

УДК 547.914.3

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

С. И. Кучанов, Е. Б. Брун

Проведен критический анализ расчетно-теоретических работ в области гомогенной поликонденсации на основе универсальной классификации используемых в них кинетических и термодинамических моделей. Обсуждены границы применимости этих моделей с точки зрения физико-химических особенностей описываемых ими процессов и проведено сравнение рассчитанных на их основе параметров с соответствующими экспериментальными данными. Сформулированы основные задачи, стоящие перед количественной теорией поликонденсации на современном этапе ее развития.

Библиография — 297 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	297
II. Линейная поликонденсация	303
III. Разветвленная поликонденсация	317

I. ВВЕДЕНИЕ

Поликонденсационный метод синтеза полимеров является в настоящее время одним из наиболее распространенных для получения синтетических высокомолекулярных продуктов. Широкие возможности этого метода связаны с большим разнообразием используемых мономеров и химических реакций, приводящих к образованию макромолекул. Вследствие практической важности поликонденсации ей посвящено огромное число экспериментальных исследований. Здесь следует отметить большой вклад, который внесли работы В. В. Коршака и его научной школы в развитие представлений о поликонденсационных процессах. Эти работы позволили понять ряд важных особенностей поликонденсации, а также получить новые полимеры с ценными эксплуатационными свойствами.

Сейчас накоплен огромный экспериментальный материал по поликонденсации. Обобщение и систематизацию его можно найти в монографиях, посвященных как отдельным важным классам поликонденсационных полимеров¹⁻⁵, так и общим закономерностям поликонденсации⁶⁻¹⁰. Однако во всех указанных монографиях, за исключением известной книги Флори¹¹, приводятся в основном лишь экспериментальные данные, а вопросам количественной теории и расчетным работам уделяется очень незначительное место. Вместе с тем при проектировании промышленных производств одной из важнейших является задача выбора оптимальных условий проведения поликонденсационных процессов. Для ее успешного решения необходимо иметь хорошо разработанную количественную теорию этих процессов¹², позволяющую создавать их адекватные математические модели и проводить на них с помощью ЭВМ поиск оптимальных технологических режимов поликонденсации.

В настоящем обзоре критически проанализированы опубликованные расчетно-теоретические работы, посвященные гомофазным поликонден-

сационным процессам. При этом основное внимание уделено обсуждению исходных постулатов теории, иллюстрации возможностей различных методов расчета, а также общим проблемам современной количественной теории поликонденсации. Некоторые результаты теории гетерофазной поликонденсации приведены в обзоре¹³.

Для детального статистического описания продуктов линейной гомополиконденсации достаточно определить только их молекулярно-массовое распределение (ММР). Если в ходе процесса заметно протекает реакция циклизации, то необходимо еще найти ММР циклических молекул. Молекулы сополимеров различаются не только степенью полимеризации (размером), но и долями звеньев различных типов (составом). Поэтому неоднородность продуктов сополиконденсации будет описываться функцией размер — состав распределения (РСР). Кроме того, макромолекулы сополимеров при одинаковых размере и составе могут иметь совершенно различную микроструктуру, характеризующуюся способом распределения звеньев в цепи. При переходе от линейных к разветвленным полимерам необходимо при их статистическом описании учитывать, что, помимо указанных характеристик, макромолекулы отличаются также своими пространственными конфигурациями, в частности числом и длинами боковых ответвлений и межузловых цепей, хотя для многих практических целей нет необходимости при описании процесса различать все возможные изомеры.

Перечисленные статистические характеристики определяют первичную, т. е. конфигурационную, структуру макромолекул, которая несет определенную информацию об их возможных конформациях и вторичных надмолекулярных структурах, а следовательно, и о физико-химических свойствах полимеров. Таким образом, основной задачей количественной теории поликонденсации является установление расчетных зависимостей соответствующих статистических параметров первичной структуры полимерного образца от состава исходной мономерной смеси и термодинамических или кинетических параметров, т. е. от констант равновесия или скорости реакций, протекающих в процессе синтеза полимера. Решение этой задачи позволит научно обоснованно подходить к выбору оптимальных условий проведения поликонденсации с целью получения полимеров с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

В процессе поликонденсации возможно одновременное протекание нескольких различных типов элементарных реакций. Основным из них является рост цепи — взаимодействие двух функциональных групп разных молекул с образованием между ними соответствующей связи, которую в дальнейшем будем называть «внутримолекулярная связь». При этом происходит соединение двух реагирующих молекул мономеров, олигомеров или полимеров в одну, которое часто (но не обязательно) сопровождается выделением молекулы низкомолекулярного продукта. Общей чертой поликонденсации¹⁴ является то, что в ходе ее любые две молекулы исходных или промежуточных продуктов в реакционной смеси, содержащие взаимодействующие функциональные группы, могут вступить в реакцию конденсации друг с другом. Обратной реакцией по отношению к росту является деструкция цепей. При достаточно больших величинах константы равновесия k этой пары элементарных реакций деструкцией в ходе поликонденсации всегда можно пренебречь и рассматривать последнюю как необратимый процесс. Если же значение k невелико, то обратимость поликонденсации становится существенной. В то время как необратимая поликонденсация всегда неравновесна, обратимая поликонденсация может протекать как в равновесных, так и в неравновесных

условиях. Для осуществления равновесного режима необходимо отводить низкомолекулярный побочный продукт из зоны реакции достаточно медленно, чтобы в каждый момент времени система находилась в состоянии термодинамического равновесия, отвечающего текущей концентрации побочного продукта. Скорость его отвода из реакционной зоны, очевидно, определяет общую скорость такой равновесной поликонденсации. Если же скорость отвода побочного продукта сравнима со скоростью его образования в реакции конденсации, то обратимая поликонденсация будет протекать в неравновесном режиме.

Помимо роста и деструкции полимерных цепей в ходе поликонденсации возможны элементарные реакции межцепного обмена, обрыва цепи и внутримолекулярной циклизации. Реакции межцепного обмена, не влияя на среднечисловую степень полимеризации, могут в значительной мере определять форму ММР и РСР полимера. Обменные реакции бывают двух типов. Для первого из них элементарным актом является взаимодействие концевой функциональной группы с внутримолекулярной связью, а для второго — взаимодействие двух таких связей между собой. При расчете обратимой поликонденсации помимо концевых функциональных групп (например, гидроксильных, карбоксильных или аминогрупп) следует как «внутренние» функциональные группы рассматривать внутримолекулярные связи (например, эфирные или амидные), поскольку они вступают в элементарные реакции деструкции и межцепного обмена. Реакции обрыва цепи при поликонденсации, заключающиеся в химической дезактивации концевых функциональных групп, часто протекают в результате взаимодействия последних с монофункциональными соединениями, которые либо вводятся специально, либо присутствуют в системе как примеси. При внутримолекулярной циклизации обе реагирующие функциональные группы принадлежат одной и той же молекуле, поэтому такая реакция, увеличивая конверсию групп, не приводит к росту молекулярной массы полимера*. При выполнении практических расчетов обычно нет необходимости учитывать все элементарные реакции, так как многие из них в условиях проведения конкретного процесса протекают столь незначительно, что при составлении кинетической схемы этого процесса ими можно пренебречь.

При расчете статистических характеристик первичной структуры продуктов поликонденсации используются два различных подхода: кинетический и статистический. Первый из них заключается в составлении и решении уравнений материального баланса для концентраций всех типов молекул, участвующих в рассматриваемом процессе. При втором подходе рассчитываются доли молекул с заданной конфигурацией среди всех остальных в реакционной смеси. Эти доли отождествляются с вероятностью того, что выбранная наугад молекула имеет соответствующую конфигурацию. Существуют различные варианты статистического подхода к вычислению указанных вероятностей молекул, причем даже для одного и того же класса процессов можно одновременно воспользоваться несколькими из них. Наиболее удобным является представление каждой макромолекулы как отдельной реализации определенного случайного процесса условного движения вдоль полимерной цепи и вычисление вероятностей этих реализаций с помощью теории соответствующих процессов.

Статистический метод расчета поликонденсационных процессов был впервые предложен Флори еще в конце тридцатых годов¹¹ и нашел за-

* В настоящем обзоре не рассматриваются процессы поликонденсации, когда в реакцию циклизации могут вступать лишь соседние по цепи функциональные группы.

тем самое широкое применение при количественном описании большого числа как линейных, так и разветвленных полимеров. Основным достоинством статистического подхода является то, что он позволяет исчерпывающим образом, и притом сравнительно просто, описать детальную конфигурационную структуру макромолекул в терминах нескольких вероятных параметров. Однако вопрос о выборе типа случайного процесса для описания продуктов конкретной поликонденсационной системы в принципе не может быть решен в рамках самого статистического метода. Ответ на этот вопрос дает кинетический подход, который одновременно позволяет выразить соответствующие вероятностные параметры этого случайного процесса через кинетические константы, концентрации реагентов и иные измеряемые величины. Для строгого обоснования применимости той или иной модификации статистического подхода к описанию первичной конфигурационной структуры продуктов равновесной поликонденсации используют общие принципы статистической физики и химической термодинамики, в частности принцип детального равновесия. Так, в равновесии вероятность обнаружить в системе произвольную макромолекулу определяется изменениями свободной энергии в результате образования всех ее внутримолекулярных связей и, как следует из принципа детального равновесия, не зависит от очередности, в которой эти связи появились, т. е. от предыстории системы. Исходя из общих термодинамических соотношений, можно выразить изменение свободной энергии при образовании внутримолекулярных связей через константы равновесия соответствующих элементарных реакций, отвечающих стехиометрической схеме рассматриваемого процесса. Это дает возможность определить через них вероятностные параметры, используемые при статистическом подходе.

В ходе развития количественной теории поликонденсации можно отчетливо проследить два этапа. На первом из них, берущем начало с основополагающих работ Флори¹¹, рассматриваются только системы, которые мы в дальнейшем будем называть идеальными. В них отсутствуют внутримолекулярные реакции, а для межмолекулярных реакций имеет место принцип Флори. Согласно этому фундаментальному принципу, активность любой функциональной группы определенного типа в каждой из элементарных реакций является одной и той же независимо от того, какой молекуле данная группа принадлежит и в каком месте этой молекулы находится. Модель идеальных поликонденсационных систем, разработке которой посвящено основное число опубликованных теоретических работ, позволила провести с помощью различных методов расчет необходимых статистических характеристик продуктов наиболее общих поликонденсационных процессов с участием любого числа мономеров произвольной функциональности с функциональными группами разных типов. Задачу построения теории идеальной поликонденсации можно считать сейчас в основном решенной¹². Следующий этап состоит в количественном описании систем, отличных от идеальных. Попытки расчета таких систем обычно связаны с преодолением принципиальных трудностей, а разнородность факторов, способствующих отклонению от идеальности, не позволяет использовать для этого какой-либо единый подход. Поэтому в настоящее время данный этап развития теории еще далек от завершения.

Отметим физические предпосылки, лежащие в основе исходных постулатов модели идеальных поликонденсационных систем, и укажем некоторые причины, которые могут привести к нарушению этих постулатов. Прежде всего следует отметить, что реакции поликонденсации являются сравнительно медленными и поэтому в жидкофазных условиях проте-

кают обычно так, что их скорость, как правило, не лимитируется диффузионными факторами. Межмолекулярные реакции имеют второй порядок, в то время как внутримолекулярные — первый, что приводит к увеличению относительной доли последних с разбавлением реакционной смеси инертным растворителем. Легко получить условие, когда при описании кинетики процесса можно пренебречь реакциями циклообразования. Вероятности в единицу времени произвольно выбранной функциональной группы некоторой макромолекулы вступить в конкурирующие реакции конденсации меж- или внутримолекулярного типа равны соответственно kC и k' , где k и k' — константы скоростей би- и мономолекулярной реакций, а C — концентрация функциональных групп в системе. Величина k' пропорциональна числу таких конформаций исходной молекулы, для которых в непосредственной окрестности выбранной группы содержится еще одна группа этой молекулы, т. е. эффективной локальной концентрации c , которую создают вблизи выбранной все остальные группы молекулы в результате ее конформационных перестроек. Поскольку в системе предполагается конформационное равновесие, то значение c совпадает с концентрацией соответствующих конформеров. Если функциональные группы в молекуле разделены достаточно большим числом внутримолекулярных связей, то коэффициент пропорциональности между k' и c равен k , так как вероятности элементарного акта внутри- и межмолекулярной реакций в этом случае будут одинаковы. Следовательно, $k' \ll kC$ и пренебрежение внутримолекулярными реакциями правомерно при $c \ll C$. Величина C уменьшается пропорционально разбавлению системы, а c определяется конфигурацией и сегментальной подвижностью (гибкостью) цепей полимера и практически не зависит от степени разбавления, хотя может меняться при переходе от одного растворителя к другому. Если предположить, что скорости обратных реакций не зависят от конформационной структуры молекул, то все сказанное выше относительно констант скоростей реакций конденсации целиком переносится и на соответствующие константы равновесия k' и k . В частности, если вступающие в реакцию функциональные группы разделены большим числом внутримолекулярных связей, то отношение k'/k равно эффективной концентрации c . В равновесии отношение c/C определяет тот вклад в изменение свободной энергии макромолекулы при данной внутримолекулярной реакции, который связан с уменьшением в ходе ее числа возможных конформаций этой молекулы. Следовательно, значение c однозначно определяется конформационной энтропией макромолекулы и может быть рассчитано термодинамическими методами.

Возможные причины отклонений от принципа Флори по аналогии с конформационными свойствами макромолекул можно разбить на два класса: эффекты ближнего и дальнего порядка. К первым относятся так называемые эффекты замещения, связанные со стерическими, индукционными или другими типами влияния прореагировавших функциональных групп на активность соседних с ними непрореагировавших функциональных групп. При этом говорят об эффекте замещения первого порядка, если реакционная способность группы зависит от состояния функциональных групп только в одном с ней мономерном звене. Иногда необходимо учитывать и возможность эффектов замещения более высоких порядков, когда на реакционную способность группы оказывают влияние состояния групп в соседних звеньях. Эффекты дальнего порядка обусловлены возможным влиянием растворителя на пространственную конформационную структуру макромолекул и, как следствие, на активность содержащихся в них функциональных групп. Например, при переходе от «хороших» к «плохим» растворителям возможно сжатие реагирующих

макромолекул, сопровождающиеся уменьшением доступности их функциональных групп и в пределе приводящее даже к полной потере этими группами реакционной способности в результате их внутримолекулярного «захоронения». Учет в теории поликонденсации таких эффектов дальнего порядка, когда доступность каждой отдельной группы для ее реакций с другими группами определяется конформационно-конфигурационной структурой всей макромолекулы, является существенно более сложной задачей по сравнению с учетом эффектов ближнего порядка. В последнем случае расчет поликонденсационных систем, учитывающих эффект замещения, проводится с использованием обобщенного принципа Флори¹², согласно которому активность любой функциональной группы в молекуле может зависеть только от микроструктуры соседних с ней участков полимерной цепи и изменяться в ходе процесса за счет изменения этой микроструктуры, связанного со вступлением в реакцию соседних групп.

Количественная теория поликонденсации, в которой строго рассмотрены эффекты дальнего порядка, в настоящее время практически отсутствует. Трудности ее построения обусловлены неприменимостью в этом случае принципа Флори даже в его обобщенной формулировке. Такая теория требует рассмотрения конформационно-конфигурационной статистики реагирующих молекул. Что касается внутримолекулярных реакций, то они в отличие от межмолекулярных вообще не могут быть рассчитаны в рамках теории, которая учитывает лишь эффекты ближнего порядка. Это естественно, так как взаимодействие любой пары функциональных групп внутри одной молекулы существенно зависит от их относительного расположения в ней и возможного выбора равновесных конформаций этой молекулы, которые определяют вероятность пространственного сближения рассматриваемых групп на расстояние, необходимое для протекания акта химической реакции.

