое преимущество применения суперпозиционного принципа) может быть использовано для быстрого построения ИКРС в случае классических систем. Изложенные принципы весьма важны также и при проведении сравнительного анализа набора экспериментальных ИКРС, для которого может не существовать простой корреляции между отдельными ИКРС, что может послужить указанием на «особый» характер процесса.

9. Для классических систем химическая структура макромолекул (ее можно считать известной, если известны вероятности осуществления различных последовательностей из мономерных фрагментов А и В<sup>47-49</sup>) однозначно определяется величинами  $r_A$  и  $r_B$ .

10. Зная химическую структуру для различных  $\beta_A^0$ , для классических систем можно вычислить  $r_A$  и  $r_B$ .

11. Несомненно существование однозначной связи между ИКРС и стереохимической конфигурацией макромолекул сополимеров.

12. Для классических систем существует однозначная связь между ИКРС, химической структурой ансамбля макромолекул и количественными параметрами неоднородности по составу<sup>50</sup>.

13. Для классических систем в точке азеотропа  $\beta_A^0 = \beta_A$  (аз.) образец должен быть монодисперсным по составу, т. е.  $\alpha_A = \beta_A$  (аз.) в области  $0 \leq \psi \leq 1$ .

Таким образом, для классических систем характерно существование однозначной связи между  $\beta_A$ ,  $\alpha_A$ , химической структурой (конфигурацией) макромолекул, ИКРС и количественными параметрами неоднородности по составу. Нарушение соответствий 1—13 уже является косвенным указанием на противозаконность описания процесса сополимеризации при помощи двух констант сополимеризации  $r_A = \text{const}$  и  $r_B = \text{const}$ .

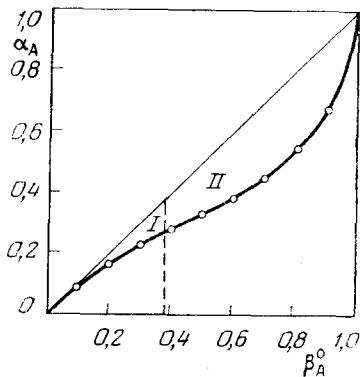


Рис. 7. Диаграмма составов для статистических сополимеров акрилонитрила с метилометакриламидом<sup>54</sup>

## 2. Системы, сводящиеся к классическим при выполнении определенных граничных условий

Для указанных систем не выполняется одно из двенадцати необходимых условий классического процесса, однако сам характер процесса остается таким, что можно ожидать выполнения всех тринадцати перечисленных признаков классического процесса для определенной области значений  $\beta_A^0$  и  $\psi$ . Рассмотрим несколько систем такого рода.

1. Выполняются все необходимые условия классического процесса, за исключением седьмого условия, причем влияние выделяющегося полимера на константы скорости роста макромолекул начинает прослеживаться лишь при достижении некоторого  $\psi_{kp}$ , зависящего от  $\beta_A^0$ . Пусть  $\beta_A^0$  (1) соответствует  $\psi_{kp}$  (1),  $\beta_A^0$  (2) —  $\psi_{kp}$  (2),  $\beta_A^0$  (3) —  $\psi_{kp}$  (3) ...  $\beta_A^0$  (p) —  $\psi_{kp}$  (p) и пусть  $\psi_{kp}$  (1) <  $\psi_{kp}$  (2) <  $\psi_{kp}$  (3) < ...  $\psi_{kp}$  (p), а величины  $\beta_A^0$  (1) —  $\beta_A^0$  (p) охватывают практически весь интервал значений  $\beta_A^0$  от 0 до 1; в этом случае для степеней конверсии  $\psi < \psi_{kp}$  (1) система может рассматриваться как классическая.

2. Выполняются все необходимые условия классического процесса за исключением десятого условия. Однако концентрация активных ингредиентов такова, что весь мономер А (или В) переводится в  $A^+$  или  $B^+$ , т. е.  $mA + Q \rightarrow mA^+$  (или  $mB + Q \rightarrow mB^+$ ). В этом случае реакция сополимеризации проходит между В и  $A^+$  (или А и  $B^+$ ), и можно ожидать изменения значений констант сополимеризации  $r_A \rightarrow r_A^+$  или  $r_B \rightarrow r_B^+$ ; однако эти изменения не сопровождаются невыполнением хотя бы одного из тринадцати признаков классического процесса.

3. Фазовое расслоение в системе наступает лишь для определенных значений  $\beta_A \geq \beta_A(\text{кр})$ . Такого рода осложнения в процессе совместной полимеризации наиболее хорошо прослеживаются при сополимеризации акриламида с гидрофильными неноногенными мономерами (рассорвитель — вода)<sup>50-54</sup>.

На рис. 7 приведена типичная диаграмма составов для системы акрилонитрил (A) — метилолметакриламид<sup>54</sup> (B). Для диаграммы характерны две области — область I, где процесс сополимеризации гомофазен, и область II, где сополимеризация протекает в двухфазной системе. Ясно, что в области I (т. е. для  $\beta_A \leq 0,39$ ) система может проявлять все признаки, характерные для классического процесса, и для области  $0 \leq \beta_A \leq 0,39$  можно вычислить значения  $r_A$  и  $r_B$ . В то же время в области II система заведомо неклассическая, и поэтому ошибочно оперировать значениями  $r_A$  и  $r_B$ , найденными для области I; вообще для области II в этом случае можно говорить лишь о кажущихся значениях «констант» сополимеризации  $r_A^*$  и  $r_B^*$ <sup>8, 55</sup>. Следует иметь в виду, что системы, где процесс сополимеризации гомофазен лишь в определенной области значений  $\beta_A$ , на практике встречаются довольно часто<sup>1</sup>.

4. Аналогичное ограничение может наблюдаться и при наличии в системе реакций передачи цепи на макромолекулы. Если  $\psi_{\text{кр}}$  — некоторое минимальное значение  $\psi$  (для различных составов исходной мономерной смеси), начиная с которого прослеживается наличие реакций передачи кинетических цепей на макромолекулы, то в области  $0 \leq \psi \leq \psi_{\text{кр}}$  систему можно рассматривать как классическую. Однако распространение найденных закономерностей (например, использование значений  $r_A$  и  $r_B$ , найденных для области  $0 \leq \psi < \psi_{\text{кр}}$ ), на область  $\psi_{\text{кр}} \leq \psi \leq 1$  является заведомо неправомочным и может привести к серьезным ошибкам в оценке закономерностей процесса статистической сополимеризации.

### 3. Особые системы первого рода

Для таких систем не выполняются одно или несколько необходимых условий классического процесса, однако при этом для всех  $\beta_A^0$  и  $\psi$  сохраняется однозначная связь между  $\beta_A$  и  $\alpha_A$ . Характер зависимости  $\alpha_A = f(\beta_A)$  более сложен по сравнению с уравнением Майо — Льюиса; во всяком случае, эта зависимость не может быть описана с использованием лишь двух констант сополимеризации. В большинстве случаев для особых систем первого рода можно построить расчетные кривые распределения по составу (а, следовательно, можно подсчитать и количественные параметры неоднородности по составу) и найти аналитические выражения для функций, характеризующих структуру макромолекул, однако эти зависимости гораздо сложнее по сравнению с соответствующими соотношениями для классических систем. Естественно, что не все из тринадцати перечисленных признаков статистической сополимеризации выполняются для особых систем первого рода. Но несомненно, что исследование зависимостей  $\alpha_A = f(\beta_A)$  может служить лишь первым приближением при анализе особенностей процесса для особых систем первого рода; для более точной оценки процесса необходимо соопоставление теоретических и экспериментальных ИКРС, а также анализ химической структуры макромолекул сополимеров.

1). Для системы характерно выполнение всех необходимых условий классической сополимеризации за исключением шестого условия, т. е. реакционная способность макрорадикала зависит от характера предконцевого и более далеких звеньев<sup>1, 18-20, 56, 57</sup>. Авторы работ<sup>1, 18-20, 56, 57</sup> отклонение зависимостей  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$  от классических соотношений (6)

или (7) объясняют тем, что  $r_A$  и  $r_B$  неполностью отражают специфику взаимодействий в системе макрорадикал (макроион) — мономер. При учете влияния предконцевых звеньев вместо уравнения Майо — Льюиса следует записать соотношение:

$$\frac{M_A}{M_B} = \frac{1 + (r'_A m_A/m_B) (r_A m_B/m_A + 1)/(r'_A m_A/m_B + 1)}{1 + (r'_B m_B/m_A) [(r_B + m_A/m_B)/(r'_B + m_A/m_B)]}, \quad (8)$$

где

$$r_A = k_{AAA}/k_{AAB}; \quad r'_A = k_{BAA}/k_{BAB};$$

$$r_B = k_{BBB}/k_{BBB}; \quad r'_B = k_{ABB}/k_{ABA}.$$

В случае предпредконцевой модели соотношение (8) еще более усложняется, и зависимость  $\alpha_A$  от  $\beta_A^0$  описывается при введении следующих восьми констант сополимеризации:

$$r_A = k_{AAAA}/k_{AAAB}; \quad r_B = k_{BBBB}/k_{BBBA};$$

$$r'_A = k_{BAAA}/k_{BAAB}; \quad r'_B = k_{ABBB}/k_{ABBA};$$

$$r''_A = k_{ABAA}/k_{ABAB}; \quad r''_B = k_{BABB}/k_{BABA};$$

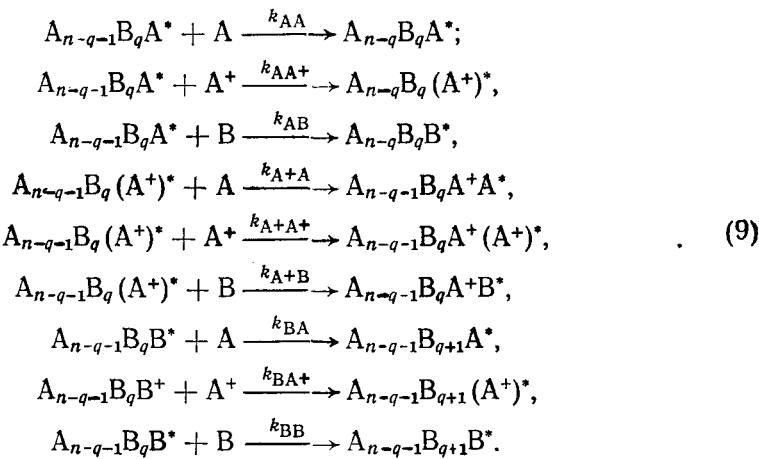
$$r'''_A = k_{BBA}/k_{BBA}; \quad r'''_B = k_{LAABB}/k_{AAABL}.$$