Следует отметить важное свойство идеальных поликонденсационных систем, связанное со случайным характером реакций в них. Любые статистические характеристики продуктов идеальной поликонденсации в каждый момент времени не зависят от предыстории системы, т. е. от того, в равновесных или нет условиях проходит процесс, протекают ли вообще деструктивные и обменные реакции или процесс идет полностью необратимо. Они целиком определяются концентрациями концевых функциональных групп и внутримолекулярных связей каждого типа в данный момент времени. Это позволяет при расчете таких систем каким-либо статистическим методом выбирать количества функциональных групп и связей каждого типа в произвольной молекуле в качестве параметров, однозначно задающих ее вероятность. То, что в случае неравновесных процессов состояние системы, как и при равновесии, не зависит от ее предыстории, связано с идеальностью этих процессов и может не выполняться при отклонении от последней; тогда вероятность появления той или иной молекулы в отсутствие равновесия может зависеть и от очередности, в которой образовывались ее связи. Поэтому при описании статистическим методом продуктов неидеальных поликонденсационных процессов в отсутствие равновесия всегда необходима проверка этого метода на адекватность выбранной модели с помощью соответствующих кинетических уравнений.

Далее мы будем обозначать различные мономеры последовательно-стями букв, первая из которых (R, S, ...) соответствует мономерному звену, а каждая из последующих (A, B, ...) — определенному типу функциональных групп в мономере. Если в нем содержится несколько одинаковых групп, то число их будет обозначаться верхним индексом у соответствующей буквы.

II. ЛИНЕЙНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Для получения макромолекул линейного строения используют бифункциональные мономеры. В зависимости от их числа и типа различают гомополиконденсацию, гетерополиконденсацию и сополиконденсацию. Продуктами первых двух процессов являются гомополимеры, элементарное звено которых соответственно состоит либо из одного, либо из двух мономерных звеньев, а продуктами третьего — сополимеры, макромолекулы которых в пределах одного образца отличаются размером, составом и микроструктурой. Примерами гомополиконденсации могут служить процессы получения полиамидов из аминокислот (исходный мономер RAB , причем взаимодействуют только A с B) и простых полиэфиров из гликолей (мономер RA^2). При гетерополиконденсации исходная смесь состоит обычно из двух симметричных мономеров типа RA^2 и SB^2 с двумя разнотипными группами A и B , хотя возможны процессы более общего типа $RA_1A_2 + SB_1B_2$, когда однотипные группы в каждом из несимметричных мономеров отличаются своими активностями. Продукты гетерополиконденсации $\sim RSRSR \sim$, типичными примерами которой могут служить образование полиамидов из диаминов и дикарбоновых кислот или синтез сложных полиэфиров из хлорангидридов дикарбоновых кислот и гликолей, состоят из строго чередующихся мономерных звеньев R и S , т. е. элементарным звеном образующихся гомополимеров здесь является RS . За исключением гетерополиконденсации все процессы с числом мономеров более одного относят к сополиконденсации. Простейшими характерными случаями линейной сополиконденсации являются биполиконденсация и интербиполиконденсация. Примером первого процесса является такой, когда хотя бы один из двух исходных мономеров (например, amino- или оксикислота) способен в данных условиях вступать в гомополиконденсацию. Во втором процессе одновременно участвуют три мономера, например $S_1A_1^2 + S_2A_2^2 + IB^2$, причем первые два, называемые сомономерами, между собой не реагируют, но каждый из них способен вступать в гетерополиконденсацию с третьим компонентом (интермономером). Активности двух функциональных групп любого из мономеров могут, вообще говоря, быть разными. Процессы подобного типа с произвольным числом сомономеров называются интерсополиконденсацией. Далее, если это особо не оговаривается, под гетерополиконденсацией и интерсополиконденсацией будут пониматься процессы с участием симметричных мономеров.

1. Идеальные гомо- и гетерополиконденсация

Первые расчетно-теоретические работы, относящиеся к линейной поликонденсации, были опубликованы еще в конце тридцатых годов^{15, 16}. В своей основополагающей работе¹⁵ Флори с помощью предложенного им принципа впервые рассчитал статистическим методом ММР продуктов гомо- и гетерополиконденсации в предположении отсутствия реакции циклообразования. Среднечисловая степень полимеризации P_N , весовая функция распределения $f_w(l)$ молекул по степени полимеризации l (ММР) и характеризующий его ширину коэффициент полидисперсности K_n , вычисленные в¹⁵ для гомополиконденсации

$$P_N = (1 - p)^{-1}, \quad f_w(l) = (1 - p)^2 l p^{l-1}, \quad K_n = 1 + p \quad (1)$$

определяются единственным параметром p , который равен конверсии функциональных групп. Этими же формулами описываются продукты гетерополиконденсации эквимоллярной смеси мономеров, а для неэквимо-

лярных исходных смесей в работе¹³ также выведены соответствующие формулы. В последнем случае формулой $a_i b^i$ (где $i=1, 2, 3$) описывается ММР каждого из трех типов молекул, отличающихся типами концевых функциональных групп, причем для каждого из них имеется свое значение a_i . Такого типа распределения можно назвать обобщенным распределением Флори.

В дальнейшем эти соотношения неоднократно выводились заново несколькими различными способами. Так, пользуясь принципом детального равновесия, Шульц¹⁶ рассчитал ММР продуктов равновесной гомополиконденсации и нашел теоретическую зависимость молекулярной массы полимера от константы равновесия реакции. В дальнейшем Мегги¹⁷ обобщил эти результаты на равновесную гетерополиконденсацию. В начале 40-х годов Флори^{18, 52} предложил два термодинамических способа вывода ММР в равновесных системах. Для расчета наиболее вероятного распределения Флори (1) использовали различные модификации статистического метода, в частности, исходили из рассмотрения случайного процесса блуждания по прямой¹⁹ и конволюционного интеграла²⁰. Кинетический метод также широко использовался при расчетах ММР полимера. Этим методом было выведено распределение Флори (1) для продуктов необратимой²¹ и обратимой²² поликонденсации в закрытой системе, а также равновесной поликонденсации²³ с учетом возможного отвода побочного продукта из зоны реакции. В кинетических схемах, принятых в работах²¹⁻²³, не учитывались обменные реакции. Было высказано предположение²⁴, что их протекание приводит к сужению ММР по сравнению с законом Флори. Однако упрощенный кинетический расчет ММР в системе, где протекает обменная реакция типа алкоголиза или ацидолиза и отсутствуют рост и деструкция макромолекул, приводит в равновесии к распределению (1)²⁵. Рассмотрение общей кинетической схемы обратимой гомополиконденсации²⁶ с учетом всех упомянутых реакций показывает, что продукты этого процесса на всех его стадиях будут описываться распределением Флори. Хотя подобного общего кинетического расчета для гетерополиконденсации проведено не было, есть все основания полагать, что при эквимольной смеси исходных мономеров (а только тогда и возможно образование высокомолекулярных продуктов) ММР полимера для произвольного обратимого процесса также будет определяться формулой (1), поскольку она строго доказана для двух противоположных предельных случаев: необратимой и равновесной гетерополиконденсации.

Теоретическому исследованию влияния реакции обрыва цепи на статистические характеристики полимера посвящены работы²⁷⁻³⁰. Впервые ММР и соответствующие ему значения P_n и K_n продуктов гомо- и гетерополиконденсации были вычислены статистическим методом Кейзом²⁷. Соколов с сотр.²⁸ рассчитали аналитически и численно на ЭВМ значение P_n полимера для различных кинетических схем и механизмов дезактивации функциональных групп. В частности, они рассматривали обрыв как на примесях, так и на побочном продукте, выделяющемся в ходе процесса. В^{29, 30} выписана бесконечная цепочка кинетических уравнений для концентраций различных индивидуальных продуктов необратимой гомополиконденсации с учетом обрыва цепи на примеси. Точного решения этой системы авторами не найдено; приведены некоторые приближенные результаты, которые показывают, что реакция обрыва цепи может приводить в некоторых случаях к заметному сужению ММР.

Имеются статистические^{27, 31} и кинетические³² расчеты гетерополиконденсации двух мономеров, один из которых содержит группы различной активности. Показано, что ММР продуктов такого процесса описы-

вается обобщенным распределением Флори, которое (при одном и том же значении P_N) будет тем шире, чем сильнее отличаются активности однотипных групп.

Расчетным путем исследован³³ вопрос о влиянии скорости подачи одного из мономеров в зону реакции на статистические характеристики продуктов необратимой гетерополиконденсации. Используя кинетический метод, автор показал, что ММР полимера описывается законом Флори, а значение P_N может быть большим даже при значительном нарушении условия эквимоллярности исходных соединений, если только скорость подачи взятого в избытке мономера достаточно мала. В этом случае выведена простая формула, позволяющая по результатам измерения зависимости P_N от скорости дозировки определить значение константы скорости реакции конденсации.

В работе³⁴ обращено внимание на то, что при расчетах кинетики поликонденсации необходимо учитывать уменьшение объема системы в ходе процесса. Возникающая при игнорировании этого фактора ошибка может, по мнению автора³⁴, достигать нескольких десятков процентов.

2. Неидеальные системы

Поскольку ММР полимера при идеальной поликонденсации должно описываться распределением Флори со значением коэффициента полидисперсности K_n , близким к двум, то любое отклонение от этого значения связано с нарушением условий идеальности системы. Анализ экспериментальных данных, приведенных, например, в обзоре³⁵, показывает, что наряду с идеальными поликонденсационными системами имеются и такие, которые этой модели не адекватны. Их ММР оказывается более широким ($K_n > 2$), либо (что наблюдается чаще) более узким ($K_n < 2$) по сравнению с распределением Флори. Остановимся далее на моделях поликонденсации, в которых учитываются те или иные отклонения системы от идеальной.

Простейшей из них является модель «эффекта замещения» первого порядка, согласно которой активности функциональных групп мономеров отличаются от остальных, для которых предполагается выполнение принципа Флори. Статистический²⁷ и кинетический³⁶ расчеты показывают, что ММР продуктов необратимой гетерополиконденсации двух симметричных мономеров $RA_2 + SB^2$, первый из которых имеет зависимые группы, а второй независимые, будет описываться обобщенным законом Флори. Его статистические параметры выражаются через конверсию p , исходные доли мономеров и относительную активность κ первой вступающей в реакцию группы мономера по сравнению с оставшейся в нем непрореагировавшей второй группой. При этом системы с $\kappa \geq 0,5$ имеют ширину ММР полимера такую же ($K_n = 2$), как если бы они были идеальными, а системы со значительным ускоряющим эффектом замещения, в которых $\kappa < 0,5$ характеризуются заметно большей полидисперсностью ($2 < K_n < 4$). Интересно, что формулы для ММР полимера в этой системе по виду не отличаются от ММР продуктов поликонденсации в системе $RA_1A_2 + SB^2$ мономеров с независимыми, но различными группами в одном из них. Необратимая гетерополиконденсация, когда оба мономера содержат зависимые функциональные группы, в рамках модели «эффекта замещения» первого порядка рассмотрена в работах^{37, 38}. Соколов с сотр.³⁷ численно на ЭВМ рассчитали P_N полимера при различных значениях четырех кинетических констант, описывающих в выбранной модели все возможные реакции роста цепи. Вычисления показали, что чем больше активность вторых групп мономеров по сравнению с первыми, тем более

высокомолекулярный полимер получается при одинаковом значении конверсии. Когда указанная разница в активностях становится достаточно большой в обоих мономерах, то процесс принимает черты, характерные для полимеризации, поскольку высокомолекулярные продукты могут образовываться при нестехиометрическом отношении исходных мономеров и неполной конверсии. Поликонденсационные системы такого типа пока экспериментально не обнаружены. Кейз³⁸ получил статистическим методом функцию ММР полимера для наиболее общего случая необратимой гетерополиконденсации, когда оба мономера имеют не только зависимые, но и различные по начальной активности группы. Эта функция является обобщенным распределением Флори, аналогичным выведенному для гетерополиконденсации мономеров с независимыми группами. Однако поскольку кинетическое обоснование данного результата отсутствует, вопрос о его справедливости остается пока открытым. Для равновесного процесса этот результат может быть строго обоснован³⁹, исходя из фундаментальных термодинамических принципов. В работе³⁹ указан общий алгоритм вычисления ММР равновесных продуктов поликонденсации в модели «эффекта замещения» произвольного порядка и указано число независимых термодинамических параметров этой модели.

В настоящее время не вызывает сомнения, что для многих поликонденсационных систем приближение идеальности не выполняется и при их расчете необходимо учитывать эффекты замещения⁶. В особенности это относится к поликонденсации мономеров ароматического ряда, которые очень часто имеют зависимые функциональные группы. Для обоснования модели «эффекта замещения» и определения ее параметров обычно проводят кинетические исследования реакций бифункциональных мономеров с соответствующими монофункциональными соединениями в условиях, близких к условиям поликонденсации.

Такие исследования на модельных системах⁴⁰⁻⁴² и ⁴³⁻⁴⁷ позволили количественно оценить относительную активность κ первых и вторых групп мономеров (бисфенолов, дихлорангидридов, дикарбоновых кислот, ароматических диаминов), участвующих в процессах акцепторно-каталитической полиэтерификации и полиамидирования. Результаты работ⁴⁰⁻⁴⁷ показывают, что для большинства исследованных мономеров $\kappa > 1$, причем первая группа может быть активнее второй в несколько раз. Весьма интересным представляется комплексный подход^{46, 48}, позволяющий установить адекватность модели «эффекта соседа» для описания конкретных процессов неравновесной гетерополиконденсации и одновременно указать ее параметры. В работах^{46, 48} на основе корреляционных соотношений, полученных для реакционных серий монофункциональных соединений, приведено корреляционное уравнение, с помощью которого вычислены по четыре кинетические константы реакций первых и вторых групп для каждой из двадцати различных пар мономеров: ароматический диамин + дихлорангидрид дикарбоновой кислоты. Затем значения этих констант были подставлены в систему четырех кинетических уравнений для функциональных групп, которая решалась далее на ЭВМ. Сравнение полученных решений с экспериментальными данными по кинетике начальной стадии поликонденсации показало^{46, 48} их удовлетворительное согласие для всех двадцати исследованных систем. Убедительное экспериментальное обоснование адекватности модели «эффекта замещения» для описания равновесной поликонденсации было, по-видимому, впервые дано в работах Чалла⁴⁹⁻⁵¹ на примере синтеза полиэтилентерефталата.

В рассмотренных выше работах полностью игнорировалось влияние растворителя и объемных эффектов дальнего порядка на статистические

характеристики полимера. Было предпринято несколько попыток учесть эти эффекты в теории равновесной поликонденсации^{52–57}. В работах^{52–53} равновесное ММР полимера рассчитывали, минимизируя свободную энергию системы. При этом в выражении для энергии добавляли слагаемое, описывающее взаимодействие молекул полимера с растворителем. Вид этого слагаемого определяется выбором конкретной модели такого взаимодействия из числа известных в теории полимерных растворов. Так, для концентрированных растворов показано^{52–54}, что в случае решетчатой модели Флори — Хаггинса ММР продуктов равновесной поликонденсации описывается законом Флори. Если исходить из других решетчатых моделей, то могут получаться иные распределения⁵⁴. Нетрудно показать¹⁰⁶, что распределение Флори получается, когда свободная энергия макромолекулы с учетом взаимодействия с растворителем линейно зависит от ее степени полимеризации. Этому условию из рассмотренных в работе⁵⁴ моделей удовлетворяет только модель Флори — Хаггинса. В работах^{55–57} рассчитывалось равновесное ММР полимера в таких разбавленных растворах, где можно пренебречь взаимодействием между сегментами разных цепей. Авторы^{55–56} для определения свободной энергии системы также использовали решетчатую модель. Оказалось⁵⁵, что в плохом растворителе ММР получается более узким, а в хорошем — более широким, чем распределение Флори. Кроме того, в хорошем растворителе существует критическое значение среднечисловой степени полимеризации, выше которой ММР становится бимодальным⁵⁶. В работе⁵⁷ с помощью специальных методов статистической физики рассмотрен достаточно разбавленный раствор, но только в системах, близких к Θ -условиям. При этом автор⁵⁷ пришел к прямо противоположным, чем в работе⁵⁵, результатам: в плохом растворителе равновесное ММР полимера расширяется, а в хорошем — сужается по сравнению с распределением Флори. Это противоречие, в частности, показывает, что в количественном изучении влияния эффектов дальнего порядка и растворителя на статистические характеристики продуктов даже равновесных поликонденсационных процессов имеется еще много дискуссионных вопросов и нерешенных проблем.

Тем более это относится к неравновесным процессам, где неприменим термодинамический подход. Здесь для построения количественной теории требуется определить зависимость кинетических констант элементарных реакций между функциональными группами от их местонахождения в макромолекулах и степени полимеризации последних, а затем из решения соответствующих кинетических уравнений вычислить статистические характеристики полимера.

Имеются несколько теоретических работ^{58–65}, авторы которых попытались рассчитать ММР продуктов необратимой поликонденсации, задаваясь при этом некоторыми эмпирическими зависимостями от степени полимеризации для констант элементарных реакций при кинетическом подходе^{58, 59} или для вероятностных параметров при статистическом^{60–65}. Так, для константы взаимодействия молекул со степенями полимеризации i и j принимались произвольные зависимости $k_0(ij)^{-\varepsilon}$ ⁵⁸ и $k_0[1 - \varepsilon(i+j)]$ ⁵⁹, причем ММР не вычислено, а найдены лишь приближенные при $\varepsilon \ll 1$ громоздкие выражения для концентраций ди-, три- и тетрамеров⁵⁸ или формулы для P_N и K_n ⁵⁹. В работах^{60–65} авторы, пытаясь обобщить на неидеальные системы статистический подход Флори к вычислению ММР продуктов идеальной поликонденсации, исходили из того же допущения, что все способы формирования макромолекулы данной степени полимеризации l равновероятны. При этом не имеет значения «история» ее образования; поэтому, рассматривая последова-

гельное присоединение мономеров по одному к растущей цепи, авторы получили формулу $f_N = p(1)p(2) \dots p(l-1)[1-p(l)]$ для числового ММР полимера. Далее авторы⁶⁰⁻⁶⁵ эмпирически подбирали двух- и трех-параметрические зависимости вероятности образования связи $p(l)$ от степени полимеризации l вступающей в реакцию молекулы и находили соотношения между различными молекулярными массами полимера и параметрами функции $p(l)$.

Следует отметить, что свойство равновероятности всех способов формирования молекулы с фиксированной длиной строго обосновано для неидеальных систем лишь в равновесии³⁹. Для неравновесных процессов такое обоснование отсутствует, причем можно даже привести системы (например, необратимая гомополиконденсация мономера RA^2 с зависимыми группами), где это свойство не выполняется. Следовательно, формальное применение статистического метода Флори к расчету ММР продуктов неравновесной неидеальной поликонденсации может привести к ошибочным результатам. Все сказанное в равной мере относится и к работе⁶⁰, где при выводе ММР в этом процессе фактически также использовалось указанное свойство равновероятности.

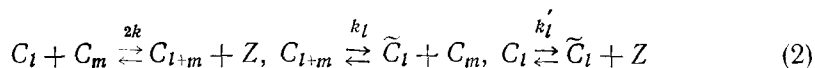
К сожалению, в настоящее время мы не располагаем экспериментальными данными, позволяющими установить хотя бы для одной системы количественную зависимость константы скорости реакции роста цепи от длины реагирующих макромолекул во всем необходимом диапазоне изменения этих величин. В случае олигомерных молекул этот вопрос подробно исследован экспериментально на модельных системах путем сопоставления скоростей реакций взаимодействия гидроксильной группы с карбоксильной^{66, 67} и изоцианатной^{68, 69} в гомологическом ряду соединений, отличающихся друг от друга только молекулярным весом. Показано, что во всех исследованных системах функциональные группы молекулы, разделенные мостиком более чем в 2—3 метиленовых звена, можно считать независимыми, а их активности одинаковыми безотносительно к размеру содержащих эти группы олигомеров. Следовательно, при отсутствии эффекта замещения, т. е. при достаточной длине указанного мостика, в реакциях между олигомерными молекулами выполняется принцип Флори. При переходе к более высокомолекулярным реагентам возможны отклонения от него, связанные с макромолекулярной природой реагентов, т. е. с эффектами дальнего порядка. В связи с этим представляет интерес работа⁷⁰, авторы которой на модельных системах изучали зависимость константы скорости реакции образования ароматических поликарбонатов от длины реагирующих молекул и природы растворителя. В исследованном диапазоне молекулярных масс (от 6 до 28 тысяч) показано, что активность функциональных групп k_0 не зависит от длины цепи в θ -растворителе и слабо зависит в хорошем растворителе, где она, уменьшаясь, выходит на постоянное значение $k_{хор}$. Величины k_0 и $k_{хор}$ близки к константам скорости реакции поликонденсации в соответствующих растворителях и отличаются между собой приблизительно на порядок. Такое отличие авторы⁷⁰ связывают с разницей в плотности макромолекулярных клубков и, как следствие, в доступности функциональных групп в зависимости от термодинамического сродства полимера и растворителя.

3. Реакции макроциклизации

Часто процессы линейной поликонденсации сопровождаются образованием циклических макромолекул различной длины. Обычно это происходит за счет реакции конденсации между концевыми группами одной

и той же линейной молекулы, принявшей в результате хаотического движения своих сегментов циклическую конформацию. Возможна также и атака одной из концевых групп внутренней связи в собственной молекуле (например, внутримолекулярный алкоголиз). Во всех случаях константа скорости (или равновесия, если последнее имеет место) соответствующей мономолекулярной реакции определяется эффективной локальной концентрацией c , которую создает одна из двух участвующих в этой реакции групп в непосредственной окрестности другой в результате различных конформационных перестроек содержащей их макромолекулы. Поэтому существенной особенностью внутримолекулярных реакций, принципиально отличающей последние от межмолекулярных, является зависимость их кинетики от конформационной структуры макромолекул, т. е. от возможного набора (с учетом их вероятностей) пространственных конформаций молекул. Рассмотрение конформационной статистики показывает, что константы реакций циклообразования даже в отсутствие эффекта замещения оказываются зависящими от степени полимеризации молекулы, единственного параметра, характеризующего конфигурационную структуру гомополимера. Это приводит к различному виду ММР продуктов равновесных и неравновесных процессов. Поэтому для количественного описания этих двух классов процессов требуются разные подходы.

Обычно предполагается, что скорость внутримолекулярных реакций поликонденсации не лимитируется конформационными перестройками звеньев в молекулах из-за того, что характерные времена этих реакций, как правило, значительно превышают время установления конформационного равновесия. Поэтому эффективная концентрация c совпадает с концентрацией соответствующих циклических конформеров линейных молекул. Следовательно, информация о распределении по размерам образующихся циклов, которая может быть получена методами газожидкостной и гель-проницающей хроматографии⁷¹, при наличии соответствующей теории может дать полезные сведения о равновесной конформационной структуре линейных цепей. Расчет равновесной поликонденсации с учетом реакций циклизации основывался на использовании термодинамического принципа детального равновесия^{72, 73}. Так, закон действующих масс для реакций конденсации и циклизации соответственно обменного типа и между концевыми группами



позволяет определить равновесные концентрации линейных C_l и циклических \tilde{C}_l l -меров, а также связать константы равновесия этих реакций:

$$C_l = Z\nu^l/k, \quad \tilde{C}_l = k_l\nu^l, \quad k'_l = kk_l. \quad (3)$$

Здесь Z — концентрация побочного продукта, а значение параметра ν определяется из условия постоянства полного числа мономерных звеньев в системе. Из формул (3) следует, что ММР линейных цепей описывается законом Флори, но с параметром ν , не совпадающим, вообще говоря, с конверсией. Для определения ММР циклов и параметра ν необходимо знать зависимость константы равновесия второй из реакций (2) от l . В соответствии с термодинамикой она определяется изменением свободной энергии в этой реакции. Для достаточно больших l , когда геплота этой реакции, т. е. напряженность соответствующего цикла, мала, величина k_l определяется только статистикой пространственных конформаций линейных молекул и может служить мерой их гибкости.

При теоретическом рассмотрении этих конформаций обычно полагают, что процесс идет в θ -растворителе, пренебрегая, в частности, объемными эффектами дальнего порядка (т. е. эффектом исключенного объема) и пользуются⁷²⁻⁷⁴ либо статистикой свободно-сочлененной цепи, либо более реалистичной поворотнo-изомерной моделью^{75, 76}, параметры которой известны для большого числа систем⁷⁶. Обе эти модели приводят при больших l к нормальному (гауссовому) распределению расстояний между концами цепочки из l звеньев и, как следствие, к асимптотическому поведению $k_i \sim l^{-2,5}$. Причем поворотнo-изомерная модель позволяет вычислить зависящий от жесткости коэффициент пропорциональности в этой формуле для многих реальных цепей⁷⁶. Расчет k_i для небольших l , когда необходимо учитывать корреляции между направлениями концевых связей линейных цепей, принимающих циклические конформации^{73, 77}, а также отклонения от нормального приближения, может быть проведен в рамках поворотнo-изомерной модели либо с помощью матричной техники⁷⁷⁻⁸³, либо путем моделирования конформаций цепи на ЭВМ методом Монте-Карло⁸⁴⁻⁸⁷. Таким образом, теоретическое рассмотрение в цитированных выше работах позволяет с учетом указанных допущений относительно выбираемых там моделей вычислить константу равновесия k_i и затем по формулам (2), (3) — ММР продуктов реакций. При этом исходными параметрами являются только структурные характеристики полимерных цепей: валентные углы, длины межатомных связей, потенциалы внутреннего вращения. Они измерены независимо для целого ряда полимеров⁷⁶, что позволяет проводить расчет без использования эмпирических подгоночных параметров.

Сформулируем некоторые результаты, полученные в рамках рассмотренной теории. ММР циклических молекул является более широким по сравнению с распределением Флори. При достаточно высокой степени полимеризации линейных цепей концентрации циклов не зависят от разбавления системы и очень слабо зависят от температуры. В то же время весовая доля всех циклических молекул в равновесии существенно зависит от концентрации полимера в растворе. Так, имеется критическое значение последней, ниже которого продуктами поликонденсации являются практически лишь одни циклы⁷²⁻⁷⁴.

Указанные теоретические выводы и результаты, в том числе и значения k_i , вычисленные по соответствующим поворотнo-изомерным моделям, проверялись изучением (хроматографическими методами) ММР циклических продуктов большого числа равновесных систем: простых⁸⁸ и сложных⁸⁹⁻⁹³ полиэфиров, полиамидов⁹⁴⁻⁹⁶, полимерных парафинсилоксанов⁹⁷, полисилоксанов^{73, 78-81, 98-105}. Во всех исследованных системах расчетные и экспериментальные значения констант k_i находятся в хорошем совпадении, за исключением случаев очень малых l . Наиболее подробно экспериментально и теоретически изучались циклические, олигомерные диметилсилоксаны^{73, 78-81, 98-101, 104, 105}. Оказалось, что экспериментальные значения k_i , полученные при проведении процесса в массе^{79, 80, 104}, хорошо согласуются с вычисленными по поворотнo-изомерной модели в области $8 \leq l \leq 200$ ^{80, 81, 104} (для циклов большей длины фракционирование не проводилось), причем при $l \geq 20$ справедливо гауссово приближение (см. рис. 1). В то же время для малых l ($4 \leq l \leq 7$) экспериментальные значения лежат значительно выше теоретических^{79-81, 104}. Температурная зависимость отсутствует в области $4 \leq l \leq 40$ (при больших l этот вопрос не исследовался). Очень близкие значения k_i получены и при проведении процесса в плохом растворителе возле θ -точки (диэтиленгликоль при 333° К)¹⁰⁴. Иная картина имела место в хороших растворителях. Так, в толуоле экспериментальные данные удовлетвори-

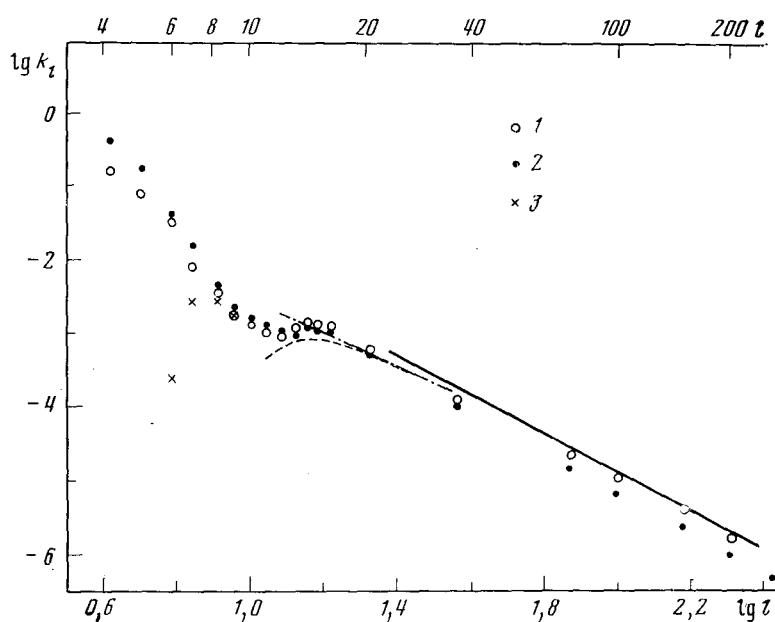


Рис. 1. Изменение со степенью полимеризации l константы равновесия для полидиметилсилоксанов. Экспериментальные точки получены в¹⁰⁴ в отсутствие растворителя (1) и в толуоле (2) при 383° К. Расчет проведен с помощью поворотно-изомерной модели в разных работах: сплошная линия — в⁷³ (гауссово приближение), пунктирная и штрихпунктирные линии — в¹⁰⁵, (3) — в⁸⁰

тельно описываются поворотно-изомерной моделью лишь в области $8 \leq l \leq 40$ (рис. 1), а в ксилоле значения k_l не зависят от концентрации растворителя лишь при $11 \leq l \leq 40$ и увеличиваются с ростом разбавления в области $4 \leq l \leq 10$ ^{80, 101}. Измерения весовой доли циклов при разных концентрациях полимера⁸⁰ подтвердили существование предсказываемого теорией^{72, 74} критического разбавления, не зависящего от температуры, выше которого система состоит лишь из одних циклических молекул. Однако значение критической концентрации полимера оказалось несколько выше теоретического⁸⁰. Завышенные наблюдаемые значения k_l для небольших l обычно связывают с напряженностью малых циклов¹⁰⁶, либо с пренебрежением корреляцией между направлениями концевых связей у коротких линейных цепей, принявших циклические конформации^{73, 77}. Однако в случае циклических полидиметилсилоксанов доказано^{107, 108}, что при $l \geq 4$ напряженность циклов практически равна нулю. Не дал результата при $4 \leq l \leq 7$ и правильный учет корреляций между направлениями концевых связей в рамках поворотно-изомерной модели¹⁰⁵. Поэтому возможной причиной расхождения с экспериментом может быть неприменимость этой модели для описания статистики конформаций столь малых циклов. Заниженное теоретическое значение критического разбавления полимера, начиная с которого он весь состоит из циклических молекул, по всей видимости связано с некорректным учетом малых циклов. Различия между теоретическими и экспериментальными значениями k_l при больших l в хорошем растворителе (рис. 1) можно объяснить объемными эффектами дальнего порядка^{71, 104}. Так, учет эффекта исключенного объема с помощью моделирования на ЭВМ^{109–112} или аналитически^{113–115} приводит к зависимости $k_l \sim l^{-2,8 \pm 0,1}$ или близким к этой¹⁰⁹, что достаточно хорошо согласуется с экспери-

ментальными значениями $k_l \sim l^{-2,86}$ и $k_l \sim l^{-2,69}$, полученными соответственно в ⁹⁹ и ¹⁰⁴.