В работе<sup>20</sup> получены аналитические выражения для зависимости  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$  при учете и более далеких взаимодействий (через четырех- и пятычленные последовательности мономерных фрагментов). Так, для системы стирол — малеиновый ангидрид, согласно Барбу<sup>58</sup>,  $r_A = 0,0084$ ,  $r'_A = 0,01$ ,  $r''_A = 0,0275$  и  $r'''_A = 0,063$ ; такая совокупность констант удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$ . Отметим, что совокупность констант типа  $r_A$ ,  $r'_A$ ,  $r''_A$ ,  $r'''_A$ ,  $r_B$ ,  $r'_B$ ,  $r''_B$  и  $r'''_B$  можно уподобить вариационным параметрам, которые устанавливают соответствие между экспериментальными точками на диаграмме составов. Уместно отметить, что оперирование большим набором таких констант позволит в принципе удовлетворительно описать очень сложные зависимости  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$ , однако отсутствие разумных корреляций между значениями  $r_A$ ,  $r'_A$ ,  $r''_A$ ,  $r'''_A$  и  $r_B$ ,  $r'_B$ ,  $r''_B$ ,  $r'''_B$  будет являться указанием на неточность и условность такого подхода. Нам представляется, что область приложимости предконцевой модели должна быть четко ограничена — не следует злоупотреблять этой моделью, когда возникают трудности при объяснении резких различий в значениях  $r_A$  и  $r'_A$ ,  $r_B$  и  $r'_B$ .

Необходимо остановиться еще на одном вопросе. Как показано в работе<sup>59</sup>, анализ ИКРС и дисперсии распределения по составу по сравнению с анализом функции  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$  позволяет с гораздо большей достоверностью судить о том, какая из моделей (классическая или предконцевая) имеет место в каждом конкретном случае сополимеризации.

2). Системы, где выполняются все необходимые условия классической сополимеризации за исключением десятого условия, однако реакционные способности активированного  $\overset{\ddagger}{A}$  (или  $\overset{\ddagger}{B}$ ) и неактивированного  $A$  (или  $B$ ) мономеров различаются между собой не настолько, чтобы вызвать появление неоднозначности в зависимости  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$ . Не нарушая общности изложения, примем, что активированным мономером (в простейшем случае закомплексованным мономером) является мономер  $A$ . Для такой системы процесс сополимеризации может быть опи-

сан схемой Алфрея — Голдфингера<sup>60</sup> для трехкомпонентной смеси мономеров:



Уравнение состава принимает вид:

$$\begin{aligned}
 dM_A : dM_B : dM_{A^+} = M_A' \left[ \frac{M_A'}{r_{A^+}r_{BA}} + \frac{M_B}{r_{BA}r_{A^+}} + \frac{M_A - M_A'}{r_{A^+}r_{A^+}r_B} \right] \times \\
 \times \left[ M_A' + \frac{M_B}{r_{AB}} + \frac{M_A - M_A'}{r_{AA^+}} \right] : M_B \left[ \frac{M_A}{r_{AB}r_{A^+}r_A} + \frac{M_B}{r_{AB}r_{BA^+}} + \right. \\
 \left. + \frac{M_A - M_A'}{r_{A^+}r_{AA^+}} \right] \left[ M_B + \frac{M_A'}{r_{BA}} + \frac{M_A + M_A'}{r_{BA^+}} \right] : (M_A - M_A') \times \\
 \times \left[ \frac{M_A'}{r_{AA^+}r_{BA}} + \frac{M_B}{r_{BA^+}r_{AB}} + \frac{M_A - M_A'}{r_{AA^+}r_{BA^+}} \right] \times \\
 \times \left[ (M_A - M_A') + \frac{M_A'}{r_{A^+}r_A} + \frac{M_B}{r_{A^+}r_B} \right],
 \end{aligned}$$

где  $M_A'$  и  $M_A$  — соответственно молярная концентрация незакомплексованного мономера А и общая концентрация того же мономера А в системе (подразумевается, что  $M_A$  и  $M_A'$  известны);  $dM_A$ ,  $dM_B$ ,  $dM_{A^+}$  — количество молей А, В и А<sup>+</sup>, вошедших в макромолекулу сополимера.

$$\begin{aligned}
 r_{AB} &= \frac{k_{AA}}{k_{AB}}; \quad r_{AA^+} = \frac{k_{AA}}{k_{AA^+}}; \quad r_{BA} = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}; \\
 r_{BA^+} &= \frac{k_{BB}}{k_{BA^+}}; \quad r_{A^+A} = \frac{k_{A+A}}{k_{A+A}}; \quad r_{A+B} = \frac{k_{A+B}}{k_{A+B}}.
 \end{aligned}$$

Естественно, выражение (10) применимо к анализу совместной полимеризации в условиях комплексообразования в системе лишь при наличии определенных соотношений между  $M_{A^+}$  и  $M_A'$  (в частности, концентрация А<sup>+</sup> лимитируется концентрацией комплексообразующего агента в системе). Для того, чтобы определить  $r_{AB}$ ,  $r_{AA^+}$ ,  $r_{BA}$ ,  $r_{BA^+}$ ,  $r_{A+B}$ ,  $r_{A^+A}$ , необходимо проанализировать диаграммы составов в бинарных системах (AA<sup>+</sup>, AB, BA<sup>+</sup>). Провести такой анализ для системы AA<sup>+</sup> довольно трудно, однако даже без этого ясно, что процесс сополимеризации в системе с частично закомплексованным мономером не может быть опи-

сан классическим уравнением Майо — Льюиса. Поэтому получаемые обычной обработкой данных (без учета актов комплексообразования) значения  $r_A$  и  $r_B$  являются кажущимися характеристиками процесса, что показано и в работе<sup>61</sup> на примере сополимеризации акриловой и метакриловой кислот с винилпирролидоном. В этой же работе справедливо отмечается, что подсчет параметров  $Q$  и  $e$  в уравнении Алфрея — Прайса для указанных систем лишен смысла. В принципе к соотношению типа (10) можно свести и такой случай сополимеризации, когда мономеры А и В образуют между собой комплекс (AB), который выступает в реакции сополимеризации как «индивидуальный мономер».

3). Системы со слабо выраженным реакциями деполимеризации, т. е. в них имеет место специфическое нарушение необходимого первого условия. Зависимость  $\alpha_A = f(\beta_A)$  в этом случае, естественно, не может быть описана с применением двух констант сополимеризации  $r_A = \text{const}$  и  $r_B = \text{const}$ . Подразумевается, что деполимеризация не настолько интенсивна, чтобы вызвать нарушение однозначного характера зависимости  $\alpha_A = f(\beta_A)$ .

4). Системы, для которых выполняются все необходимые условия классической сополимеризации, за исключением условия одиннадцатого, т. е. в них при синтезе получаются макромолекулы сополимеров со средней степенью полимеризации  $< 100$ . Такие системы можно рассматривать как «дефектные» классические системы, а точнее как системы, полученные деструкцией по закону случая из квазибесконечных макромолекул сополимера для тех же значений  $r_A$ ,  $r_B$ ,  $\beta_A^0$  и  $\psi$ <sup>12</sup>. Нарушение классических соотношений между ИКРС и химической структурой макромолекул обусловлено двумя причинами: статистической природой реакций разрыва макромолекул и необходимостью введения уточненных значений  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  с учетом влияния на эти параметры концевых групп. Естественно, что функции распределения по составу зависят от  $n$ . В аналитическом виде они получены в работах<sup>62, 63</sup> и в наиболее общем виде могут быть записаны так:

$$w_{n, M_A} = A(1 - f + nf/B) n^{3/2} e^{-n/B} \exp[-n(M_A - \bar{M}_A)^2/D], \quad (11)$$

где  $w_{n, M_A}$  — весовая доля макромолекул со степенью полимеризации  $n$  и составом  $M_A$ ,  $\bar{M}_A = \sum_{i=1}^k N_i M_{Ai} / \sum_{i=1}^k N_i$  — среднеарифметический состав статистического ансамбля  $k$  фракций макромолекул,  $B$  — среднеарифметическая степень полимеризации,  $A$ ,  $D$  — константы, зависящие от  $r_A$  и  $r_B$ ,  $f$  — вероятность рекомбинационных актов при обрыве кинетических цепей ( $f = 1 - f_1$ , где  $f_1$  — вероятность протекания реакций диспропорционирования при обрыве кинетических цепей).

5). Системы с изменяющейся реакционной способностью мономеров А и В; при этом зависимость  $\alpha_A = f(\beta_A)$  остается однозначной для всех  $\beta_A^0$ . Многие из таких систем могут быть сведены к нестационарным системам типа

$$r_A = c_0 + R\beta_A, \quad (12)$$

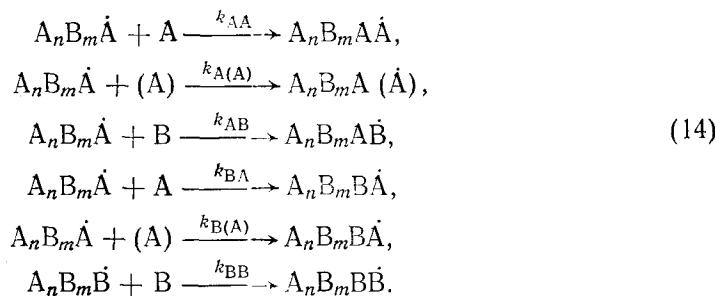
$$r_B = c'_0 + R'\beta_A, \quad (13)$$

где  $c_0$ ,  $c'_0$ ,  $R$  и  $R'$  — константы. Можно показать, что для систем типа (12) и (13) можно рассчитать ИКРС<sup>64</sup>, параметры количественной оценки неоднородности по составу и вероятности различных последовательностей звеньев АВ в макромолекулах для различных  $\beta_A^0$  и  $\psi$ .

Рассмотрим далее конкретные случаи сополимеризации в системах, где реакционная способность мономеров непостоянна. Наиболее интересны в этом плане системы, в которых один из мономеров содержит ионогенные группы; при этом реакционная среда такова, что ионогенные группы находятся в частично или полностью ионизированном состоянии<sup>65-67</sup>. На особенностях сополимеризации ионогенных мономеров следует остановиться подробно по трем причинам: 1) большая практическая значимость полиэлектролитов<sup>9, 68</sup>, 2) такие системы являются удобными моделями анализа нестационарных вариантов сополимеризации, 3) закономерности сополимеризации ионогенных мономеров изучены пока недостаточно<sup>4, 9, 69</sup>.