Важной проблемой является установление связи между параметрами ММР полимеров и их физико-химическими свойствами. Примером соответствующего исследования для равновесных полидиметилсилоксанов может служить работа ¹¹⁶. Продукты, полученные при проведении поликонденсации в трех разных растворителях, расфракционировали на линейную и циклическую части, после чего в обеих фракциях измерили характеристические вязкости при различных молекулярных весах. Оказалось, что полученные в θ -растворителе (бутанол при 293° К) зависимости прекрасно коррелируют с теоретическими, предсказанными ранее ¹¹⁷⁻¹¹⁹. Так, например, отношение характеристических вязкостей циклической и линейной фракций при одинаковых молекулярных весах обеих равно 0,67 при соответствующем теоретическом значении в θ -точке 0,662 ^{116, 118, 119}.

Проиллюстрированное выше для продуктов равновесной поликонденсации полидиметилсилоксанов комплексное теоретическое и экспериментальное исследование позволяет решать одну из основных задач полимерной химии: исходя из микроструктурных квантомеханических характеристик молекул, определять их физико-химические свойства, по крайней мере, в θ -растворителе. Частично такое исследование проведено и для некоторых других линейных равновесных поликонденсационных систем, в которых происходит циклообразование ⁷¹.

Гораздо скромнее результаты для процессов необратимой линейной поликонденсации при наличии внутримолекулярных реакций. ММР продуктов таких процессов можно рассчитать только решением соответствующих кинетических уравнений, вид которых зависит от конкретной кинетической схемы процесса, например, от того, протекают ли внутримолекулярные обменные реакции, или циклообразование происходит только за счет реакции между концевыми функциональными группами. Константа скорости реакции между функциональными группами молекулы зависит как от ее размеров, так и от сегментальной подвижности. Это приводит к тому, что ММР даже линейных молекул в отсутствие эффекта замещения не описывается формулой Флори, что легко проверить, подставив ее в соответствующие кинетические уравнения.

Общего исследования решений таких уравнений с целью изучения поведения ММР продуктов необратимых поликонденсационных процессов при различных условиях их проведения, как это сделано при равновесии ⁷²⁻⁷⁴, до сих пор не проводилось. В работах ^{120, 121} находили решения кинетических уравнений, выведенных в предположении отсутствия обменных реакций и эффекта замещения, для обработки конкретного кинетического эксперимента ^{122, 123}. Авторы ¹²² изучали кинетику образования лактонов из ω -оксикислот типа $\text{HO}-(\text{CH}_2)_l-\text{COOH}$ со значением l от 5 до 24. Сравнение результатов этого эксперимента с решением соответствующих кинетических уравнений позволило определить значения констант скоростей реакций циклизации при разных l ¹²⁰. Как показал в дальнейшем Сисидо ⁸³, эти значения оказались в удовлетворительном согласии с константами, вычисленными им, исходя из поворотной-изомерной модели для метиленовой цепи.

В работе ¹²³ измерялась среднечисловая доля циклических полиуретанов, полученных при реакции гексаметилендиизоцианата с полиэтиленгликолями $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4,5}-\text{OH}$ в массе и бензоле при разных разбавлениях и начальных составах мономерной смеси. Авторы ¹²¹ путем сравнения теоретических выражений с экспериментальными данными ¹²³ определили зависимость констант циклизации k_l от разбавления. Одна-

ко отсутствие поворотно-изомерной модели для таких цепей и экспериментального разделения циклических молекул по длинам не позволяет сделать однозначного вывода о применимости используемой теоретической модели для описания исследованной системы.

4. Совместная поликонденсация

Молекулы линейных сополимеров отличаются в пределах одного и того же образца количеством различных звеньев (размером и составом) и способом их чередования в цепи (строением). Уравнение среднего состава продуктов идеальной необратимой интербиополиконденсации независимо получено Штрайхманом¹²⁴ и Бестом¹²⁵ и на его основе проанализирована¹²⁶ зависимость состава сополимера от конверсии при различных активностях и соотношениях исходных мономеров. Если последние имеют зависимые функциональные группы, то в общем случае получить аналитические формулы для определения состава не удается и необходимо для его расчета использовать ЭВМ¹²⁷. Следует отметить, однако, что задача вычисления состава продуктов указанного процесса при одновременной дозировке исходных соединений возникает только при их неэквимольном соотношении, когда конечными продуктами реакции являются олигомеры. Для получения высокомолекулярных продуктов необходимо проводить реакцию между строго эквимольными количествами мономеров до конверсий, близких к полной. При этом состав сополимера всегда равен составу исходной мономерной смеси и задача его расчета не возникает.

Первая попытка количественного описания строения цепей поликонденсационных сополимеров была предпринята Бестом¹²⁵, который вычислил функцию распределения по длинам блоков различных мономерных звеньев в продуктах идеальной интерсополиконденсации стехиометрической смеси мономеров. Этой функцией для звеньев i -того типа является распределение Флори с параметром $b_i = \alpha_i p_i^2$, зависящим от α_i — исходной доли i -того сомономера и конверсии p_i его групп. В дальнейшем на примере интербиополиконденсации было показано¹²⁸, что это распределение получается и в более общем случае интеркомпонента с зависимыми группами, но параметр b_i имеет теперь более сложный вид и определяется в результате численных расчетов на ЭВМ.

Простой и удобной для теоретического и экспериментального определения характеристик строения цепей бинарных сополимеров является коэффициент микрогетерогенности K_M , который выражается через доли различных диад элементарных звеньев RI и SI (либо триад мономерных звеньев) при помощи соотношения

$$K_M = \frac{P(RS)}{P(RS) + 2P(RR)} + \frac{[P(RS)]^2}{P(RS) + 2P(SS)}. \quad (4)$$

Для смеси двух гомополимеров $P(RS)=0$ и соответственно $K_M=0$, в то время как для регулярно-чередующегося сополимера $P(RR)=P(SS)=0$, чему отвечает значение $K_M=2$. Между этими двумя крайними случаями, соответствующими идеально упорядоченному расположению звеньев в макромолекулах, лежат все возможные значения K_M , причем полностью статистическому (т. е. наиболее разупорядоченному) распределению звеньев отвечает $K_M=1$. Следовательно, по абсолютной величине отклонения K_M от единицы можно количественно судить о степени упорядоченности микроструктуры сополимера, а по тому, в какую сторону наблюдается это отклонение, — о склонности мономерных звеньев либо к регулярному чередованию в цепях ($K_M > 1$), либо (когда $K_M <$

<1) к образованию длинных блоков обоих сомономеров. Задача теории — выразить доли диад через кинетические (для неравновесных процессов) или термодинамические (в случае равновесных процессов) параметры системы и найти затем по формуле (4) значение K_M .

Выполненный в работе¹²⁹ кинетический расчет K_M для продуктов необратимой интербиополиконденсации показывает, что характер микроstructures цепи определяется главным образом взаимной зависимостью реакционной способности функциональных групп в интеркомпоненте. Если они независимы, то, согласно теории $K_M=1$ и распределение звеньев при любых конверсии, соотношении сомономеров и их активностей всегда будет полностью статистическим. Между характером изменения реакционной способности функциональных групп в интеркомпоненте в ходе их реакции с сомономерами и характером распределения звеньев в сополимере установлено общее соответствие¹²⁹ в рамках упрощенной модели «эффекта замещения». Если при вступлении первых групп интеркомпонента в реакцию активность вторых групп уменьшается, то в этом случае должна наблюдаться склонность звеньев в цепи к чередованию ($K_M > 1$); в обратном случае, при увеличении активности вторых групп, должна проявляться тенденция к блочности ($K_M < 1$). Для одного и того же интеркомпонента с зависимыми группами упорядоченность микроstructures сополимера возрастает с увеличением различия в активностях сомономеров. Некоторые качественные выводы о связи микроstructures сополимеров с активностями мономеров и условиями проведения неравновесной интербиополиконденсации сделал Гриценко^{130–132}, исходя из вероятностных рассуждений. Такой подход не позволяет, однако, проследить динамику изменения микроstructures в ходе процесса и связать K_M с кинетическими параметрами системы.

Попытка количественного описания строения цепей бинарных сополимеров, полученных равновесной сополиконденсацией, была предпринята Савадой^{133, 134}, который выразил доли различных диад через термодинамические параметры связей RR, RS и SS. Значение K_M для этого процесса с учетом неэквимолярности исходной смеси мономеров вычислено в работе¹³⁵.

Широкие возможности для изучения состава и строения поликонденсационных сополимеров открывает использование метода ЯМР высокого разрешения, который позволяет с достаточно высокой точностью ($\sim 5\%$) определять доли диад элементарных звеньев в образце. Этим методом были изучены продукты как равновесной, так и неравновесной сополиконденсации для ряда конкретных систем^{136, 137}. Особенно удачное применение указанный метод нашел во втором случае, когда его использование позволило Коршаку с сотр. на примере акцепторно-каталитической сополиэтерификации выявить ряд общих закономерностей неравновесной интербиополиконденсации¹³⁷. Сравнение рассчитанных и экспериментально измеренных значений K_M для этого случая показало их хорошее количественное согласие при различных активностях исходных соединений и условиях проведения процесса⁴².

Следует отметить, что понятие K_M имеет смысл только для сополимеров с двумя типами элементарных звеньев, однако даже для них значение K_M не позволяет, вообще говоря, исчерпывающим образом описать микроstructure сополимера, т. е. найти вероятность любой последовательности звеньев в нем. Для произвольных сополимеров, полученных по полимеризационному механизму, общая задача расчета микроstructures решена Прайсом¹³⁸, который доказал, что молекулы таких сополимеров могут быть рассмотрены как отдельные реализации некоторой цепи Маркова. Математическая теория этих цепей хорошо раз-

работана¹³⁹, что позволяет по стандартным правилам с помощью простых алгебраических преобразований выражать вероятности любых последовательностей звеньев в сополимере через параметры соответствующей ему цепи Маркова. Поэтому общее значение для количественной теории имеет работа¹⁴⁰, где установлено, что продукты произвольного гомогенного процесса совместной необратимой идеальной поликонденсации описываются некоторой цепью Маркова, параметры которой известным образом связаны с константами элементарных реакций и соотношениями исходных мономеров. Аналогичный результат для равновесной сополиконденсации получен в работе¹³⁵, где кроме того доказано, что учет в теории «эффектов замещения» произвольного порядка не нарушает марковского характера распределения звеньев в сополимере. Доказательство подобного свойства для продуктов произвольного неравновесного процесса отсутствует, хотя оно дано¹⁴¹ для сополимеров, образующихся при интерсополиконденсации имеющих независимые группы сомономеров с интермономером, функциональные группы которого независимы.

Задача количественного описания неоднородности поликонденсационных сополимеров впервые была рассмотрена Кейзом²⁷, который статистическим методом вычислил функцию распределения молекул по размеру и составу (РСР) для продуктов идеальной биполиконденсации мономеров $S_1A_1B_1 + S_2A_2B_2$. Полное решение этой задачи дано Кучановым^{140, 141}, предложившим кинетически обоснованный общий алгоритм аналитического расчета РСР в случае произвольной необратимой идеальной сополиконденсации и вычислившим в качестве примера выражение для этого распределения при интерсополиконденсации. Аналогичный алгоритм в случае равновесных процессов приведен в работе¹³⁵. Установление однозначного соответствия между конфигурациями молекул сополимера и реализациями некоторой цепи Маркова позволило авторам^{135, 140, 141} получить простые асимптотические формулы при больших P_N для РСР и композиционного распределения поликонденсационных сополимеров. Для случая интербиполиконденсации, рассмотренного в работах^{135, 140, 141}, указанные распределения зависят лишь от значений трех параметров: P_N , состава исходной мономерной смеси и K_M . Анализ этих зависимостей показывает, что композиционное распределение сужается с ростом P_N и с уменьшением степени блочности сополимера при возрастании K_M .

Близкое отношение к теории сополиконденсации имеет работа Коршака и др.¹⁴², которая посвящена теоретическому и экспериментальному изучению гомополимеров, образующихся в ходе неравновесной гетерополиконденсации мономеров с несимметричным расположением в них функциональных групп. В таких полимерах возможны два способа присоединения мономеров в цепи — по типу «голова к голове», «хвост к хвосту» и по типу «голова к хвосту», как и при гомополимеризации несимметричных виниловых мономеров. В работе¹⁴² показано, что статистическое описание таких полимеров с учетом типа присоединения звеньев в них может быть осуществлено по формулам теории сополиконденсации.

Переходя к рассмотрению процессов получения блоксополимеров, необходимо отметить различие в механизмах их образования в случае равновесной и неравновесной поликонденсации. Так, в первом случае при нагревании смеси двух гомополимеров начинается протекание обменных реакций, приводящее к перераспределению мономерных звеньев в молекулах и образованию блоксополимеров^{6, 7}. Количественная теория такого процесса развита Котляром¹⁴³, вычислившим распределение бло-

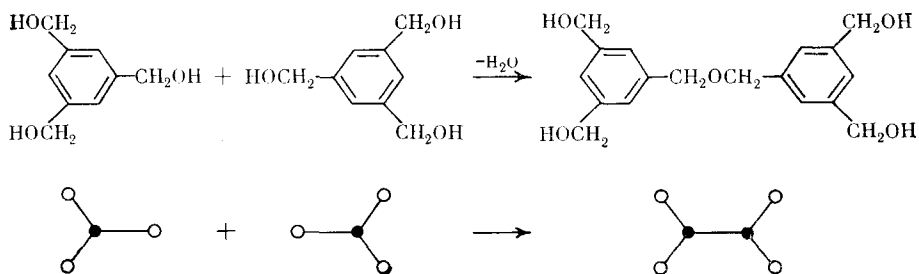
ков по длинам и содержание остаточных гомополимеров в системе. В случае неравновесной интербиополиконденсации даже сильно отличающихся по активности сомономеров при одновременной загрузке всех исходных соединений образуются статистические сополимеры^{129, 42}. Блоксополимеры получаются в таком процессе при постепенном, достаточно медленном, введении интермономера в зону реакции^{144, 42}. При этом средняя длина блоков с уменьшением скорости такого введения возрастает до некоторого предельного значения, тем большего, чем сильнее отличаются активности сомономеров. Этот вывод и другие экспериментальные зависимости параметров микроструктуры сополимеров от кинетических констант и способов дозировки исходных соединений, полученные в процессе неравновесной интербиополиконденсации при различных способах его проведения, хорошо коррелирует с результатами расчета^{128, 136, 137}.

Один из способов синтеза линейных гомо- и сополимеров, широко распространенный в промышленности, состоит в следующем. Сначала получают промежуточный продукт в виде реакционноспособных олигомеров с концевыми функциональными группами, которые затем сшивают поликонденсационным способом. Основной задачей теории здесь является установление количественных соотношений между статистическими характеристиками олигомеров, с одной стороны, и образующихся из них полимеров — с другой. Фактически задача расчета такой системы аналогична расчету идеальной поликонденсации. Однако, в отличие от последней, исходные соединения могут иметь различные количества мономерных звеньев. Впервые эту задачу для некоторых систем рассмотрел Кейз^{145, 146}, который с помощью статистического метода рассчитал распределения макромолекул по степени полимеризации и числу вошедших в них олигомерных цепей. При этом Кейз, учитывая, что промежуточные олигомеры могут быть получены как поликонденсацией, так и с помощью ионной и радикальной полимеризации, соответствующим образом задавал ММР этих олигомеров. Рассчитанное ММР полимера обычно мало отличается от распределения Флори (1). Лишь в случае, когда сшивающий агент содержит функциональные группы, сильно различающиеся по активности, ММР полимера может быть существенно более узким¹⁴⁵. В последующих работах^{147, 21, 148} аналогичная задача решалась для различных систем кинетическим методом.

Следует отметить, что в ходе синтеза промежуточных олигомеров могут образовываться молекулы, обладающие разным числом целевых (т. е. способных к участию в дальнейшей поликонденсации) функциональных групп. Следовательно, для такого промежуточного продукта понятие «функциональности» имеет статистический смысл и для его количественного описания необходимо ввести функцию распределения по типам функциональности (РТФ), определяющую среднечисловую и средневесовую функциональности олигомеров¹⁴⁹. В обзоре¹⁴⁹ подробно обсуждаются возможные методы определения РТФ для конкретных олигомеров. Систематические экспериментальные исследования, позволяющие количественно проверить расчетные закономерности, установленные в приведенных выше работах, по-видимому, отсутствуют. Отметим лишь недавнюю работу¹⁵⁰, где экспериментально показано влияние РТФ исходных олигомеров на ММР полиуретанов, полученных сшиванием диизоцианатами олигомерных блоксополимеров изопрена с бутадиеном с концевыми ОН-группами.

III. РАЗВЕТВЛЕННАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Разветвленные макромолекулы, в отличие от линейных, могут иметь различную пространственную конфигурационную структуру. Для того, чтобы можно было различать индивидуальные продукты разветвленной поликонденсации, их удобно схематически изображать в виде молекулярных графов. (Графом в математике называют¹⁵⁴ набор вершин, соединенных между собой ребрами). Каждой молекуле ставится в соответствие граф, топологическая структура которого отвечает конфигурации данной молекулы. Например, продуктам идеальной поликонденсации отвечают молекулярные «деревья», т. е. графы без циклических фрагментов. Химическим связям обычно ставят в соответствие ребра графа, а мономерным звеньям и функциональным группам — его вершины. Так, реакцию образования димера из двух мономерных молекул трехатомного ароматического спирта можно представить в виде:



Вершины, отвечающие мономерным звеньям, называют узлами (черные кружки), а функциональным группам — висячими вершинами (белые кружки). Любые два узла молекулярного графа можно соединить ломаной линией — трейлом, состоящим из ребер, число которых определяет длину этого трейла. Ему соответствует соединяющий два мономерных звена линейный фрагмент молекулы, называемый цепью. В случае деревьев любая пара узлов соединена равно одним трейлом. Произвольной молекуле гомополимера со степенью полимеризации l (l -меру) соответствует определенный граф с l узлами, причем из каждого его узла выходит столько ребер, какова функциональность исходного мономера. Если в процессе участвует несколько мономеров, то отвечающие им вершины графов различают, условно раскрашивая их в разные цвета, так что для описания сополимеров используют раскрашенные графы. Задача детального статистического расчета конфигурационной структуры полимера состоит в вычислении вероятностей различных молекулярных графов.

Важнейшей особенностью разветвленной поликонденсации является гелеобразование, т. е. появление в системе огромных неплавких и нерастворимых макромолекул, имеющих трехмерную пространственную структуру*. При этом говорят о макро- или микрогеле в зависимости от того, сравнимы или нет размеры этих структур с размерами реакционного аппарата. В первом случае трехмерная полимерная сетка пронизывает весь реакционный объем, а во втором частицы микрогеля диспергированы в нем.

* В настоящем обзоре рассматриваются только гели (студни), которые образуются за счет сетки ковалентных связей и относятся по классификации Папкова¹⁵⁴ к первому типу. Студни второго или смешанного типов здесь не рассматриваются ввиду отсутствия для них количественной теории гелеобразования.

В зависимости от ряда физико-химических факторов (химической природы образующегося полимера, его сродства к растворителю, интенсивности протекания реакции циклообразования и т. д.) возможны различные способы формирования макрогеля при разветвленной поликонденсации¹⁵². Простейшим из них является «гомогенное» гелеобразование, при котором реакционная система остается в ходе процесса однородной вплоть до некоторого момента, называемого геле-точкой, где она практически мгновенно теряет текучесть и растворимость вследствие образования макрогеля. Наряду с подобными системами (мы будем их далее называть классическими) имеются и другие, в которых макрогелеобразованию предшествует стадия микрогелеобразования¹⁵³. В ходе последней в системе происходит микрорасслоение с образованием коллоидных частиц, число и размеры которых могут меняться со временем. В результате последующего сшивания микрогелевых частиц наступает объединение их в единую сетку макрогеля. Такой механизм гелеобразования был предложен авторами работы¹⁵³ для объяснения данных по отверждению алкидных смол, а затем убедительно экспериментально доказан на примере формирования сетчатых полиуретанов¹⁵⁵. Что касается количественной теории образования геля, то все попытки ее построения относятся только к классическим системам, в то время как аналогичной теории для разветвленной поликонденсации, сопровождаемой микрогелеобразованием, пока не имеется.

1. Идеальные системы

При расчете идеальной разветвленной поликонденсации использовались различные модификации статистического подхода. Наряду с прямыми комбинаторными рассуждениями применялись методы расчета, заимствованные из статистической физики, а также современные математические теории перечисления графов и ветвящихся случайных процессов. Сначала мы подробно остановимся на работах, в которых с помощью этих методов вычислялись статистические характеристики полимеров, полученных до начала гелеобразования. Затем обсудим имеющиеся подходы к описанию процесса за геле-точкой и, наконец, на примере конкретной идеальной поликонденсационной системы, детально изученной рядом авторов теоретически и экспериментально проиллюстрируем возможности количественной теории разветвленной поликонденсации.

Флори¹⁵⁶ первый применил для идеальных разветвленных систем статистический подход, вычисляя при этом все необходимые вероятности (в том числе и вероятность бесконечно большой молекулы, момент появления которой означает начало гелеобразования) с помощью прямых комбинаторных рассуждений. Он теоретически показал, что процесс гелеобразования действительно имеет очень резкий «взрывной» характер и сопровождается неограниченным ростом средневесовой молекулярной массы полимера. При этом конверсия функциональных групп p^* в геле-точке (критическая конверсия) не зависит от температуры, катализатора, степени разбавления и других условий проведения процесса и определяется только функциональностью исходных мономеров и их относительными долями. Сам Флори теоретически рассмотрел лишь несколько конкретных поликонденсационных систем^{156-159, 11}, в которых присутствует не более одного полифункционального мономера, однако предложенный им расчетный метод позднее был применен и к более сложным с математической точки зрения системам. Так, в работах^{160, 161} рассматривается поликонденсация полифункционального мономера с различными функциональными группами, причем все группы реагируют

только с одной. Для таких систем, помимо ММР, вычислена также функция распределения молекул по числу различных связей. В ряде работ ¹⁶²⁻¹⁶⁷ проведен расчет критической конверсии при поликонденсации с участием нескольких полифункциональных мономеров, между которыми протекает одна элементарная реакция. При этом в работах ^{165, 166} учитывались также монофункциональные добавки. Авторы ¹⁶⁸⁻¹⁷³ рассчитывали геле-точку при поликонденсации различных смесей моно-, би- и полифункциональных мономеров.

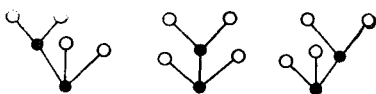
Таким образом, один из вариантов статистического метода, предложенный Флори, до последнего времени использовался при изучении идеальных поликонденсационных систем. Однако соответствующий способ вычисления вероятностей требует в каждом конкретном случае довольно громоздких и неочевидных рассуждений, что, по всей видимости, явилось причиной ошибок, допущенных некоторыми применявшими его исследователями. Так, в работе ¹⁶² получена неправильная формула для критической конверсии при поликонденсации полифункционального мономера с двумя типами функциональных групп. Авторы работ ^{165, 166} неправильно учли влияние на завершенность реакции в геле-точке монофункциональных примесей ¹⁶⁷, а в работе ¹⁷² не смогли дать правильный статистический смысл полученным из решения кинетических уравнений интегралам. Наконец, была предпринята даже попытка ¹⁷⁴ построения иной, чем у Флори, вероятностной схемы процесса при тех же исходных предпосылках, приводящая к пересмотру основных результатов Флори, в том числе и найденной им зависимости критической конверсии от функциональности исходных мономеров. Однако позже было показано ¹⁷⁵⁻¹⁷⁹, что новая схема ошибочна.

Другой вариант статистического подхода к расчету точки гелеобразования и ММР (РСР) продуктов идеальных поликонденсационных систем, близкий к методам статистической физики, предложил Стокмайер ¹⁸⁰⁻¹⁸². Он воспользовался тем, что при фиксированной глубине превращения мерой вероятности реализации любого распределения молекул по степени полимеризации в идеальной системе является полное число способов Ω , которыми можно все N мономерных звеньев разделить между молекулами при данном распределении. При наиболее вероятном распределении Ω имеет резкий максимум, и в системах с макроскопическим N это распределение определяет ММР полимера. Для вычисления Ω необходимо решить задачу перечисления всех равновероятных способов, которыми можно образовать молекулярное дерево с данным числом узлов. Путем прямого комбинаторного расчета Стокмайер решил эту задачу для продуктов идеальной поликонденсации произвольного числа мономеров, но только в случае, когда каждый мономер имеет одинаковые группы и в системе протекает лишь одна элементарная реакция ^{181, 182}.

Строгое обоснование статистического метода Стокмайера применительно к процессу идеальной равновесной поликонденсации дано в работе ¹⁸³, где последовательно использован хорошо известный в теории плотных газов диаграммный метод Майера ¹⁸⁴. В результате удалось непосредственно связать ММР полимера с потенциалами внутри- и межмолекулярного взаимодействия, вычислить различные термодинамические параметры системы. Полученное авторами ¹⁸³ уравнение состояния позволило провести аналогию между явлением гелеобразования при поликонденсации и фазовым переходом газ — жидкость при конденсации паров. Кроме того, проведенное исследование проясняет физический смысл исходного принципа Флори и является поэтому чрезвычайно ценным.

Прямой комбинаторный метод, предложенный Стокмайером для решения задачи перечисления, как и соответствующая вычислительная схема Флори^{156, 11}, в настоящее время являются довольно архаичными. Гораздо удобнее для этой цели использовать методы теории перечисления графов^{175, 185–195} или теории ветвящихся процессов^{196–201}, позволяющие относительно просто и универсально рассчитывать любую идеальную разветвленную систему. Так, число различных способов, которыми можно образовать молекулярное дерево с определенным количеством узлов, однозначно связано с изучаемой в теории графов симметрией его конфигурации^{186, 187}. Количественной мерой этого свойства графа может служить его комбинаторная энтропия, впервые введенная Гордоном и Темплом¹⁸⁷. Следует отметить, что Гордон с сотр.^{175, 186–189} систематически разрабатывали теоретико-графические представления для описания продуктов поликонденсационных и некоторых других процессов, развивая так называемую химическую комбинаторику. Исходя из принципа детального равновесия, они установили, например, связь между константами равновесия химических реакций разветвленных макромолекул и комбинаторной энтропией соответствующих молекулярных графов в случае идеальной поликонденсации.

Для вычисления комбинаторной энтропии удобно перейти от молекулярных деревьев к корневым. Под корневым понимается дерево, один из узлов которого выделен и называется корнем этого дерева¹⁵¹. Любому другому узлу ставится в соответствие число, равное длине трэйла, соединяющего этот узел с корнем. Такое число называется номером поколения, в котором расположен данный узел. Корневое дерево обычно изображают в виде генеалогического дерева, в котором на одной горизонтальной линии расположены все узлы из одного поколения, а также все висячие вершины, соединенные непосредственно с узлами предыдущего поколения. Ниже изображены всевозможные корневые деревья с двумя трехфункциональными узлами:



Видно, что два корневых дерева можно считать одинаковыми, только если число и порядок расположения их вершин (в том числе и висячих) в каждом поколении одинаковые. Выбирая в качестве корня тот или другой узел молекулярного дерева и по-разному располагая его вершины в каждом поколении, мы получим несколько различных корневых деревьев с топологической структурой исходного молекулярного дерева. Оказывается¹⁸⁶, что комбинаторная энтропия последнего связана простой формулой с числом получающихся из него различных корневых деревьев. Это число определяется стандартным образом в теории перечисления графов.

Однако наиболее простой и универсальный способ пересчета корневых (генеалогических) деревьев дает теория ветвящихся случайных процессов или, точнее, модель Гальтона — Ватсона этих процессов^{196, 197}, развитая в работах^{198–201}. Соответствующий этой теории формализм позволяет не только единообразно перечислять все такие деревья, но и определять вероятности каждого из них. Ветвящийся процесс является процессом случайного рождения и гибели частиц, расположенных по поколениям генеалогического дерева, начиная с его корня К (рис. 2), причем каждая частица может независимо от других произвести с опре-

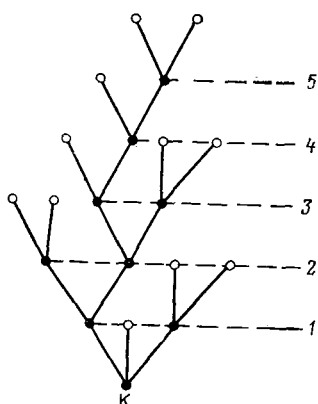


Рис. 2. Генеалогическое дерево, являющееся одной из реализаций ветвящегося процесса для идеальной поликонденсации мономера RA^3 . Пунктирными линиями соединены все частицы одного поколения, номер которого обозначен цифрой; К — корень дерева

деленной вероятностью то или иное количество других частиц (потомков) в следующем поколении. При описании процессов разветвленной поликонденсации в качестве частиц можно условно выбрать либо узлы, либо ребра между ними. Корневое дерево, изображенное на рис. 2, соответствует одному из индивидуальных продуктов поликонденсации трехфункционального мономера, причем частицами выбраны узлы дерева. Корневая частица производит две другие в первом поколении; левая из них в свою очередь рождает две частицы, а правая — ни одной и т. д. При совместной идеальной поликонденсации нескольких мономеров соответствующие молекулярные и корневые деревья содержат узлы разных типов (у каждого мономера — своя раскраска). Поэтому описывающий такие системы ветвящийся процесс должен содержать также несколько типов частиц, каждый со своими вероятностями рождения того или иного числа потомков.

Гордон²⁰² первый предложил использовать методы теории ветвящихся процессов для расчета продуктов идеальной разветвленной поликонденсации, благодаря чему в количественном описании таких систем был достигнут существенный прогресс. Так, использование ветвящегося процесса с несколькими типами частиц позволило²⁰³ достаточно просто и единообразно рассчитать критические конверсии и РСР полимера для самых общих идеальных поликонденсационных систем. Аналогичные результаты для некоторых случаев были получены независимо другими авторами^{204, 205}, также использовавшими для этого теорию ветвящихся процессов. Строгое математическое обоснование применимости этой теории для процессов равновесной идеальной поликонденсации дано в работе¹⁸⁸.

Другой возможный подход, позволяющий рассчитать статистические характеристики полимера, заключается в составлении и решении кинетических уравнений для концентраций различных компонентов в поликонденсационном процессе^{206, 207, 140}. В идеальных системах при составлении этих уравнений достаточно различать макромолекулы только по числу функциональных групп и внутримолекулярных связей разных типов, что существенно облегчает их решение. Полученные в работе¹⁴⁰ результаты описывают общий процесс необратимой идеальной поликонденсации произвольного количества мономеров с любым числом типов функциональных групп в каждом из них. РСР полимера, найденное из решения соответствующих кинетических уравнений, совпадает с таковым, рассчитанным с помощью теории ветвящихся процессов. Это под-

**Сравнение теоретических и экспериментальных значений конверсии в гель-точке
для некоторых систем**

Система	Мономеры			Молярные пропорции мономеров	* Ртеор	* Рэксп	Ссылки
1	Трикарболлиловая кислота	Адипиновая кислота	Диэтиленгликоль	0,195:0,707:1	0,88	0,91	156
2	То же	Янтарная кислота	То же	0,129:0,806:1	0,92	0,94	156
3	То же	То же	То же	0,270:0,597:1	0,84	0,89	156
4	1, 3, 5-Бензолтриуксусная кислота	То же	То же	То же	0,50	0,52	220
5	То же	То же	1, 3, 5-Триметил-бензол	То же	0,50	0,51	220
6	1, 3, 5-Бензолтриуксусная кислота	То же	Декаметиленгликоль	0,667:1	0,71	0,72	220
7	Тридекановая кислота	То же	Пентаэритрит	1,333:1	0,577	0,55	220
8	Лауриловая кислота	Адипиновая кислота	Триметил-этан	1,000:1,000:1	0,866	0,908	166
9	То же	Изофталевая кислота	Пентаэритрит	1,250:1,375:1	0,696	0,760	166

тверждает, что любые статистические характеристики продуктов идеальных поликонденсационных процессов при заданных концентрациях концевых групп и внутримолекулярных связей всех типов не зависят от того, в равновесии или нет проводится процесс. Таким образом, критическая конверсия, ММР и РСР продуктов идеальной разветвленной поликонденсации могут быть рассчитаны в самом общем виде как статистическим, так и кинетическим методами.