Прежде всего отметим, что уже в процессе гомополимеризации ионогенных мономеров возникает ряд осложнений, обусловленных наличием заряженных групп в макрорадикале и у мономера<sup>69-72</sup>. Так, при гомополимеризации ионогенных мономеров в ионизующих средах общая скорость процесса<sup>73</sup>, энергия активации, молекулярная масса<sup>9, 74, 75</sup>, степень и характер стереорегулярности<sup>47, 74</sup>, порядок реакции по мономеру<sup>76</sup> зависят от pH и ионной силы раствора. Порядок реакции по мономеру в ионизующих средах изменяется при изменении диэлектрической проницаемости<sup>77</sup> и ионной силы раствора<sup>78</sup>. Можно ожидать, что при переходе от больших к очень малым концентрациям ионогенного мономера порядок реакции по мономеру не остается постоянным. Помимо этого можно ожидать и непостоянства отдельных элементарных «констант» при варьировании концентрации мономера в широких пределах. И действительно, в работе<sup>79</sup> показано, что для концентраций ионогенного мономера (2-сульфоэтилметакрилата)  $c_A < 2\%$  получено  $k_p/k_0^h = f(c_A) \neq \text{const}$ , где  $k_p$  и  $k_0$  константы скорости роста и обрыва. Это означает, что  $k_p$  и  $k_0$  непостоянны для  $c_A < 2\%$  и зависят от внутренней ионной силы, создаваемой ионогенным мономером А. Результаты работы<sup>79</sup> имеют важное значение для правильной оценки механизма процесса полимеризации ионогенных мономеров.

Естественно, что и в реакции сополимеризации мономеров с ионогенными группами отмеченные аномалии полимеризации должны проявляться в еще большей мере. Кроме того, добавляются новые аномалии, связанные непосредственно с усложнением схемы сополимеризации. Действительно, даже отвлекаясь от специфики макрорадикала (характер ионизации концевого, предконцевого, предпредконцевого звена и общий заряд макроиона) схема сополимеризации приобретает вид:



Здесь (A) — ионизированное звено А. Понятно, что схема (14) неэквивалентна схеме Майо — Льюиса ввиду различий в значениях  $k_{A(A)}$  и  $k_{AA}$ ,  $k_{B(A)}$  и  $k_{BA}$ . Наряду с обычной функцией (т. е. функцией мономера) непредельного соединения, ионизованный мономер образует облако противоионов («ионную атмосферу» Дебая — Хюккеля<sup>80, 81</sup>) вокруг ионизованного макрорадикала, и по мере увеличения  $\phi$  мономер А из ионной

атмосферы переходит в цепь макромолекулы сополимера. Необходимо учитывать при этом, что  $\gamma'_{\text{ион}}$  — эффективная степень ионизации мономерных фрагментов А внутри макромолекулы далеко не тождественна  $\gamma_{\text{ион}}$  — эффективной степени ионизации мономера А. Это связано с тем, что внутри макромолекулы сильное электростатическое поле противоионов (укажем, что внутри макромолекулы концентрация их много больше средней концентрации противоионов в объеме раствора) снижает эффективную константу ионизации, а следовательно,  $\gamma'_{\text{ион}} < \gamma_{\text{ион}}$ . Если (А) — одновалентный ион, и в сополимеризующейся системе отсутствует поддерживающий ионную силу электролит, то можно показать<sup>10</sup>, что эффективная ионная сила  $I_{\text{эфф}}$  для  $\psi = \psi_1$  равна:

$$I_{\text{эфф}}(\psi_1) = ac_A \{ \gamma_{\text{ион}}(1 - \psi_1) + \gamma'_{\text{ион}}\psi_1 \}. \quad (15)$$

Для  $\psi = 0$  имеем

$$I_{\text{эфф}}^0 = a\gamma_{\text{ион}}c_A. \quad (16)$$

Здесь  $a = 500/M_0$ , где  $M_0$  — молекулярная масса мономера А. Если

$$R \equiv I_{\text{эфф}}(\psi_1)/I_{\text{эфф}}^0 = [\gamma_{\text{ион}}(1 - \psi_1) + \gamma'_{\text{ион}}\psi_1]/\gamma_{\text{ион}}, \quad (17)$$

то из соотношений (15) и (17) следует, что с увеличением  $\psi$  величины  $I_{\text{эфф}}$  и  $R$  уменьшаются. Легко показать, что  $I_{\text{эфф}}$  зависит от  $\beta_A^0 = c_A^0/(c_A^0 + c_B^0)$ . Действительно, если суммарная концентрация мономеров А и В постоянна, т. е.  $c_A^0 + c_B^0 = \text{const}$ , то

$$\frac{I_{\text{эфф}}(\psi_1)}{I_{\text{эфф}}(\psi_2)} = \frac{\beta_A(1)}{\beta_A(2)} \approx \frac{c_A(1)}{c_A(2)}.$$

Таким образом, процесс сополимеризации ионогенных мономеров является не изоионным, и это обусловлено двумя причинами. 1) Изменение  $\beta_A^0$  автоматически ведет к изменению ионной силы (для  $c_A^0 + c_B^0 = \text{const}$  увеличение  $\beta_A^0$  ведет к возрастанию, а уменьшение — к падению  $I_{\text{эфф}}$ ). 2) Увеличение  $\psi$  (для фиксированных значений  $\beta_A^0$ ) сопровождается уменьшением  $I_{\text{эфф}}$ .

Уже один факт изменения  $I_{\text{эфф}}$  означает, что константы скорости роста  $k_{A(A)}$  и  $k_{B(A)}$  являются по существу переменными величинами. Это сразу следует из анализа выражения для константы скорости взаимодействия между заряженными частицами<sup>82, 83</sup>:

$$\lg k = \lg k_0 + q_D q_C I_{\text{эфф}}^{1/2} + (b_D - b_C - b^+) I_{\text{эфф}}, \quad (18)$$

где  $k_0$  — константа скорости реакции в отсутствие низкомолекулярных солей;  $q_D$  и  $q_C$  — заряды реагирующих частиц D и C;  $b_D$ ,  $b_C$ ,  $b^+$  — эмпирические константы для частиц D и C и активного комплекса DC.

Из уравнения (18) видно, что увеличение  $I_{\text{эфф}}$  приводит либо к увеличению (если заряды частиц D и C одного знака), либо к уменьшению (если знаки зарядов частиц D и C разные) константы скорости  $k$ <sup>84</sup>. Поскольку для интересующего нас случая сополимеризации заряды макрорадикала и ионизованного мономера А всегда одного знака, то следует ожидать увеличения  $k_{A(A)}$  и  $k_{B(A)}$  с увеличением  $I_{\text{эфф}}$  (или  $\beta_A^0$  для случая  $c_A^0 + c_B^0 = \text{const}$ ). Из того, что  $k_{A(A)}$  и  $k_{B(A)}$  не являются константами, следует, что процесс сополимеризации ионогенных мономеров не может быть описан с применением двух констант  $r_A$  и  $r_B$ .

Эти соображения экспериментально подтверждены в работах<sup>64, 85-89</sup> на целом ряде систем (акриламид — малеиновая кислота<sup>88</sup>, акриламид — малеинат натрия<sup>89</sup>, в водно-метанольных растворах для системы акрилонитрил — 3-метил-N-виниламиодозолийметилсульфат<sup>90</sup>, акрил-

амид — фумарат натрия<sup>42</sup> и др.). Несколько позднее интересные результаты получены в работе<sup>91</sup>, в которой зафиксирована зависимость состава и химической структуры макромолекул сополимеров акриламида с Li-, Na- и K-солями акриловой кислоты от характера противоиона (естественно, сопоставительный анализ проводится для фиксированных  $\beta_A^0$  и  $\psi$ ). При введении в систему внешнего электролита (NaCl) для сополимерных систем акриламид — малеинат натрия<sup>92</sup> и акриламид — фумарат натрия<sup>64</sup> менялись кинетические параметры сополимеризации, средний состав образующихся макромолекул, а также неоднородность по составу. Последнее обстоятельство наилучше просто зафиксировать по изменению параметра

$$y_1 = \{(\bar{\alpha}_A)_z - (\bar{\alpha}_A)_b\} (\bar{\alpha}_A)_b = \\ = \left( \sum_{i=1}^k w_i \alpha_{Ai}^2 / \sum_{i=1}^k w_i \alpha_{Ai} - \sum_{i=1}^k w_i \alpha_{Ai} \right) \sum_{i=1}^k w_i \alpha_{Ai} \quad (19)$$

при введении в систему NaCl (для фиксированных  $\beta_A^0$  и  $\psi$ ). Здесь  $(\bar{\alpha}_A)_z$  и  $(\bar{\alpha}_A)_b$  соответственно  $z$ -средний и среднемассовый состав сополимера; усреднение осуществляется по компоненту A. Уменьшение  $y_1$  при добавке NaCl для всех значений  $\beta_A^0$  свидетельствует о реализации более простых закономерностей синтеза при практически изоионном процессе<sup>41, 93, 94</sup> по сравнению с неизоионным синтезом, и, как следствие этого, неоднородность по составу при неизоионном процессе существенно выше, чем при изоионном.

В работе<sup>95</sup> зафиксирован концентрационный эффект при сополимеризации акриламида с калиевой солью виниламидоянтарной кислоты: состав образующихся макромолекул зависит не только от  $\beta_A^0$ , но и от суммарной концентрации мономеров (рис. 8). Этот эффект не имеет места в классической сополимеризации и целиком обусловлен наличием в системе ионизованного мономера, т. е. калиевой соли виниламидоянтарной кислоты. Более важную информацию по сравнению с данными диаграммы составов (рис. 8) может дать анализ экспериментальных ИКРС. Как видно из рис. 9, ИКРС для статистических сополимеров, синтезированных в 2 и 15%-ных водных растворах, заметно различаются между собой, а именно, ИКРС для 15%-ных растворов сдвинуты вправо по сравнению с соответствующими ИКРС для 2%-ных растворов. Отсюда следует, что при переходе от 2%-ных к 15%-ным растворам относительная активность солевого компонента в сополимеризации возрастает. О неподчинении системы классическим закономерностям свидетельствует и несоответствие между собой экспериментальных ИКРС и их производных<sup>43</sup>. Базисными кривыми для производных ИКРС (показаны пунктиром) служили: для 1 — кривая 2; для 2 — кривая 3, для 4 — кривая 5 и для 5 — кривая 6. Дополнительной иллюстрацией не-классического характера процесса сополимеризации в системе акриламид — калиевая соль виниламидоянтарной кислоты могут служить и данные рис. 10, которые получены соответствующей обработкой<sup>43</sup> экспериментальных ИКРС рис. 9. По виду зависимостей

$$[\beta_B/(1-\beta_B)] [g - (1-\alpha_B)/\alpha_B] \text{ от } \beta_B^2 (1-\alpha_B)/(1-\beta_B)^2 \alpha_B$$

можно сделать вывод о непостоянстве параметров взаимодействия ионизованного мономера с макрорадикалом, содержащим ионогенное звено не только на конце цепи, но и на большем удалении. На рис. 11 продемонстрировано различие эффективных<sup>13</sup> размеров макромолекулярных

клубков сополимера в средах, имитирующих процесс сополимеризации в 2 и 15%-ных растворах.