Удобным способом экспериментальной проверки идеальности конкретных поликонденсационных систем является измерение степени завершенности реакции в гель-точке, которая обычно довольно точно фиксируется по резкому увеличению вязкости реакционной смеси. Таким методом критическая конверсия была определена для довольно большого числа систем. Для многих из них, когда поликонденсация проводилась в массе, экспериментальные значения оказались достаточно близко от расчетных, полученных описанными выше методами. Некоторые из таких систем приведены в таблице. Небольшое расхождение теории и эксперимента здесь обычно объясняют¹⁵⁶ наличием внутримолекулярных реакций, приводящих к некоторому увеличению критической конверсии.

Рассмотренные выше статистические характеристики продуктов поликонденсационных процессов еще не дают полную информацию о свойствах получающегося полимера. Так, многие физико-химические параметры разветвленных макромолекул в растворах (средние размеры, характеристическая вязкость, интенсивность светорассеяния, гидродинамический радиус Стокса) определяются их конформационной и конфигурационной структурой. Поэтому возникает задача вычисления соответствующих статистических характеристик макромолекул с помощью усреднения по всем их конформациям и конфигурациям. При решении этой задачи обычно считают^{203, 208-212}, что каждая цепь в разветвленной макромолекуле является свободно-сочлененной, при этом способной принимать различные конформации независимо от положения других частей макромолекулы. Кроме того, предполагается, что химические

реакции не нарушают конформационного равновесия. Такие допущения позволяют провести усреднение по всем конформациям молекулы с произвольной конфигурационной структурой, и проблема сводится к расчету вероятностей различных конфигураций. Наиболее удобны для этого в случае идеальных систем опять-таки методы теории ветвящихся процессов. С их помощью были впервые вычислены средние размеры разветвленных макромолекул, образующихся при идеальной поликонденсации мономера RA^f ²⁰⁸ и сополиконденсации нескольких мономеров²⁰³. Наиболее последовательно и полно теория ветвящихся процессов применялась к исследованию конфигурационной статистики поликонденсационных полимеров в работах²⁰⁹⁻²¹². В результате единым методом были вычислены все перечисленные выше физико-химические параметры для любых идеальных разветвленных поликонденсационных процессов, в том числе и многокомпонентных²¹². Это в значительной степени расширяет возможности экспериментальной проверки теории таких систем. Следует отметить, однако, полное пренебрежение при указанных расчетах эффектом исключенного объема, который в разветвленных полимерах может играть еще большую роль, чем в линейных.

До сих пор наше рассмотрение идеальных систем ограничивалось лишь чисто гомогенной стадией процесса поликонденсации т. е. геле-точкой. Важной задачей является определение свойств классической поликонденсационной системы после начала гелеобразования, в период так называемого отверждения, когда в реакционной смеси имеются две фракции: нерастворимый гель и растворенный низкомолекулярный золь, относительная доля которого падает с увеличением глубины превращения. Если формально следовать здесь исходным постулатам теории идеальных систем, то необходимо «запретить» все внутримолекулярные реакции, в том числе и в макроскопической молекуле геля. Соответствующая модель предложена впервые Стокмайером¹⁸⁰ и позднее детально разработана Уиттлом²¹³. В ней полная конверсия функциональных групп не может превысить некоторого предельного значения (равного $2/f$ при поликонденсации мономера RA^f), а ММР золь-фракции, в том числе и ее средняя степень полимеризации, остаются постоянными в ходе всего процесса «отверждения»^{213, 214} (рис. 3а). Предположения, лежащие в основе такой модели, соответствуют практически бесконечной жесткости молекулы геля, за счет чего эффективные локальные концентрации входящих в нее концевых групп в окрестности каждой из них, определяющие скорости внутримолекулярной реакции, могут оставаться значительно меньше их средней концентрации в реакционной смеси. Следует отметить, что в настоящее время не известно классических систем, подчиняющихся таким закономерностям²¹⁴.

Более реалистическую модель для расчета статистических характеристик полимера после геле-точки предложил Флори^{156, 215}. Здесь внутримолекулярные реакции запрещаются только в молекулах золь-фракции, а для всех остальных реакций поликонденсации, в том числе и реакций циклизации в геле, предполагается справедливым принцип равной активности Флори. Следовательно, считается, что внутримолекулярные реакции между функциональными группами геле-фракции протекают, как и межмолекулярные, в соответствии с законом действующих масс. При таких предположениях методами теории ветвящихся процессов как для поликонденсационных^{216, 208, 205}, так и для сополиконденсационных систем^{203, 212} могут быть рассчитаны все те же статистические характеристики золь-фракции, включая и ее весовую долю, что и для идеальных систем до начала гелеобразования, а также средняя степень

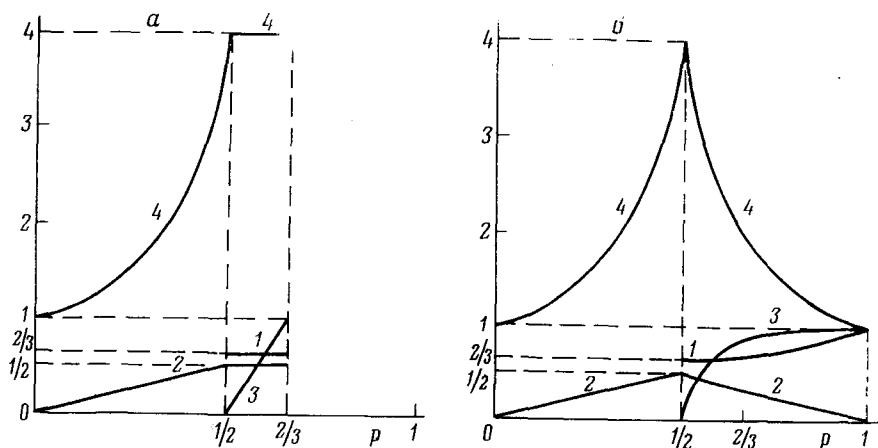


Рис. 3. Расчетные зависимости некоторых статистических характеристик полимера от конверсии функциональных групп при идеальной поликонденсации мономера RA^3 для моделей Стокмайера¹⁸⁰ (а) и Флори¹⁵⁶ (б): 1 — конверсия функциональных групп гелевой фракции, 2 — то же для золь-фракции, 3 — весовая доля гелевой фракции, 4 — среднечисловая степень полимеризации золь-фракции

полимеризации молекул после гелевой точки²¹⁷. Результаты некоторых из этих расчетов для процесса поликонденсации трехфункционального мономера представлены на рис. 3б. Следует отметить, что предположение о выполнении закона действующих масс для реакций между функциональными группами, принадлежащих одной макроскопической сетке, не вполне корректно даже в случае бесконечной гибкости ее цепей, поскольку и в этом случае движение находящихся на ней функциональных групп не будет абсолютно свободным и, следовательно, случайным. Тем не менее, такая модель значительно лучше, чем предыдущая, описывает продукты реальных поликонденсационных процессов, что подтверждают полученные из эксперимента значения статистических и физико-химических характеристик золь-фракции^{212, 218}.

В различные теории высокоэластичности и набухания полимерных гелей^{219–221} в качестве параметра входит число N_e эластически активных цепей (ЭАЦ)* сетки. Например, модуль упругости, а следовательно, и напряжение при растяжении пропорциональны N_e ²²⁰. Теория ветвящихся процессов позволяет вычислять N_e и среднюю длину L_e ЭАЦ в гелях, образованных при идеальной поликонденсации, для второй из двух рассмотренных выше моделей²²⁵. Однако полученные результаты могут быть использованы даже для идеальных систем по-видимому только в начальный период гелеобразования. Это связано с тем, что такое рассмотрение, использующее теорию ветвящихся процессов, внутренне противоречиво. С одной стороны, реализациями ветвящегося процесса могут быть только деревья, что целиком распространяется и на конфигурационную структуру макроскопической молекулы геля. С другой стороны, внутримолекулярные реакции в геле, обязательно присутствующие после гелевой точки в используемой модели, ведут к образованию циклических фрагментов. Это противоречие приводит к так называемому парадоксу «упаковки Мальтуса»^{214, 226, 227}, заключающемуся в том, что корневые деревья, являющиеся реализациями ветвящегося процес-

* Так называется любая цепь, ограниченная двумя узлами, у каждого из которых имеется по крайней мере три связи, ведущие к границе сетки, и не имеющая внутри себя других таких узлов^{222–224}.

са, после геле-точки нельзя уместить («упаковать») в трехмерном пространстве так, чтобы средняя плотность их узлов не росла неограниченно с номером поколения. Это следует из того, что при $p > p^*$ среднее число частиц в каждом поколении, рассчитанное с помощью ветвящегося процесса, экспоненциально растет как $(p/p^*)^n$ с номером n поколения, в то время как объем, в котором они должны размещаться, пропорционален n^3 . Только в непосредственной близости от геле-точки ($p/p^* \approx 1$), когда циклов в геле еще относительно мало, можно надеяться на адекватность теории. Имеются работы^{220, 228–230}, демонстрирующие хорошее совпадение теории и эксперимента на слабо-структурированных поликонденсационных гелях (рис. 4, 5). Следует отметить, что реакция поликонденсации в сильно сшитом геле может протекать вообще не в кинетическом режиме из-за больших диффузионных затрудне-

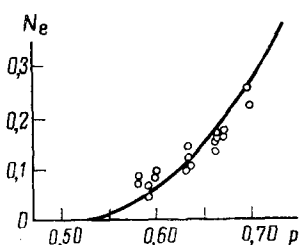


Рис. 4

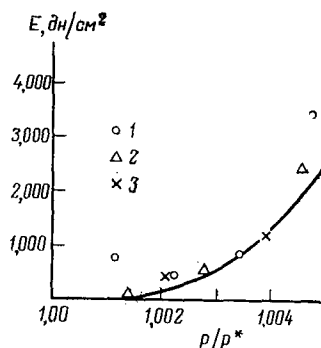


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость концентрации ЭАЦ от конверсии, полученная из эксперимента по равновесному набуханию феноформальдегидной смолы²²⁹. Сплошная линия — теоретическая кривая, рассчитанная для соответствующей идеальной системы^{220, 229}

Рис. 5. Зависимость модуля упругости E от конверсии функциональных групп для продуктов совместной поликонденсации стехиометрической смеси декаметиленгликоля и 1,3,5-бензолтриуксусной кислоты в расплаве при 423° К, полученная в трех независимых опытах (1—3) в «критически разветвленной области»²³⁰. Сплошная линия — теоретическая кривая, рассчитанная²³⁰ с помощью классической теории высокоэластичности, в которой концентрация ЭАЦ вычисляется по формулам соответствующей идеальной системы

ний при движении функциональных групп, что еще более затрудняет построение соответствующей теории.

Таким образом, можно резюмировать, что теория идеальных разветвленных поликонденсационных процессов практически завершена лишь для области докритических конверсий, а также позволяет рассчитывать статистические параметры продуктов реакции в непосредственной окрестности геле-точки. В то же время теоретическое изучение полимера при более глубоких конверсиях, в частности структуры сильно сшитых гелей, является до сих пор проблемой, далекой от завершения. Ее решение в принципе невозможно в рамках модели идеальной поликонденсации.

Приведенные выше теоретические результаты позволяют по известным кинетическим или термодинамическим параметрам конкретной поликонденсационной системы рассчитывать различные статистические характеристики полимера, полученного при разных степенях превращения (как до начала гелеобразования, так и после), и таким образом получать богатую информацию о его структуре и связанных с ней фи-

зико-химических и механических свойствах продуктов. Комплексные экспериментальные исследования позволяют установить адекватность принятой идеальной модели изучаемому процессу. При этом исходные мономеры должны быть по возможности жесткими и иметь функциональные группы на достаточно большом расстоянии одну от другой во избежание эффектов циклизации и замещения. Примеры таких мономеров приводятся в работе ²³¹.

Соответствующее комплексное исследование проведено недавно Гордоном с сотр. ^{230, 232—236, 218, 212} для сополиконденсации в массе стехиометрической смеси декаметиленгликоля и 1,3,5-бензолтриуксусной кислоты. Кинетическими измерениями было установлено ²¹², что данная реакция описывается кинетической кривой третьего порядка, причем скорость ее не зависит от температуры в области 413—443° К. С помощью гель-проникающей хроматографии удалось измерить ²³² весовые

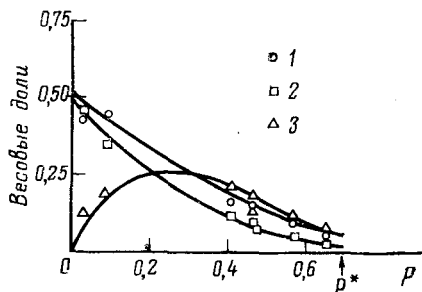


Рис. 6

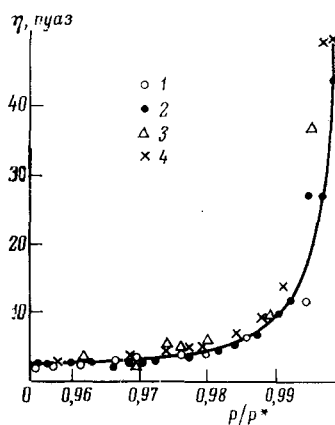


Рис. 7

Рис. 6. Изменения весовых долей декаметиленгликоля (1), 1,3,5-бензолтриуксусной кислоты (2) и соответствующего димера (3) с ростом конверсии функциональных групп при совместной поликонденсации этих мономеров в расплаве при 423° К. Экспериментальные точки получены с помощью гель-проникающей хроматографии. Сплошные линии — теоретические кривые для идеальной системы ²³²

Рис. 7. Изменение вязкости η с конверсией функциональных групп в «критически разветвленной области» для той же системы, что и на рис. 5, измеренное в четырех независимых опытах (1—4) ²³⁰. Сплошная линия описывается теоретическим соотношением между η и средневесовой молекулярной массой, вычисленной по формулам идеальной системы ²³²

доли обоих мономеров и димера во всей области до гель-точки и сравнить их с теоретическими значениями для идеальной системы (рис. 6). Особенно подробно исследовался так называемый критический разветвленный полимер ²¹⁸, т. е. образцы, полученные в области конверсий, непосредственно примыкающих к критической как слева ($p < p^*$), так и справа ($p > p^*$). Так, по измерениям вязкости системы в докритической области ^{230, 233} (рис. 7) с большой точностью определено значение $p^* = 0,720 \pm 0,006$, что достаточно хорошо согласуется с теоретическими $p^* = 1/\sqrt{2} \approx 0,707$. Отсюда был сделан вывод, что в «критически разветвленном полимере» практически нет циклов (не более одной циклической связи на каждые сто ²¹⁸). Сразу после гель-точки с помощью разработанной ранее методики ²³⁷ при разных конверсиях измерялся модуль упругости E ^{230, 220, 233}, значения которого также хорошо совпали с расчетными (рис. 5).

Кроме того, на рассматриваемой системе проводили еще следующие эксперименты. Образцы «критически разветвленного полимера», взятые как до гель-точки, так и после нее (золь-фракция), для связывания в них оставшихся функциональных групп стабилизировали добавками монофункциональных соединений²³⁴. Затем эти образцы растворяли в бутаноле²³⁶ или в этилметилкетоне^{235, 212} при 298°K. В полученных растворах методами светорассеяния^{236, 212} измеряли z — средний квадрат радиуса макромолекул, а с помощью ультрацентрифуги²³⁵ — коэффициенты осаждения и диффузии. Расчет, проведенный^{218, 212} с помощью изложенной выше теории для идеальных систем, позволил по этим данным вычислить средневесовую молекулярную массу образцов, которая оказалась близкой к соответствующим значениям, полученным из кинетических и вискозиметрических экспериментов. Кроме того, было рассчитано также среднее расстояние между мономерными звеньями в молекулах. Значения этой последней величины оказались почти совпадающими для до- и послегелевых образцов и практически не зависящими от молекулярной массы образца^{218, 212}, что также подтверждает правильность использованной при расчете теории. Таким образом, обширные экспериментальные и теоретические исследования показали практически полную адекватность модели идеальной поликонденсации рассмотренной системе, что позволяет надеяться на широкое применение этой модели при изучении свойств продуктов различных процессов разветвленной поликонденсации.

2. Эффект замещения

Эффект замещения при разветвленной поликонденсации приводит к тому, что реакционная способность изомеров с одной и той же степенью полимеризации может быть различной. Например, в модели эффекта замещения первого порядка, где активность произвольной функциональной группы зависит от числа и положения прореагировавших групп каждого типа у содержащего ее мономерного звена, реакционная способность молекулы определяется количествами в ней мономерных звеньев с различными конфигурациями. Поэтому в данной модели необходимо различать молекулы по этому признаку. Соответственно в моделях эффекта замещения второго, третьего и т. д. порядков все молекулы различаются по числу в них разных конфигураций пар, троек и т. д. соседних мономерных звеньев. При расчете соответствующих процессов использовались^{238–246, 226} те же методы, что и для идеальных систем, но с определенными модификациями.

Впервые расчет процесса разветвленной поликонденсации с учетом эффекта замещения первого порядка провели Гордон и Скэнлберри²³⁸ на примере поликонденсации мономера RA^f . Во всех имеющихся к настоящему времени теоретических работах, за исключением^{226, 239}, учет эффекта замещения проводился только в рамках этой модели, что в дальнейшем мы не будем дополнительно оговаривать. Авторы²³⁸ при расчете использовали методы теории ветвящихся процессов, но предложили иной, чем в случае идеальных систем, способ задания вероятностей размножения частиц. В работе²³⁸ предполагается, что вероятность частицы произвести то или иное число потомков зависит от конфигурационной структуры звена, отвечающего этой частице. Гордон с сотр. считают, что предложенная ими теория описывает произвольную поликонденсацию мономера RA^f , и вычисляют параметры модели для двух экстремальных случаев: равновесного и необратимого процессов²³⁸.

В работе ²³⁸ получены зависимости среднечисловой и средневесовой молекулярных масс, а также конверсии в гель-точке от этих параметров, а в работе ²⁰⁸ результаты обобщены на расчет статистических характеристик золь-фракции полимера после гель-точки. Позднее Лаби ²⁴⁰, используя близкий расчетный метод, вычислил распределение молекул полимера по числу в них мономерных звеньев с разным количеством прореагировавших групп. Гордон с сотр. ^{238, 241} полагают, что продукты как равновесной, так и неравновесной поликонденсации любого числа произвольных мономеров с учетом эффекта замещения в них, по аналогии с идеальными системами, можно описать с помощью некоторого ветвящегося процесса. В частности, в работе ²⁴¹ указан такой процесс для системы $RA^2 + SB^f$ (реагируют только группы разных типов) с эффектом замещения в обоих мономерях. Поскольку математический аппарат ветвящихся процессов позволяет вычислить все необходимые статистические характеристики полимера, то, таким образом, Гордон и сотр. считают теорию разветвленной поликонденсации с эффектом замещения в принципе построенной ²²⁶.

Однако такая точка зрения вызывает возражения по нескольким причинам. Прежде всего, в работах ^{238, 241, 226} отсутствует обоснование применимости методов теории ветвящихся процессов к расчету рассматриваемых там систем. Необходимость подобного обоснования становится ясной даже из рассмотрения простейшей из этих систем: поликонденсации мономера RA^f с учетом эффекта замещения. Как показывает анализ ²³⁹, продукты соответствующего равновесного процесса действительно можно описать с помощью методов такой теории. В то же время ММР полимера, полученного в ходе необратимой поликонденсации с эффектом замещения, не удовлетворяет формулам теории ветвящихся процессов. Это можно проверить, подставив их в соответствующие кинетические уравнения ⁴². Следовательно, вопрос о применимости теории ветвящихся процессов, как и вообще любого статистического метода, для расчета каждой конкретной поликонденсационной системы с эффектом замещения требует отдельного анализа.

Другой статистический подход к описанию продуктов равновесной поликонденсации с эффектом замещения предложил Уиттл ^{242, 243}. Его метод основан на применении принципа детального равновесия для конкретных равновесных реакций, протекающих в системе, с использованием при расчете элементов теории графов. Уиттл рассмотрел теоретически поликонденсацию как одного мономера RA^f ²⁴², так и нескольких типов $R_iA_i^{f_i}$, но лишь для случая, когда реакции протекают между функциональными группами разных мономеров ²⁴³. Предложенный им метод позволяет рассчитывать статистические характеристики полимера до начала гелеобразования, а также вычислить критическую конверсию в гель-точке. В случае одного мономера результаты, полученные Уиттлом, совпали ²⁴² с соответствующими значениями, вытекающими из теории ветвящихся процессов ²³⁸. Для процессов сополиконденсации Уиттл не довел исследование до расчетных формул. Некоторые авторы ^{168, 169, 244, 245} для вычисления гель-точки в конкретных процессах разветвленной поликонденсации с эффектом замещения воспользовались статистическим методом Флори, обобщив его на случай, когда один из участвующих в процессе мономеров имеет зависимые группы. При этом в работах ^{168, 169, 244} эффект замещения учитывается лишь для групп бифункциональных мономеров, а в работе ²⁴⁵ — только трехфункционального. Работа ²⁴⁶ является единственной, где разветвленная поликонденсация мономеров с зависимыми группами рассчитывается кинетическим методом. В ней предложен общий подход, позволяющий полу-

чить соответствующие кинетические уравнения для поликонденсационных процессов, в которых существен эффект замещения.

Эффект замещения второго порядка впервые теоретически рассмотрен в работе²²⁶ для поликонденсации мономера RA^1 . Гордон и Паркер²²⁶ предлагают при описании ММР продуктов соответствующих реакций использовать некоторый ветвящийся процесс. Однако, как отмечалось выше, даже в модели эффекта замещения первого порядка статистические характеристики продуктов неравновесной поликонденсации в такой системе не могут быть описаны с помощью какого-либо ветвящегося процесса. Это же относится и к модели эффекта замещения второго порядка. Обоснование применимости методов теории ветвящихся процессов к расчету продуктов равновесной поликонденсации в рамках этой модели дано в работе²³⁹. Там же установлена связь статистических параметров ветвящегося процесса с термодинамическими параметрами системы. В примененном авторами²²⁶ формальном подходе такой связи установлено не было, что существенно ограничивало возможности обработки эксперимента.

Наличие эффекта замещения в процессах разветвленной поликонденсации проверялось при синтезе сложных полиэфиров^{241, 245, 247}, полиуретанов²⁴⁸ и феноло-, меламино- и мочевиноформальдегидных смол^{249, 250}. В частности, небольшой положительный эффект замещения, когда образующиеся связи ускоряют реакцию соседних по мономерному звену концевых групп, установлен для пентаэритрита, триметилолэтана и триметилолпропана в реакции этерификации их с адипиновой или лауриловой кислотами^{241, 247, 249}. В реакциях же образования полиуретанов обнаружен наоборот отрицательный эффект замещения²⁴⁸. Наибольшего внимания из имеющихся экспериментальных работ заслуживает исследование Дюрана и Бруно²⁴⁵, в котором авторы на примере поликонденсации в расплаве триметилолпропана (SB^3) с адипиновой (R_1A^2) и лауриловой (R_2A) кислотами предложили общую методику проверки адекватности модели эффекта замещения конкретному процессу, а также способ определения параметров этой модели. Для этого предварительно в тех же условиях проводилась этерификация триметилолпропана и лауриловой кислоты. Продукты этой реакции анализировались на хроматографе, в результате чего при разных конверсиях определялись доли непрореагировавшего триметилолпропана и его моно-, ди- и триэфира. Сравнением с расчетными зависимостями были вычислены значения кинетических констант для реакций этерификации функциональных групп этих мономеров, отношения которых характеризуют величину эффекта замещения в триоле. После этого по найденным кинетическим параметрам рассчитывалась конверсия в гель-точке для исходного процесса, значение которой затем сопоставлялось с соответствующей величиной, полученной из независимого эксперимента.

3. Циклообразование в процессах поликонденсации

Внутримолекулярные реакции, протекающие в ходе разветвленной поликонденсации, приводят к образованию макромолекул с тем или иным количеством различных циклов. Отвечающие им молекулярные графы также должны содержать циклические фрагменты. Задача идентификации таких циклических графов является гораздо более сложной, чем соответствующая задача для деревьев. В то же время ее решение необходимо для полного физически адекватного описания внутримолекулярных реакций, поскольку, как уже отмечалось во введении, в отличие от идеальных систем здесь при расчете требуется учет эффек-

тов дальнего порядка. Строгая количественная теория разветвленной поликонденсации с одновременной циклизацией в настоящее время отсутствует, хотя имеются отдельные работы^{251-261, 190, 206, 213}, в которых авторы пытались решить соответствующую проблему с помощью различных произвольных допущений. Однако эти допущения позволяют скорее обойти возникающие при расчетах математические трудности, чем правильно отразить физическую картину процесса. В то же время любая научно обоснованная модель должна учитывать в той или иной степени физико-химические особенности системы.

Далее кратко остановимся на факторах, которые могут влиять на протекание внутримолекулярных реакций при разветвленной поликонденсации, укажем возможные подходы к их количественному описанию и попытаемся проанализировать исходные предпосылки, лежащие в основе имеющихся к настоящему времени моделей, которые позволяют проводить расчет продуктов соответствующих процессов. Это представляется интересным, поскольку сами авторы моделей не занимались вопросами их физико-химического обоснования. Хотя для простоты мы из всех возможных внутримолекулярных превращений будем обсуждать только реакции конденсации в гомополимере, однако рассмотрение аналогичных реакций в сополимерах, а также внутримолекулярных обменных реакций качественно не меняет общей картины процесса.

Элементарный акт внутримолекулярной реакции конденсации заключается во взаимодействии двух концевых групп одной молекулы с образованием в ней циклического фрагмента. Вероятность такого взаимодействия определяется взаимным пространственным расположением реагирующих групп, которое зависит от конформационно-конфигурационной структуры молекулы. В зависимости от того, какая пара функциональных групп прореагирует, будут получаться те или иные конфигурационные изомеры исходной молекулы. При этом существенно, что константы взаимодействия для каждой пары, вообще говоря, разные. Поэтому взаимные переходы среди изомеров, связанные с внутримолекулярными реакциями, имеют различные вероятности. С другой стороны, по конфигурационным структурам исходного и конечного изомеров можно однозначно восстановить прореагировавшую пару функциональных групп и, следовательно, определить константу скорости соответствующей мономолекулярной реакции (или соответствующую константу равновесия, если последнее имеет место). Таким образом, для построения строгой теории разветвленной поликонденсации с циклообразованием необходимо, во-первых, каким-то образом идентифицировать все изомеры и, во-вторых, задать вероятности взаимных переходов между ними. Однако в такой общей постановке проблема вряд ли может быть решена. Поэтому следует, по-видимому, встать на путь построения менее общих моделей, характер упрощающих допущений в которых, однако, связан с конкретными физико-химическими особенностями рассматриваемой системы. Эти особенности должны обуславливать определенный выбор значений констант взаимодействия между всеми возможными парами функциональных групп в каждой молекуле. Благодаря таким модельным допущениям либо может существенно уменьшаться число возможных в результате внутримолекулярных реакций переходов между конфигурационными изомерами, либо многие из таких переходов станут равновесными.

Приведем некоторые соображения относительно возможного выбора этих констант. Независимо от того, в равновесных или нет условиях проходит поликонденсация, вероятность взаимодействия каких-либо двух функциональных групп, скажем, i -той и j -той, принадлежащих ма-

кромоллекуле с определенной конфигурационной структурой σ , определяется эффективной концентрацией c_{ij}^{σ} , создаваемой одной из них в непосредственной окрестности другой при различных конформационных перестройках содержащей их макромолекулы. Одной из величин, характеризующих взаимное расположение произвольной пары групп в молекуле, является число цепей, соединяющих эти группы друг с другом. В древовидной молекуле любые две функциональные группы соединены единственной цепью. Если относительная доля связей, входящих в циклические фрагменты молекулы (циклических связей), невелика, то этим же свойством обладает большая часть ее функциональных групп. Разумно предположить, что в этом случае для каждой пары таких групп значение c_{ij}^{σ} зависит только от статистики возможных конформаций соединяющей их цепи, для определения которой, как и в случае линейных молекул, можно воспользоваться либо моделью свободно-сочлененной цепи, либо соответствующей поворотной-изомерной моделью. Такое приближение означает, что при расчете конформационной структуры учитываются лишь эффекты ближнего порядка, а эффектами дальнего порядка (исключенным объемом) пренебрегается. С ростом числа циклических связей увеличивается доля функциональных групп, соединенных двумя и большим числом цепей. Расчет значений эффективных концентраций для них существенно усложняется. С одной стороны, за счет циклических фрагментов соответствующие участки макромолекул сжимаются и уплотняются, что должно приводить к увеличению c_{ij}^{σ} , а с другой стороны, эти участки становятся более жесткими в результате появления сетчатых структур (каркасов), что препятствует образованию необходимых для протекания внутримолекулярных реакций конформеров. Кроме того, необходимо учитывать возможность появления петель, узлов и т. д.

Рассмотрим имеющиеся в литературе подходы к количественному описанию продуктов разветвленной поликонденсации с циклообразованием. При этом укажем условия, которые необходимо наложить на возможные значения c_{ij}^{σ} в той или иной модели, и тем самым определим исходные предпосылки, лежащие в основе каждой из них. Прежде всего отметим, что если мы положим для всех функциональных групп $c_{ij}^{\sigma} = 0$, то придем к модели идеальной поликонденсации, при условии, конечно, выполнимости принципа Флори для межмолекулярных реакций, которое далее всегда будет подразумеваться. Хоэв²⁵² для расчета необратимой поликонденсации мономера RA^f с учетом внутримолекулярных реакций обобщает статистический метод Стокмайера¹⁸⁰. При этом предполагается, что в образующихся макромолекулах каждое мономерное звено может входить не более чем в один цикл и в соответствии с этим молекулы гомополимера различаются не только по степени полимеризации, как у Стокмайера¹⁸⁰, но также и количествами в них мономерных звеньев в циклах разных размеров. Автору²⁵² удалось решить соответствующую комбинаторную перечислительную задачу и тем самым определить ММР полимера до геля-точки и критическую конверсию p^* . Сделанное им предположение, что каждое мономерное звено принадлежит не более чем одному циклу, эквивалентно условию $c_{ij}^{\sigma} = 0$ для всех функциональных групп, соединенных двумя и более цепями. Оно не должно существенно влиять на результат, когда таких групп сравнительно мало, т. е. при небольшой относительной доле циклических связей. Однако использованный при расчете статистический метод может быть обоснован лишь для равновесных условий проведения процесса. В то же время в такой модели статистические характеристики конфигурационной структуры полимеров, полученных в равновесии и в его отсутствие, должны разли-

чаться (это легко показать, например, для частного случая $f=2$). Поэтому полученные в работе²⁵² результаты для необратимого процесса являются ошибочными. В случае же равновесия из них можно вывести, что величина критической конверсии p^* уменьшается по сравнению с ее значением для соответствующей идеальной системы, причем тем больше, чем меньше концентрация мономерных звеньев, т. е. сильнее разбавление реакционной смеси.

Для того, чтобы выявить исходные предпосылки других моделей, рассмотрим эффективную концентрацию $c_i^\sigma = \sum_j c_{ij}^\sigma$, создаваемую в

окрестности определенной функциональной группы i некоторой макромолекулы всеми другими группами этой молекулы. Величина c_i^σ определяет вероятность группе i вступить в любую внутримолекулярную реакцию циклизации и в общем случае зависит не только от жесткости и конфигурации σ макромолекулы, но и от места, которое занимает в ней группа i .