Изменение ряда важнейших параметров (в первую очередь, речь идет о степени ионизации, потенциале внутримакромолекулярных взаимодействий между ионизованными звеньями и о конформационных параметрах макромолекул) для полиэлектролитов можно достигнуть переходом от водных сред к смешанным растворителям вода — органический компонент<sup>10, 96—98</sup>. Естественно, что и в процессе совместной полимеризации переход к смешанным растворителям позволяет в широких пределах варьировать скорости отдельных стадий реакции (главным

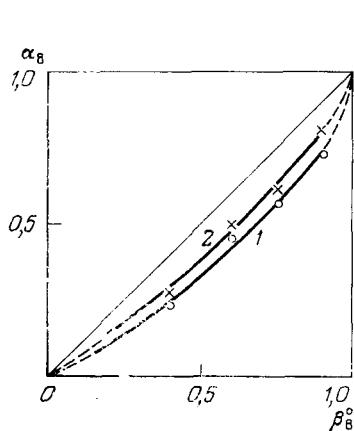


Рис. 8

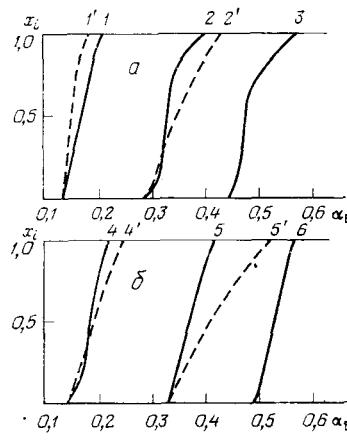


Рис. 9

Рис. 8. Диаграммы составов для системы акриламид — калиевая соль виниламидоянтарной кислоты<sup>95</sup>; 1 — 2%, 2 — 15%-ные водные растворы

Рис. 9. Интегральные кривые распределения по составу акриламид — калиевая соль виниламидоянтарной кислоты для 2%-ных (а) и 15%-ных (б) водных растворов<sup>95</sup>;  $\beta_B^0$ : 1, 4 — 0,2; 2, 5 — 0,4; 3, 6 — 0,6;  $\phi$ : 1 — 0,45; 2 — 0,76; 3 — 0,41; 4 — 0,72; 5 — 0,73; 6 — 0,57; пунктиром показаны производные ИКРС

образом  $k_{A(A)}$  и  $k_{B(A)}$ ). В работе<sup>99</sup> на примере сополимеризации малеиновой кислоты с акриламидом в водно-диоксановых смесях показано, что изменением  $\phi$  (весовая концентрация воды в бинарном растворителе) можно направленно изменять степень ионизации ионогенных звеньев, а следовательно, и  $I_{\text{эфф}}$ . Интересно отметить, что как в воде, так и в диоксане сополимеризация носит особый характер: в воде — ввиду неизоионности процесса, в диоксане — ввиду бифазности процесса синтеза<sup>99</sup>. В том и другом случаях экспериментальные ИКРС получаются «аномально» размытыми. С уменьшением  $\phi$  ИКРС сдвигаются вправо (т. е.  $\alpha_A$  увеличивается), что можно связать с уменьшением эффективной константы ионизации малеиновой кислоты с увеличением концентрации диоксана в бинарной смеси вода — диоксан. Особого внимания заслуживает значительное уменьшение аномальности в процессе сополимеризации в определенной области значений  $\phi$ , что связано с двумя обстоятельствами: уменьшением роли полиэлектролитных взаимодействий при переходе от чисто водных к смешанным растворам вода —

диоксан и с гомофазностью процесса ( $\phi$  не настолько мало, чтобы произошло разделение системы на две фазы).

6). Интересный случай «особой» сополимеризации первого рода рассмотрен в работе<sup>100</sup> при изучении сополимеризации стирола с метакриловой кислотой (МАК). «Особый» характер сополимеризации явился

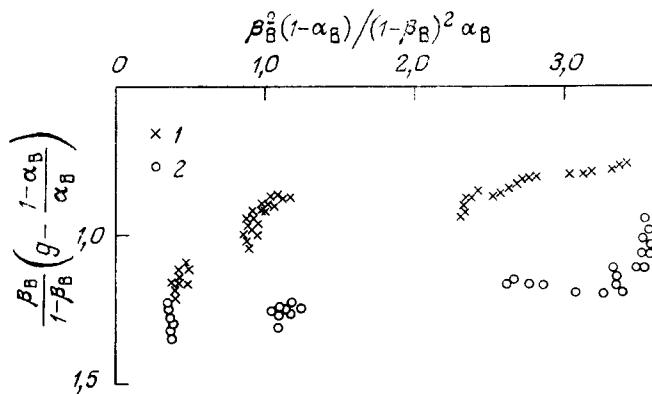


Рис. 10. Зависимость  $[\beta_B/(1-\beta_B)][g - (1-\alpha_B)/\alpha_B]$  от  $\beta_B^2(1-\alpha_B)/(1-\beta_B)^2\alpha_B$  для системы акриламид — калиевая соль виниламида янтарной кислоты<sup>95</sup>, 1 — 15%-ные, 2 — 2%-ные водные растворы

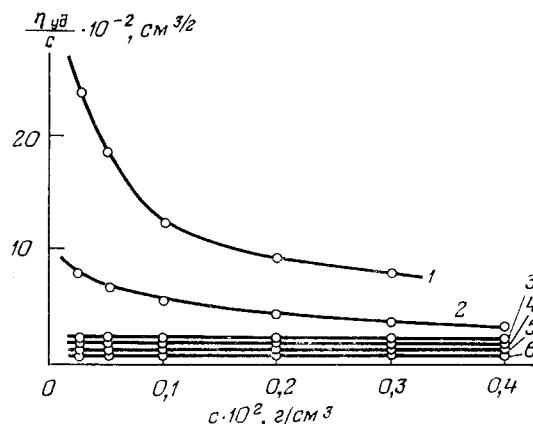


Рис. 11. Зависимость чисел вязкости от концентрации для фракций сополимера акриламид — калиевая соль виниламида янтарной кислоты<sup>95</sup>;  $\bar{\alpha}_B = 0,17$ ,  $\beta_B^0 = 0,2$  для 2%-ных растворов (1, 3, 5) и  $\bar{\alpha}_B = 0,516$ ,  $\beta_B^0 = 0,6$  для 15%-ных растворов (2, 4, 6); кривые 1, 2 — в чистой воде; 3—6 — с добавкой ионогенного мономера (3 — 0,33; 4 — 2,93; 5 — 1 и 6 — 8,8%);  $\eta_{ud}$  — удельная вязкость раствора

следствием присутствия в субстрате димерной и недимерной форм кислоты. Естественно, что относительная активность в сополимеризации этих двух форм метакриловой кислоты различна, а следовательно, при изменении  $\beta_A^0$  и  $\phi$  автоматически изменяется относительная активность одного из сополимеров. Эти выводы авторы подтвердили сопоставлением экспериментальных и бланковых (для  $r_A = 0,7$ ,  $r_B = 0,15$ ) кривых распределения по составу.

#### 4. Особые системы второго рода («аномальные» системы)

К этим системам относятся такие, в которых процесс совместной полимеризации сопровождается настолько значительными отклонениями от классической схемы Майо—Льюиса, что нарушается однозначный характер связи между  $\beta_A$  и  $\alpha_A$ . Как автоматическое следствие этого, для

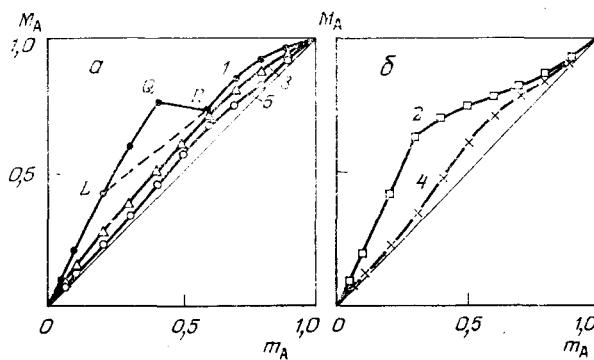


Рис. 12. Диаграммы составов для сополимеров метилметакрилата (A) с метакриловой кислотой (B) при соотношении вода—диоксан, равном: 100 : 0 (1); 80 : 20 (2); 50 : 50 (3); 30 : 70 (4) и 0 : 100 (5)<sup>102</sup>

особых систем второго рода не выполняются все (или по крайней мере основные) признаки классического процесса сополимеризации. Естественно, что для корректного анализа «аномальных» систем необходима по возможности полная информация о распределении по составу и об особенностях химической структуры макромолекул сополимеров.

1). Пусть процесс сополимеризации протекает гетерофазно. Как показано в работах<sup>8, 101</sup>, в зависимости от условий синтеза результирующее распределение по составу является би- или тримодальным. Естественно, что в этом случае сделать правильное заключение о том, в каких условиях получена конкретная фракция с составом  $\alpha_A$ , не всегда представляется возможным, даже если в процессе синтеза  $r_A = \text{const}$ ,  $r_B = \text{const}$ . В качестве примера на рис. 12 приведены экспериментальные диаграммы составов для сополимеров метилметакрилата (A) с метакриловой кислотой; синтез осуществлялся в смешанных средах вода—диоксан переменных составов<sup>102</sup>. В области  $LR$  (схематически выделенной пунктиром) нарушается однозначный характер связи между  $m_A$  и  $M_A$ . Особенno интересна область  $QR$ , так как в ней  $M_A$  с увеличением  $\phi$  должно увеличиваться, в то время как для всей остальной области составов наоборот —  $M_A$  уменьшается с увеличением  $\phi$ .

Рассмотрим другую систему — сополимеризацию акриламида (A) с калиевой солью виниламидоянтарной кислоты (B)<sup>103</sup>. Наиболее емкую информацию о процессе можно получить при сопоставлении ИКРС, полученных раздельно для каждой из фаз (естественно, речь идет о гетерофазном процессе). Необходимость сопоставления ИКРС раздельно для сополимеров, выделенных из фаз 1 и 2, обусловлена тем, что без предварительных калибровочных экспериментов невозможно установить, в какой именно фазе получены конкретные фракции сополимера<sup>8</sup>. На рис. 13 приведены ИКРС для сополимеров A—B, синтезированных в бинарных средах вода — диоксан и вода — метанол. Отметим, что изу-

ченная сополимерная система А—В «аномальна» не только вследствие гетерофазного характера синтеза, но и ввиду непостоянства относительных активностей мономеров А и В при сополимеризации<sup>104</sup>.

Осложнить процесс сополимеризации могут и лабильные водородные связи<sup>105</sup>, а также характер гетерогенного равновесия в многокомпонентной системе<sup>106, 107</sup>. Однако даже качественное сопоставление ИКРС (рис. 13) позволяет сделать важное заключение, что в зависимости от характера используемого осадителя сополимер в концентрированной фазе обогащен (диоксан), либо, напротив, обеднен (метанол) компонентом В по отношению к сополимеру в разбавленной фазе. Это объясняется тем, что гомополимер В и сополимеры с большим содержанием В растворимы в метаноле, который является очень жестким осадителем для полиакриламида. Диоксан же является осадителем как для гомополимеров, так и для сополимеров различных составов. После достижения критической степени конверсии  $\Phi_{kp}$  по правилу Лэнгмюра в смесях вода — метанол эффект «выжимания» компонента мономера В из раствора в концентрированную фазу выражен в гораздо меньшей степени, чем в системе вода — диоксан. Таким образом, при гетерофазном синтезе уже в процессе образования макромолекул происходит своеобразное фракционирование сополимера по составу между разбавленными и

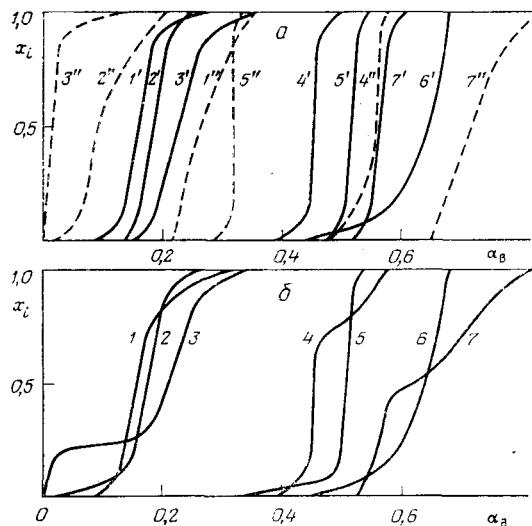


Рис. 13

Рис. 13. Интегральные кривые распределения по составу сополимеров акриламида с калиевой солью виниламидоянтарной кислоты<sup>103</sup>; а — раздельно для концентрированной и разбавленной фаз; пунктиром показаны ИКРС для образцов, выделенных из разбавленной фазы (1''—7''), сплошной линией — из концентрированной (1'—7'); б — суммарные ИКРС для образцов, выделенных одновременно из разбавленной и концентрированной фаз (1—7). Реакционная среда 1', 1'', 1' — вода : метанол в отношении 1 : 3; 2', 2'', 2 — вода : диоксан в отношении 1 : 1; 3', 3'' — вода : диоксан в отношении 1 : 2; 4', 4'', 4 и 7', 7'' — вода : метанол в отношении 1 : 5; 5', 5'', 5 и 6', 6'', 6 — вода : диоксан в отношении 1 : 3;  $\beta_{B^0} = 0,2$  (1', 1'', 1, 2', 2'', 2, 3', 3'', 3);  $\beta_{B^0} = 0,6$  (4', 4'', 4, 5', 5'', 5) и  $\beta_{B^0} = 0,8$  (6', 6'', 6, 7', 7'', 7)

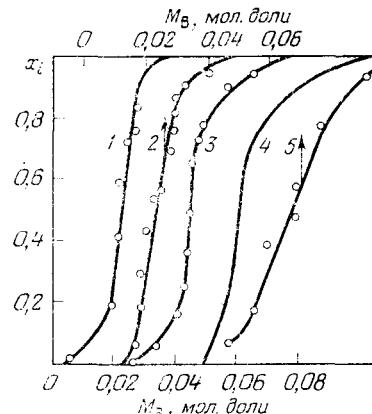


Рис. 14

Рис. 14. Интегральные кривые распределения по составу сополимеров этилена с винилтриэтилсиланом (В) со средним содержанием компонента В,  $\alpha_B$ , равным: 0,018 (1), 0,03 (2) и 0,066 (5), и сополимеров этилена с винилтриэтилсиланом с  $\alpha_B$ , равным: 0,041 (3) и 0,069 (4)<sup>109</sup>

концентрированной фазами, причем сам выбор системы растворитель — осадитель во многом предопределяет свойства продукта реакции. В связи с этим уместно отметить, что ИКРС являются гораздо более надежными «индикаторами» различных видов межфазных взаимодействий по сравнению с кривыми молекулярно-массового распределения.

Интересный случай «аномальной» сополимеризации в среде осадителя рассмотрен в работе<sup>108</sup>. В соответствии с общей схемой гетерофазной сополимеризации<sup>101</sup>, экспериментальные ИКРС были trimодальны. Из сравнительного анализа отдельных ветвей суммарной ИКРС авторы работы<sup>108</sup> сделали важные заключения о механизме сополимеризации, в частности, об интенсивности процессов роста и обрыва кинетических цепей в отдельных фазах системы.

2). Сополимеризация, осложненная интенсивными деполимеризационными процессами. Нарушения однозначного характера зависимости  $\alpha_A = f(\beta_A)$  можно ожидать в том случае, когда константы скорости реакции деполимеризации первого и второго компонентов значительно отличаются друг от друга. По-видимому, именно этот случай имел место в работе<sup>109</sup>, в которой изучена радикальная сополимеризация этилена с trimетил- и триэтилсиланом при 160°C и 1400 atm; инициатор — дитрет-бутилперекись. Из диаграммы составов и анализа результатов в координатах Файнмена — Росса авторы сделали аргументированный вывод о неприложимости к системе уравнения Майо — Льюиса. Об этом же наглядно свидетельствуют и данные о полидисперсности по составу для тех же сополимеров (рис. 14). По ряду косвенных признаков авторы работы<sup>109</sup> полностью исключают гетерофазный характер сополимеризации, однако, по нашему мнению (с учетом вида кривых 1, 2, 4, рис. 14), помимо деполимеризационных процессов, возможно, определенный вклад в «аномальность» вносит и частичная гетерофазность системы.

Основные закономерности сополимеризации при одновременном протекании процессов полимеризации и деполимеризации подробно рассмотрены в обзорной работе<sup>110</sup>. В частности, в этом обзоре рассмотрено влияние на состав образующихся макромолекул соотношения констант прямого и обратного (деполимеризация) процессов. Показано, что диаграммы составов существенно различаются между собой при изменении относительного вклада деполимеризационного процесса в общий баланс реакции сополимеризации (рис. 15), которое наиболее просто достигалось изменением температурного режима процесса сополимеризации.

3). Появления неоднозначности зависимости  $\alpha_A = f(\beta_A)$  при наличии двухцентровой сополимеризации экспериментально были зафиксированы в работе<sup>111</sup> на примере сополимеризации N-бутилиденциклогексиламина с акрилонитрилом.

4). «Аномальность» системы обусловлена интенсивными реакциями передачи кинетической цепи на макромолекулы. Такие системы рассмотрены в работе<sup>112</sup> на примере сополимеризации стирола с диоксоланом, в работе<sup>113</sup> — для сополимеров актациклоалкана с β-пропиолактоном. В<sup>113</sup> «аномальность» сополимера доказана непосредственно анализом химической структуры сополимера. Основные теоретические принципы сополимеризации, осложненной реакциями передачи цепи с разрывом макромолекул, сформулированы в<sup>23</sup>. Необходимо отметить, что при полимеризации циклических продуктов многие параметры конечного продукта (в частности, характер молекулярно-массового распределения) зависят от степени неравновесности реакции<sup>20, 114</sup>.

Остановимся более подробно на реакции сополимеризации циклосилоксанов, поскольку, согласно литературным данным<sup>115</sup>, именно для

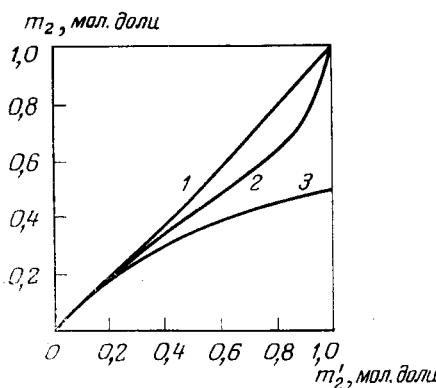


Рис. 15

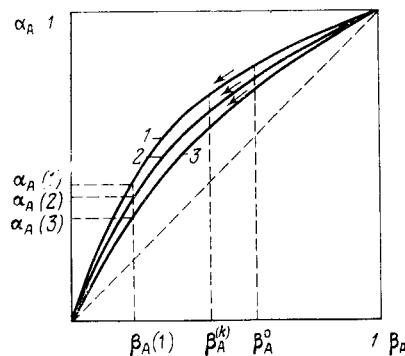


Рис. 17

Рис. 15. Диаграммы составов при наличии деполимеризационного процесса для различных температур: 1 — 0, 2 — 50, 3 — 100°C;  $m_2$  и  $m_2'$  — мольная доля второго компонента в сополимере и в смеси мономеров соответственно

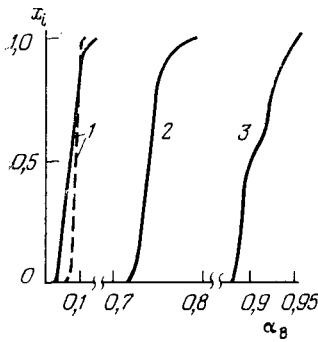


Рис. 16

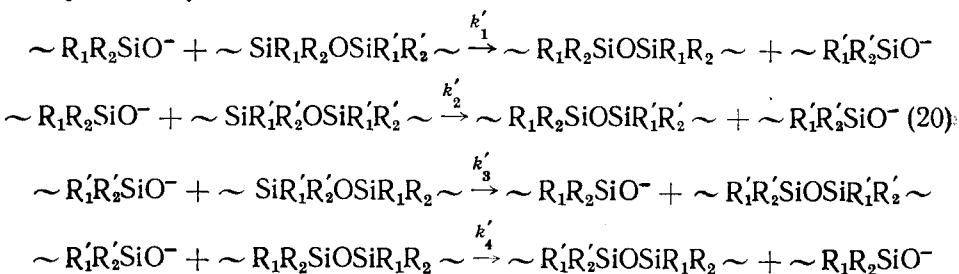
Рис. 16. Интегральные кривые распределения по составу для СКТФВ-803 (1, 2) по данным фракционирования методом дробного растворения (1), дробного осаждения (2) и для сополимеров метилфенил- и диметилсилоксанов с соотношением исходных мономеров 3 : 2 (2) и 4 : 1 (3)<sup>116</sup>

Рис. 17. Схематические диаграммы составов для различных  $\psi = \text{const}$ : 1 —  $\psi_1$ , 2 —  $\psi_2$ , 3 —  $\psi_3$ ,  $\psi_1 < \psi_2 < \psi_3$

этого класса полимеров следует ожидать протекания интенсивных реакций межцепного обмена на стадии синтеза. Протекание же различных вторичных реакций должно сказаться в наиболее существенной мере на кривых распределения по составу. На рис. 16 приведены ИКРС для сополимеров диметил- и метилфенилсилоксанов<sup>116</sup> (аналогичные зависимости получены и для каучука СКТНФ<sup>117</sup>). Отметим прежде всего, что если зафиксированное различие фракций по составу при фракционировании без использования селективных смесей растворитель — осадитель<sup>5, 118—120</sup> лишь ненамного превышает границу чувствительности метода (в работе<sup>121</sup> при несколько ином режиме фракционирования вообще не зафиксировано различий в составе фракций), то при фракционировании с использованием селективных систем растворитель — осадитель, чувствительных к составу макромолекул, различие в составе выделенных фракций значительно превосходит эту величину. Уже из одного различия фракций по составу (рис. 16) можно сделать вывод о том, что процессы межцепного обмена не полностью подавляют основной процесс — синтез макромолекул сополимера определенного строения, в соответствии с относительными активностями мономеров и их концентрациями. Действительно, если бы процессы деполимеризации и передачи цепи на макромолекулы играли бы главную роль, то следовало ожидать высокой однородности фракций по составу, что противоречит опытным данным рис. 16. С другой стороны, поскольку для всех образцов (рис. 16)  $\psi \geq 0,9$ , то можно было бы ожидать большей полидисперс-

ности фракций по составу в предположении применимости схемы Майо — Льюиса. Заключение о неприложимости схемы Майо — Льюиса согласуется с выводами авторов<sup>122</sup>, изучавших сополимеризацию октаметил- и октафенилциклотрасилоксанов.

В качестве наиболее вероятных реакций передачи цепи можно рассмотреть следующие<sup>114, 115</sup>:



Существенное влияние на процесс сополимеризации и, в частности, на кривые распределения по составу, может оказывать и то обстоятельство, что для определенных составов исходной смеси циклосилоксанов при достижении  $\Psi_{kp}$  нельзя априори рассматривать процесс сополимеризации как гомофазный<sup>122</sup>. Отсутствие информации об относительных активностях различных циклических мономеров в реакции сополимеризации<sup>123</sup> и о составе смеси мономеров в процессе синтеза не позволяет количественно оценить степень неравновесности и роль реакций передачи цепи в процессе сополимеризации. Однако уже полученные результаты свидетельствуют о необходимости тщательных исследований в этом направлении с обязательным привлечением данных о распределении сополимеров по составу.

Естественно, что «аномальность» системы сохранится и в случае комбинированных нарушений основных необходимых условий классического процесса (например, если деполимеризация сопутствует гетерофазность процесса, если наряду с реакциями передачи цепи на полимер имеет место двухцентровая сополимеризация и др.). Во всех случаях для «аномальных» систем совершенно неразумно оперировать «константами» сополимеризации  $r_A$  и  $r_B$ . Для таких систем в некоторых случаях даже информация о распределении по составу внутри образца для различных значений  $\beta_A^0$  и  $\psi$  недостаточна для оценки характерных особенностей процесса сополимеризации, и необходимо привлечение данных о реальной химической структуре макромолекул (например, в случае гетерофазной сополимеризации с интенсивными межфазными рекомбинационными взаимодействиями или при наличии интенсивных реакций передачи кинетических цепей между фазами и др.).

#### IV. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Таким образом, процесс бинарной статистической сополимеризации может быть классическим, классическим для определенной области значений  $\beta_A^0$  и  $\psi$  или особым (первого и второго рода). Однако ответ на вопрос, является ли конкретный процесс классическим или особым, далеко не тривиален. Дело в том, что априори утверждать, выполняется ли то или иное необходимое условие классического процесса, весьма затруднительно; в то же время последовательная проверка выполнимости всех двенадцати сформулированных выше условий представляется слишком громоздкой. Именно поэтому необходима более простая схема анализа, в которой заключение о топологии процесса сополимеризации

делается по сопоставлению отдельных признаков конкретной сополимерной системы и классической.

В этом плане наиболее перспективным представляется следующий путь анализа. На первом этапе анализируется зависимость  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$ , и если не наблюдается однозначности этой зависимости, то система за- ведомо является «аномальной» (особой системой второго рода). Для таких систем ошибочно вычислять кажущиеся (полученные формаль- ной обработкой зависимостей  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$ ) значения «констант» сополи- меризации; необходим анализ ИКРС и химической структуры образцов для различных  $\beta_A^0$  и  $\psi$ . В том же случае, если зависимость  $\alpha_A = f(\beta_A^0)$  однозначна, необходимо установить, описывается ли эта зависимость с применением двух констант сополимеризации ( $r_A \pm \Delta r_A$  и  $r_B + \Delta r_B$ ) или же функция  $\alpha_A = f(\beta_A)$  более сложна. Для ответа на последний вопрос возможно несколько различных подходов.

Первый — сравнительный анализ экспериментальных значений  $(\Delta r_A/r_A)_{\text{эксп}}$  и  $(\Delta r_B/r_B)_{\text{эксп}}$  с расчетными значениями  $(\Delta r_A/r_A)_{\text{расч}}$  и  $(\Delta r_B/r_B)_{\text{расч}}$ . Если  $(\Delta r_A/r_A)_{\text{эксп}} \gg (\Delta r_A/r_A)_{\text{расч}}$ , и  $(\Delta r_B/r_B)_{\text{эксп}} \gg (\Delta r_B/r_B)_{\text{расч}}$ , то этот факт будет свидетельствовать в пользу особого характера сополи- меризации<sup>19, 26</sup>.

Второй путь: используя найденные формально  $r_A$  и  $r_B$ , можно построить теоретические ИКРС<sup>124, 125</sup> и сопоставить их с экспериментальными. По положению, ширине, форме экспериментальных и теоретических ИКРС можно сделать вывод об особом или классическом характере процесса<sup>4, 26</sup>.

Третий путь — по данным диаграммы составов (без перехода к  $r_A$  и  $r_B$ ) построить теоретические ИКРС и из сопоставления их с экспериментальными сделать выводы об особом или классическом характере процесса. Остановимся более подробно на построении теоретических ИКРС по этому методу, поскольку это весьма важно с практической точки зрения. Пусть нам неизвестен вид функции  $\alpha_A = f(\beta_A)$  и мы рас- полагаем лишь эмпирическими данными типа диаграмм состава. Пусть  $\alpha_A < \beta_A$ ; значит,  $\alpha_A$  увеличивается по мере увеличения  $\psi$  (см. рис. 17). Если

$$\begin{aligned} \beta_A|_{\psi=0} &= \beta_A^0 = c_A|_{\psi=0}/(c_A|_{\psi=0} + c_B|_{\psi=0}) \text{ и} \\ \beta_A^{(k)} &= \beta_A|_{\psi=\psi_k} = c_A|_{\psi=\psi_k}/(c_A|_{\psi=\psi_k} + c_B|_{\psi=\psi_k}); \\ c_A|_{\psi=0} + c_B|_{\psi=0} - c_B|_{\psi=\psi_k} - c_B|_{\psi=\psi_k} &= \Delta c_A + \Delta c_B; \end{aligned}$$

то среднемассовое содержание компонента А в сополимере равно

$$\bar{\alpha}_A = \Delta c_A|_{\psi=\psi_k}/(\Delta c_A|_{\psi=\psi_k} + \Delta c_B|_{\psi=\psi_k}),$$

а

$$\psi_k = (\Delta c_A + \Delta c_B)/(c_A + c_B)|_{\psi=0}$$

Не нарушая общности подхода, положим  $(c_A + c_B)|_{\psi=0} = 1$ . Для по- строения весовой ИКРС весь участок  $\Delta c_A = |c_A|_{\psi=\psi_k} - c_A|_{\psi=0}|$  необходимо разбить на  $a$  полимеризационных инкрементов<sup>22</sup> (получение плавных зависимостей  $\psi^{(i)}$  от  $\bar{\alpha}_A^{(i)}$ , необходимых для точного построения ИКРС, обеспечивается при  $a \sim 20$ ). Для первого полимеризационного инкремента

$$\begin{aligned} \beta_{(A)}^1 &= \frac{\beta_A|_{\psi=0} - \Delta c_A/a}{1 - \psi^{(1)}}; \quad \bar{\alpha}_A^{(1)} = \frac{\Delta c_A/a}{\Delta c_A/a + \Delta c_B^{(1)}} = \frac{\Delta c_A}{a\psi^{(1)}}; \\ \beta_A^{(1)}(1 - \psi^{(1)}) &= \beta_A|_{\psi=0} - \bar{\alpha}_A^{(1)}\psi^{(1)}. \end{aligned}$$

Отсюда  $\psi^{(1)} = \Delta c_A/a + \Delta c_B^{(1)} = (\beta_A^{(1)} - \beta_A^0)/(\beta_A^{(1)} - \bar{\alpha}_A^{(1)})$ . Аналогично рассчитываются  $\psi^{(2)}$ ,  $\psi^{(3)}$ , ..., но необходимо помнить при этом, что часть мономеров расходуется в предыдущих полимеризационных инкрементах и поэтому

$$\psi^{(2)} = \frac{\beta_A^{(2)} - \beta_A^{(1)}}{\beta_A^{(2)} - \bar{\alpha}_A^{(2)}} [1 - \psi^{(1)}]; \quad \psi^{(3)} = \frac{\beta_A^{(3)} - \beta_A^{(2)}}{\beta_A^{(3)} - \bar{\alpha}_A^{(3)}} [1 - \psi^{(1)}] [1 - \psi^{(2)}]$$

и т. д. После расчета всех  $\psi^{(p)}$  при  $p \leq a$  легко осуществляется переход к интегральной массовой доле инкремента, а затем строится массовая ИКРС. Аналогичным образом не представляет труда расчет молярных ИКРС; в этом случае необходимо оперировать молярной диаграммой составов. Для выводов об особом или классическом характере сополимеризации возможно применение и других, косвенных методов. Укажем некоторые из них.

1) Пусть процесс сополимеризации осуществляется в среде растворителя. Для классического процесса значение  $\alpha_A$  определяется величинами  $\beta_A$  и  $\psi$  и не зависит от валовой концентрации мономеров ( $c_A^0 + c_B^0$ ). Появление зависимости  $\alpha_A = f_1(c_A^0 + c_B^0)$  однозначно свидетельствует об особом характере процесса. Этот случай был нами подробно рассмотрен ранее на примере сополимеризации ионогенных мономеров в ионизующих средах.

2) Изучение распределения по составу для  $\beta_A = (\beta_A)_{az}$ . Для классических систем образец должен быть монодисперсным, и параметр  $y_1$  (см. (19)) должен быть равен нулю и для  $\psi \rightarrow 1$  (предполагается, что степень полимеризации достаточно высока и «мгновенной» составляющей неоднородности по составу можно пренебречь). Если же  $y_1$  заметно отличается от нуля для  $\beta_A = (\beta_A)_{az}$ , то это свидетельствует об особом характере процесса сополимеризации. В данном случае для образцов, полученных гетерофазной сополимеризацией, можно ожидать появления необычного характера кривых распределения по составу — одна ветвь кривой должна быть выпуклой, другая — вогнутой по отношению к оси абсцисс.

3) В ряде случаев заключение об особом характере процесса сополимеризации может быть составлено при сопоставлении значений  $y_1$  модельных и экспериментальных ИКРС<sup>36, 43</sup>.

Необходимо отметить и еще одно немаловажное обстоятельство — точки на диаграммах составов должны анализироваться для одних и тех же значений  $\psi$ . Как схематически показано на рис. 17, значения  $\alpha_A$  для одного и того же  $\beta_A$  могут заметно различаться между собой для различных  $\psi$ . В практической работе наиболее приемлемым представляется такой анализ, когда определяются  $\bar{\alpha}_A$  как функция  $\psi$  для различных  $\beta_A^0$ , и по этим данным находятся  $\alpha_A$  для нужных значений  $\psi = \psi_a$ . Если при этом  $\psi$  варьирует в широких пределах, то такой анализ по своей информативной емкости занимает промежуточное положение между анализом ИКРС и анализом диаграмм составов.

И в заключение этой главы следует сказать несколько слов о схеме  $Q - e$  Алфрея — Прайса<sup>126, 127</sup>. Прежде всего необходимо понимать, что схема в принципе применима лишь к анализу классических систем. Схема Алфрея — Прайса является эмпирической и может быть полезной лишь в случае сравнительного анализа бинарной статистической сополимеризации мономеров А и В, А и В', А и В'' и т. д., где В, В', В'', ..., мономеры винилового ряда, отличающиеся радикалом R. При этом условия сополимеризации должны быть идентичными. Неправомерно применять схему Алфрея — Прайса к оценке реакционной способности 1,1- и 1,2-дизамещенных этилена, так как схема не учитывает роли

стерического фактора<sup>128, 129</sup>. Вряд ли разрешимы трудности, возникающие при применении схемы Алфрея — Прайса, если относительные реакционные способности мономеров зависят от параметров реакционной среды. Действительно, в этом случае  $Q_A$ ,  $Q_B$ ,  $e_A$ ,  $e_B$  становятся неоднозначными, а следовательно, и сама схема Алфрея — Прайса становится условной. Заведомо неудовлетворительной является попытка использовать схему Алфрея — Прайса для анализа систем, в которых хотя бы для одной из мономерных пар (процесс сополимеризации является особым первого или второго рода). Мы вынуждены останавливаться на этих очевидных вещах, ибо многие авторы, даже отдавая себе отчет в ограниченности схемы Алфрея — Прайса, все же, противоречат самим себе, пользуются ею.

В настоящее время уже не дискуссионен вопрос о том, что основные закономерности сополимеризации для большого класса систем намного сложнее закономерностей сополимеризации для классических систем. Естественно, что усложнение схемы сополимеризации требует постановки более сложных экспериментов и более сложной методики обработки экспериментальных данных<sup>130</sup> (по сравнению с классическими системами). Привлечение данных о распределении по составу<sup>131</sup>, а также получение информации о химической структуре (конфигурационной неоднородности) макромолекул является не только желательным, но и необходимым<sup>8, 10</sup>. В данном обзоре рассмотрены лишь основные критерии оценки особенностей бинарной статистической сополимеризации, причем для рассмотрения принята наиболее общая модель сополимеризации. Изложенные общие принципы проиллюстрированы анализом особенностей сополимеризации для ряда конкретных моделей.

Дальнейший прогресс в развитии общей статистической теории сополимеризации будет, очевидно, связан с интенсивным развитием работ в следующих направлениях: 1) отыскание и разработка новых надежных методов определения статистических параметров сополимеризации, в первую очередь ИКРС и химической структуры макромолекул. Для оценки структуры наряду с методом ЯМР высокого разрешения<sup>132</sup> перспективен в ряде случаев и метод деструкции<sup>133</sup>. Метод деструкции особенно эффективен при отсутствии деполимеризационного процесса и резком различии в значениях константы скоростей деструкции  $k_g$  компонентов А и В. В частности, из анализа кривых молекулярно-массового распределения (ММР) продуктов деструкции можно сделать важные суждения о характерных особенностях синтеза сополимеров. Так, уни- и бимодальный вид ММР продуктов озонолиза статистических сополимеров изобутилена А и дивинила В ( $k_g(A) \ll k_g(B)$ ) свидетельствует о гомо-<sup>134</sup> и гетерофазном<sup>135</sup> процессе синтеза сополимеров. Вполне реальным представляется установление количественных соотношений между ММР и параметрами Шульца продуктов деструкции с одной стороны и ИКРС и параметрами дисперсии по составу исходного сополимера с другой; 2) накопление экспериментального материала по изучению закономерностей сополимеризации особых систем; 3) разработка теорий, устанавливающих связь между статистическими параметрами и механизмом процесса для конкретных особых (первого и второго родов) моделей сополимеризации<sup>136</sup>; 4) разработка наиболее полных классификационных схем анализа бинарной статистической сополимеризации, основанные на общей модели сополимеризации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Хэм, Сополимеризация, ИЛ, М., 1971.
2. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Грищенко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», Киев, 1971.
3. В. А. Каргин, Современные вопросы науки о полимерах, Изд-во МГУ, М., 1962.

4. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2245 (1968).
5. А. Д. Литманович, в сб. Фракционирование полимеров, «Мир», М., 1971, стр. 320.
6. В. Г. Беленки, Е. С. Ганкина, J. Chromatogr., 53, 3 (1970).
7. А. Д. Литманович, А. Л. Изюмников, в кн. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», М., 1968, стр. 200.
8. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 42, 827 (1973).
9. В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев, Полимеризация ионизирующихся мономеров, «Наука», М., 1975.
10. В. А. Мягченков, Докт. дис., Химико-технологический институт, Казань, 1974.
11. С. Я. Френкель, Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», М., 1974, стр. 101.
12. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, М., 1961.
13. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
14. Цурута Тэйдзи, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
15. Е. А. Бектюров, Докт. дис., Казахский гос. ун-т, Алма-Ата, 1972.
16. В. А. Мягченков, Л. В. Богданова, С. Д. Савельева, С. Я. Френкель, в сб. Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, вып. 3—4, Казань, 1974, стр. 69.
17. А. Дургарян, Высокомол. соед., 8, 790 (1966).
18. E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Polym. Sci., 1, 75 (1946).
19. G. E. Ham, J. Polym. Sci., A-3, 2165 (1966).
20. K. Ito, Y. Yamaschita, J. Polym. Sci., A3, 2165 (1966).
21. Н. С. Ениколопян, Э. Ф. Олейник, Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», М., 1972, стр. 991.
22. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», М.—Л., 1965.
23. Н. С. Ениколопов, в сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966, стр. 327.
24. В. А. Мягченков, Материалы II Конф. молодых научных работников, Казань, 1965, стр. 64.
25. В. А. Мягченков, Труды Казанского химико-технологического ин-та им. Кирова, вып. 40, 1969, стр. 287.
26. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, А. К. Вагапова, Е. В. Кузнецов, Высокомол. соед., A15, 432 (1973).
27. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
28. F. T. Wall, Там же, 66, 2050 (1944).
29. G. Goldfinger, T. Kone, J. Chem. Phys., 12, 205 (1944).
30. Е. А. Бектюров, Р. Е. Легкунец, Высокомол. соед., A12, 626 (1970).
31. Е. А. Bekturov, L. A. Bitmendina, IUPAC Intern. Symp. Macromol. Chem., Leiden, Прерг. в. 1, 1970, с. 315.
32. Г. Моравец, в кн. Химические реакции полимеров, «Мир», М., 1971, т. 1, стр. 16.
33. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, Л. Н. Айзатуллова, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 9Б, 304 (1967).
34. F. S. Dainton, K. Ivin, D. R. Scheard, Trans. Faraday Soc., 52, 414 (1956).
35. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., B9, 251 (1967).
36. В. Ф. Куренков, Канд. дис., Казанский химико-технологический ин-т, Казань, 1969.
37. J. Skeist, J. Am. Chem. Soc., 68, 1781 (1946).
38. V. E. Meyer, G. G. Lurty, J. Polym. Sci., A3, 2843 (1965).
39. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., A11, 2348 (1969).
40. Махер Эль Сабей, С. И. Дмитриева, А. И. Мес, А. В. Троицкая, А. Н. Черкасов, С. И. Кленин, в кн. Труды проблемной лаборатории ЛИТЛП им. Кирова, вып. 13, Л., 1971, стр. 101.
41. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, ДАН СССР, 186, 631 (1969).
42. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, Труды Казанского химико-технологического ин-та им. Кирова, вып. 40, ч. II, 1969, стр. 44.
43. В. А. Мягченков, И. А. Кукушкина, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., A14, 2155 (1972).
44. G. Markert, Makromol. Chem., 103, 109 (1967).
45. G. Markert, Там же, 109, 112 (1967).
46. F. Lewis, J. Young, J. Polym. Sci., 54, 411 (1961).
47. Д. А. Топчиев, Докт. дис., Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР, М., 1973.
48. Г. Кантов, Химия и технология полимеров, 11, 25 (1967).
49. F. A. Bovey, J. Polym. Sci., 62, 197 (1962).
50. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель, ДАН СССР, 181, 147 (1967).
51. Г. Я. Котиковская, Б. Э. Гольцин, Е. Н. Ростовский, К. Л. Глазомицкий, в кн. Труды проблемной лаборатории ЛИТЛП им. Кирова, вып. 13, Л., 1971, стр. 152.

52. *К. Л. Глазомицкий, Л. Д. Мазо, А. И. Агеев, Т. Р. Кирпиченко, Б. Э. Гольцин, Е. С. Роскин*, Там же, стр. 166.
53. *Г. П. Попова, Т. Р. Кирпиченко, К. Л. Глазомицкий, Б. Э. Гольцин, Е. С. Роскин, Е. Н. Ростовский*, Изв. Вузов, химия и хим. технология, 12, 260 (1970).
54. *К. Л. Глазомицкий, Т. Р. Кирпиченко, Б. Э. Гольцин, Е. С. Роскин, Е. Н. Ростовский*, Ж. прикл. химии, 44, 1192 (1971).
55. *А. К. Вагапова*, Канд. дис., Химико-технологический институт, Казань, 1974.
56. *G. E. Ham*, J. Polym. Sci., 54, 247 (1961).
57. *G. E. Ham*, Там же, 45, 169, 177, 183 (1960).
58. *W. G. Barb*, Там же, 11, 117 (1953).
59. *А. Л. Изюмников, Ю. П. Вырский*, Высокомол. соед., A9, 1996 (1967).
60. *T. Alfrey, G. Goldfinger*, J. Chem. Phys., 12, 322 (1944).
61. *Ш. Наджисимутдинов, А. С. Тураев, Х. У. Усманов, К. А. Чулпанов*, ДАН СССР, 226, 1113 (1976).
62. *R. Simha, H. Brenson*, J. Chem. Phys., 12, 253 (1944).
63. *W. H. Stockmayer*, Там же, 13, 199 (1945).
64. *В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов*, Междунар. симпозиум по макромолекулярной химии, Монреаль, 1968, Препринт А-3, стр. 143.
65. *H. Morawetz, J. Rubin*, J. Polym. Sci., 57, 669 (1962).
66. *V. P. Barabanov*, Faserforschung und Textiltechnik, 24, 67 (1973).
67. *E. R. Alan, S. Eric*, Polyelectrolytes and Their Applications, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht, 1975.
68. *S. Riee, M. Nagasawa*, Polyelectrolyte Solution, Acad. Press., N. Y., 1961.
69. *В. А. Кабанов, Д. А. Топчиев*, Высокомол. соед., A13, 1324 (1971).
70. *В. А. Кабанов, В. П. Торчилин, В. П. Попов, Д. А. Топчиев*, Там же, B10, 796 (1968).
71. *В. П. Попов, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин*, Там же, B11, 583 (1969).
72. *Р. З. Шакиров, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, Л. П. Калинина*, Там же, A14, 38 (1972).
73. *В. Ф. Куренков, Т. А. Каспарова, Е. В. Кузнецов, В. А. Мягченков*, Труды Казанского химико-технологического ин-та им. Кирова, вып. 40, ч. II, 1969, стр. 283.
74. *Д. А. Топчиев, Р. З. Шакиров, Л. П. Калинина, Т. М. Карапутадзе, В. А. Кабанов*, Высокомол. соед., A14, 581 (1972).
75. *F. Schryver, G. Smits, J. Tiel*, Polymer Letters, 6, 551 (1966).
76. *С. Г. Бондаренко, А. Ф. Николаев*, Высокомол. соед., A12, 385 (1970).
77. *В. А. Мягченков, И. А. Кукушкина, В. Ф. Куренков*, Там же, A18, 602 (1976).
78. *V. F. Kurenkov, I. A. Kukuschkina, V. A. Mjagchenkov*, Europ. Polym. J., 12, 723 (1976).
79. *D. A. Kangas*, J. Polym. Sci., A-1, 8, 1813 (1970).
80. *О. Б. Птицын*, Высокомол. соед., 3, 1084, 1251, 1401 (1961).
81. *А. К. Крон, О. Б. Птицын*, Там же, 4, 1235 (1962).
82. *К. Б. Яцимирский*, Кинетические методы анализа, «Химия», М., 1967.
83. *A. A. Frost, R. C. Pearson*, Kinetics and Mechanism, Acad. Press, N. Y.—London, 1960.
84. *В. Р. Георгиева, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин*, ДАН СССР, 190, 1128 (1970).
85. *V. A. Mjagchenkov, V. F. Kurenkov, N. A. Archireeva, S. Ya. Frenkel*, III Microsymposium «Distribution Analysis and Fractionation of Polymers», Abstracts G5, Prague, 1968.
86. *V. A. Mjagchenkov, V. F. Kurenkov, A. K. Vagapova, S. Ya. Frenkel*, Там же, Abstracts G4.
87. *В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, С. Я. Френкель*, Высокомол. соед., A10, 1740 (1968).
88. *В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов*, в сб.: Промышленность химреактивов и особо чистых веществ, вып. 12, М., 1968, стр. 167.
89. *V. A. Mjagchenkov, V. F. Kurenkov, E. V. Kuznetsov, S. Ya. Frenkel*, Europ. Polym. J., 6, 63 (1970).
90. *В. Консулов*, канд. дис., Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности им. Кирова, Л., 1975.
91. *K. Plochocka, T. Wojanarowsky*, Europ. Polym. J., 7, 797 (1971).
92. *В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, В. А. Мягченков*, Труды химико-технологического института им. Кирова, вып. 40, ч. II, Казань, 1969, стр. 38.
93. *D. Jordan, T. Cigicsev*, Polymer, 1, 185, 202 (1960).
94. *H. Terayama*, J. Polym. Sci., 19, 181 (1956).
95. *В. А. Мягченков, Л. А. Ларионова, А. К. Вагапова, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель*, ДАН СССР, 207, 377 (1972).
96. *С. А. Гликман*, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд-во Саратовского ун-та, Саратов, 1959.

97. Р. Е. Легкунец, В. В. Роганов, Е. А. Бектуроев, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1972, 67.
98. I. B. Lando, I. Semen, B. Farmer, *Macromolecules*, 3, 524 (1970).
99. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Междунар. симпозиум по кинетике и механизму полиреакций, Препринты докладов, Будапешт, 1969, секция 5/42, стр. 175.
100. В. М. Гальперин, А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Высокомол. соед., A17, 575 (1975).
101. С. Я. Френкель, В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, в сб. Труды проблемной лаборатории ЛИТЛП им. Кирова, вып. 13, Л., 1971, стр. 133.
102. В. Д. Безуглый, И. Б. Воскресенская, Т. А. Алексеева, М. М. Гернер, Высокомол. соед., A17, 100 (1975).
103. В. А. Мягченков, А. К. Вагапова, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, ДАН СССР, 210, 151 (1973).
104. S. Franko, A. Leoni, *Polymer*, 14, 2 (1973).
105. M. Jacob, G. Smits, D. Schryver, *J. Polym. Sci.*, B10, 669 (1972).
106. В. Г. Каган, Гетерогенные равновесия, «Химия», Л., 1968.
107. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, М., 1968.
108. Н. Н. Славницкая, Ю. Д. Семиков, А. В. Рябов, Высокомол. соед., B18, 837 (1976).
109. С. М. Самойлов, С. Т. Пудовик, М. Ш. Ягфаров, В. Н. Монастырский, Высокомол. соед., A17, 2035 (1975).
110. К. Айвин, в кн. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, «Мир», М., 1977, стр. 617—624.
111. R. Ferrutti, G. Audusio, A. Fere, *Polymer Letters*, 12, 451 (1974).
112. M. Okoda, Y. Ischii, *Makromol. Chem.*, 80, 196 (1964).
113. K. Tada, T. Saegusa, Y. Farukawa, Там же, 71, 74 (1964).
114. С. П. Мицикендер, Н. Н. Иванов, А. А. Коротков, Высокомол. соед., 3, 319 (1961).
115. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, М., 1962.
116. В. А. Мягченков, Л. А. Ларионова, Н. Д. Агапова, Каучук и резина, 1973, 7.
117. В. А. Мягченков, Л. А. Ларионова, Там же, 1974, 5.
118. А. Д. Литманович, докт. дис., Ин-т нефтехимического синтеза АН СССР, М., 1972.
119. A. Litmanovich, V. Stern, *J. Polym. Sci.*, C15, 1375 (1967).
120. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, Высокомол. соед., A9, 1016 (1967).
121. Г. Г. Карташева, Канд. дис. ИВС АН СССР, Л., 1971.
122. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Г. Ф. Саблина, Высокомол. соед., A14, 1156 (1972).
123. Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, А. Л. Клебанский, С. Н. Ларионова, А. В. Харламова, Химия гетероциклических соединений, 1967, 819.
124. V. A. Mjagchenkov, V. F. Kurenkov, *J. Polym. Sci.*, A7, 3279 (1969).
125. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1969 (1947).
126. T. Alfrey, C. Price, *J. Polym. Sci.*, 2, 101 (1947).
127. Т. Алфрей, Д. Янг, в кн. Сополимеризация, Изд. иностр. лит., М., 1971, стр. 65.
128. F. R. Mayo, K. F. Wilzbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1124 (1949).
129. А. А. Лебедев, Канд. дис., Ленинградский технологический институт, Л., 1962.
130. Д. Мак-Колл, В. Слихтер, в кн. Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», М., 1968, стр. 261.
131. О. Фукс, В. Шмидер, в кн. Фракционирование полимеров, «Мир», М., 1971, стр. 292.
132. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул, «Химия», М., 1977.
133. Береснев В. В., Зарипов И. Н., Кирпичников П. А., Мягченков В. А. В кн. «Карбоновые полимеры», «Наука», М., стр. 196, 1977.
134. Гордиенко В. И., Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Петров Г. Н., Каучук и резина, 1977, 5.
135. Зарипов И. Н., Береснев В. В., Кирпичников П. А., Высокомол. соед., A18, 2228 (1976).
136. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», М., 1977.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР, Ленинград