В работе²⁰⁶ рассматривалась та же система, что и в²⁵², но только кинетическим методом и при иных модельных допущениях. При составлении соответствующих кинетических уравнений для концентраций макромолекул авторы предполагали, что вероятность функциональной группы в молекуле вступить в реакцию циклизации пропорциональна общему числу групп в этой молекуле. Исследование решения выведенных уравнений показало²⁰⁶, что в рамках рассматриваемой модели геле-точка в ее классическом определении отсутствует. При достаточно малом значении параметра ϵ (равного отношению вероятностей функциональной группы вступить, соответственно, во внутри- и межмолекулярные реакции) момент гелеобразования математически определяется не как точка, а как узкий (тем уже, чем меньше значение ϵ) интервал конверсий, в течение которого происходит резкое изменение средневесовой степени полимеризации, хотя последняя и не обращается нигде в бесконечность²⁰⁶. Такая модель соответствует допущению, что эффективная концентрация c_{ij}^σ для любой пары функциональных групп в реакционной смеси одна и та же, независимо, например, от числа и длины соединяющих их цепей. Следовательно, это допущение полностью игнорирует конформационную структуру молекул. При этом величина c_i^σ для всех функциональных групп каждой макромолекулы не зависит от i и пропорциональна полному их числу в молекуле.

При аналогичном модельном допущении эта же система, но в равновесии, рассматривалась Харрисом²⁵¹ и Уиттлом²⁴³ (в работе²⁵¹ предложена еще одна модель, которая будет разобрана ниже). В первой из этих работ при расчете использовался статистический метод Стокмайера¹⁸⁰, но молекулы различались не только по числу l мономерных звеньев, но еще и по количеству s в них внутримолекулярных связей, так что вероятность любой молекулы определялась значениями чисел l и s . При этом считалось, что произвольная группа без всяких ограничений может образовать внутримолекулярную связь, в том числе и циклическую, с любой группой в системе, т. е. никаких ограничений на множество рассматриваемых конфигураций не накладывалось. Во второй работе²⁴³ расчет проведен с помощью принципа детального равновесия с элементами теории перечисления графов. Оказалось²⁴³, что средневесовая степень полимеризации продуктов обращается в бесконечность при сколь угодно малой конверсии, что качественно не совпадает с соответствующим результатом²⁰⁶ для необратимого процесса. Отмечаемая самими авторами^{251, 243} абсурдность полученного значения $p^*=0$ связана

с полным пренебрежением в модели конформационно-конфигурационной структурой молекул. Вероятность любой молекулы с определенными значениями l и s здесь пропорциональна количеству всех возможных пространственных конфигураций с данными значениями этих величин. Это число быстро растет с увеличением l и s (гораздо быстрее, чем в случае деревьев), и для макромолекул с высокой степенью полимеризации становится настолько большой, что вероятность макроскопической молекулы геля оказывается неравной нулю при произвольно малых конверсиях.

Другая модель для расчета продуктов поликонденсации мономера RA^f предложена в работе²⁵⁹. Здесь внутримолекулярная реакция рассматривается как один из вариантов обрыва цепи, когда любая функциональная группа может независимо от других с определенной вероятностью вступить в реакцию циклообразования и тем самым потерять возможность дальнейшего участия в процессе. В соответствии с таким предположением расчет предлагается проводить с помощью специального ветвящегося процесса. В нем для учета внутримолекулярных реакций фактически введен дополнительный тип не способных к размножению частиц, отвечающих прореагировавшим с образованием циклических связей группам. Такая модель соответствует идеальной поликонденсации исходного мономера в присутствии монофункциональной примеси, на которой идет реакция обрыва цепи и, следовательно, позволяет просто рассчитать любые статистические характеристики полимера. Помимо конверсии, параметром этой модели является вероятность циклизации, т. е. вероятность того, что прореагировавшая группа входит в циклическую связь. Критическая конверсия p^* , вычисленная таким образом, увеличивается с ростом этого параметра. В работах^{260, 261} сделана попытка рассчитать его, а также обосновать предложенную модель для случая, когда во внутримолекулярную реакцию могут вступить лишь группы, соединенные только одной цепью. Для этого вероятность циклизации произвольной группы представляется в виде суммы вероятностей вступить ей в реакцию с образованием циклов всех возможных размеров. При вычислении этих вероятностей используется конформационная статистика свободно-сочлененной цепи, а также предположение, что размер каждого цикла, образующегося при взаимодействии двух групп, равен разнице в номерах поколений генеалогического дерева (см. рис. 2), в которых они находятся. Однако такая попытка вычисления вероятностных параметров в рамках самого статистического метода не правильна, поскольку две функциональные группы, находящиеся даже в одном поколении, могут быть соединены цепью произвольной длины и, следовательно, размер образующегося при их реакции цикла также может быть любым. На самом деле предложенная авторами^{259–261} модель основывается на предположении, что эффективная концентрация c_i^o для любой функциональной группы реакционной системы в каждый момент времени не зависит от того, какой молекуле данная группа принадлежит и в каком месте этой молекулы находится. Это эквивалентно использованию принципа Флори для внутримолекулярных реакций. Отсюда, в частности, следует, что статистические характеристики продуктов, в том числе и критическая конверсия, не зависят, как и в случае идеальной поликонденсации, от того, в равновесных или нет условиях проводится процесс.

Фактически такое же предположение легло в основу и более ранней работы Килба²⁵³, в которой рассчитывались критические конверсии в системах $RA^2 + SB^f$ и $RA^2 + S_1B^2 + S_2B^f$ с реакцией конденсации только между группами разных типов, причем Килбу удалось до конца провести

расчет лишь для первой из этих систем. Для этого он, в отличие от предшествующих авторов, воспользовался довольно громоздким и не самым удобным при расчете статистическим методом Флори, обобщив его на случай, когда каждая функциональная группа может вступить с некоторой вероятностью в реакцию циклизации. Хотя такая расчетная схема технически сложнее используемой в работах ²⁵⁹⁻²⁶¹ (из-за чего, в частности, менее очевидны лежащие в ее основе допущения), с точки зрения конечных результатов обе схемы полностью эквивалентны. Поэтому все выводы и замечания, сделанные нами относительно исходных предпосылок модели авторов ²⁵⁹⁻²⁶¹, в том числе и связанные с расчетом вероятности циклизации, целиком переносятся и на результаты работы ²⁵³.

Еще одну модель для расчета равновесной поликонденсации мономера RA' с циклообразованием, похожую с точки зрения исходных допущений на только что описанные, предложил Харрис ²⁵¹ с целью получения более правдоподобных результатов, чем вытекающие из его первой модели. Он опять воспользовался методом Стокмайера, различая молекулы по степени полимеризации и числу связей, но существенно уменьшил количество разрешенных пространственных конфигураций. Для этого Харрис предположил, что каждая функциональная группа молекулы, имеющей конфигурационную структуру дерева, может образовывать циклическую связь с определенным числом других групп этой молекулы, не зависящим от ее степени полимеризации (а не со всеми группами, как в первой модели). По мере увеличения числа циклических связей в молекуле уменьшается количество остающихся в ней групп и пропорционально падает число групп, могущих образовать связь с данной. В таких предположениях Харрис сумел до конца рассчитать только гель-точку системы. Оказалось, что критическая конверсия растет с разбавлением реакционной смеси, причем существует такая степень разбавления, выше которой гелеобразования не происходит ни при какой конверсии. Исходные допущения модели Харриса состоят в следующем. Для внутримолекулярных реакций функциональных групп древовидных молекул выполняется принцип Флори, т. е. для них концентрации c_i^σ не зависят от i и σ . Для групп других молекул значения c_i^σ зависят только от σ и падают по мере увеличения числа циклических связей пропорционально количеству остающихся в молекулах концевых групп.

Наконец, рассмотрим расчетную схему, предложенную Гордоном с сотр. ²⁵⁴⁻²⁵⁸. Она позволяет рассчитывать статистические характеристики продуктов поликонденсации с циклообразованием одного и нескольких мономеров, причем как до гель-точки, так и после нее, в том числе и критическую конверсию, даже при наличии эффекта замещения. Для этого авторы ²⁵⁴⁻²⁵⁸ предлагают воспользоваться ветвящимся процессом с дополнительным типом частиц, соответствующих прореагировавшим с образованием циклических связей функциональным группам. Однако в отличие от авторов ²⁵⁹⁻²⁶¹ Гордон с сотр. предполагают ²⁵⁴, что вероятности произвольной частице произвести то или иное число других частиц в следующем поколении зависят, как и в случае эффекта замещения первого порядка, от количества имеющихся у соответствующего ей мономерного звена прореагировавших функциональных групп. Авторы ²⁵⁴⁻²⁵⁸ считают, что предложенная ими вычислительная схема будет достаточно хорошо описывать любую разветвленную поликонденсацию с внутримолекулярными реакциями, независимо от того, в равновесных или нет условиях она проводится, если нужным образом задать вероятностные параметры соответствующего ветвящегося процесса. Они также пытаются обосновать свою модель для случая, когда вступить в реакцию

циклизации могут лишь функциональные группы, соединенные одной цепью, и, следовательно, каждое ребро молекулярного графа может входить не более чем в один цикл. Условно разрезая какое-либо одно ребро в каждом цикле, можно привести множество таких циклических графов в соответствующее множество деревьев. (В теории графов полученные таким образом деревья называются хордовыми, отсюда название «модель хордовых деревьев»²⁵⁷.) При этой процедуре добавляется еще один тип висячих вершин, называемых циклическими, которые появляются попарно в результате каждого разрезания. Предполагается^{257, 258}, что эти деревья, представленные в виде корневых, являются реализациями ветвящегося процесса.

Однако такая интерпретация, не выходящая за рамки самого статистического метода, некорректна. Действительно, пусть при разрезании некоторого ребра появляются две циклические вершины, разделенные трэйлом длины n . Если одна из них находится в некотором поколении генеалогического дерева, то другая обязательно должна содержаться в одном из ближайших n поколений. Но такое обязательное появление частиц заданного типа в принципе не может быть описано никаким ветвящимся процессом, частицы которого производят другие в каждом поколении независимо. Модель хордовых деревьев фактически использует допущение, что значение c_i^o для произвольной функциональной группы определяется только числом уже прореагировавших групп у содержащего ее мономерного звена и пропорционально этому числу, т. е. в основе этой модели лежит один из вариантов обобщенного принципа Флори для реакций циклизации.

Таким образом, несмотря на довольно большое число предложенных моделей, проблема теоретического описания процессов разветвленной поликонденсации с внутримолекулярными реакциями находится практически на самом начальном этапе своего решения. Фактически все имеющиеся к настоящему времени модели основываются на тех или иных произвольных допущениях, никак не связанных с конкретными физико-химическими особенностями рассматриваемых систем. В частности, принцип Флори для внутримолекулярных реакций, в отличие от межмолекулярных, не имеет пока никакого физико-химического обоснования. Вследствие этого в настоящее время невозможно указать даже приблизительно класс предполагаемых систем, описывающихся той или иной моделью из вышеприведенных. Поэтому единственным способом проверки их адекватности может служить сравнение результатов, полученных расчетным путем, с экспериментальными данными для конкретных процессов. Однако имеющийся экспериментальный материал^{262–268} не позволяет достаточно корректно решить эту задачу для систем, изученных в цитируемых выше работах, поскольку непонятно, какой вклад в отличие их от идеальных вносят собственно внутримолекулярные реакции. Кроме того, при попытках сопоставить теорию с экспериментом^{263–268} авторы использовали подгоночные параметры, значения которых не были определены из независимых экспериментов.

В заключение отметим, что при разработке новых расчетных методов для решения проблемы учета внутримолекулярных реакций при разветвленной поликонденсации, как показывают недавние исследования^{269–274}, перспективными могут оказаться диаграммная техника теории квантованных полей²⁶⁹ и моделирование процесса на ЭВМ методом Монте-Карло^{270–274}.

4. Смежные системы

Проанализированные выше методы количественного описания разветвленной поликонденсации могут быть перенесены на расчет целого ряда других систем. К ним относятся процессы сшивания реакционно-способных олигомеров поликонденсационным способом, циклотримеризация, некоторые процессы синтеза неорганических полимеров и другие.

Часто получение трехмерного полимера проводят в две стадии: сначала получают олигомерные цепочки с концевыми функциональными группами, а затем их структурируют в присутствии бифункционального сшивающего агента. Если промежуточные олигомеры линейные, то добавляют еще полифункциональный разветвляющий агент. Количественное описание продуктов таких процессов требует решения двух различных задач. Первая заключается в нахождении распределения по длинам межузловых цепей и свободных концов макромолекул. Вторая же состоит в определении вероятностей различных пространственных конфигураций разветвленных полимеров.

Практически все имеющиеся теоретические работы^{275–278} посвящены первой, более простой из этих двух задач. Подход к ее решению, как отметил еще Кейз²⁷⁵, аналогичен применяемому для расчета ММР шитых линейных полимеров. Однако такая задача в общей постановке, когда исходные соединения имеют произвольные ММР и функциональности, не решалась. Рассчитывались лишь некоторые конкретные системы с помощью статистического^{275, 278} и кинетического^{276, 277} методов.

Для решения второй задачи могут быть применены те же методы, что и для расчета продуктов разветвленной поликонденсации. В частности, в предположении идеальности системы зависимость геле-точки от функциональностей и пропорций исходных соединений может быть найдена из формул соответствующей идеальной поликонденсации. Обоснованность такого расчета экспериментально показана на примере процесса структурирования олигобутадииндиизоцианатов ароматическим триамином²⁷⁹. Предложен метод²⁸⁰ определения средневесовой функциональности сшиваемых полимеров по измерению геле-точки в процессе их отверждения. В нем используются расчетные формулы¹⁸¹ для зависимости критической конверсии p^* от функциональности исходных мономеров в случае идеальной поликонденсации. Этим методом определяли функциональность у олигобутадиенов с концевыми карбоксильными^{281, 282} и гидроксильными²⁸² группами со сшивающими агентами глицирином²⁸¹ и гексаметилендиизоцианатом²⁸².

Расчету статистических характеристик разветвленных полимеров, полученных сшиванием поликонденсационным методом олигомеров с реакционноспособными концевыми группами, посвящена работа²⁸³. В ней статистическим методом в предположении идеальности системы вычислены весовые доли свободных концов и геле-фракции, а также концентрации эластически активных цепей в ней.

С точки зрения теории весьма близкими к поликонденсации являются процессы полициклотримеризации — перспективного метода синтеза полимеров трехмерного строения^{284, 285}. Внутримолекулярными связями здесь служат шестичленные элементарные карбо- и гетероциклы, каждый из которых образуется при реакции трех функциональных групп мономеров. Вследствие того, что разветвляющая способность внутримолекулярной связи m в таких полимерах равна трем (в то время как в продуктах поликонденсации $m=2$), гелеобразование возможно даже при полициклотримеризации бифункциональных мономеров ($f=2$). Строгая количественная теория полициклотримеризации и аналогичных

ей более общих процессов с произвольным m развита в работах Ямаба и Фукуи^{285–288} в предположении идеальности системы. Пользуясь статистическим методом Стокмайера¹⁸⁰, они вычислили ММР и гель-точку продуктов полициклотримеризации мономера произвольной функциональности f , а затем обобщили эти результаты на любое значение m и произвольное распределение исходных соединений по числу в них функциональных групп. Затем авторы²⁸⁸ построили общую количественную теорию реакций, в которых параллельно образуются внутримолекулярные связи различной функциональности m . В этой же работе²⁸⁸ вычислены ММР и весовая доля золь-фракции. Пытаясь учесть образование в полимере циклов, отличных от элементарных, авторы²⁸⁸ применили при расчете ММР продуктов циклотримеризации статистический подход Харриса²⁵¹, который он использовал для описания процессов поликонденсации. Естественно, что все критические замечания, приведенные выше относительно обоснования и границ применимости этого подхода, остаются в силе и для циклотримеризации. Расчет этого процесса без учета макроциклов может быть проведен и с помощью методов теории ветвящихся процессов²⁸⁹.

Количественная теория поликонденсации может быть применена и для описания равновесных продуктов процессов получения неорганических полимеров. При этом необходимо установить, какие структурные единицы в таких полимерах будут соответствовать мономерным звеньям, внутримолекулярным связям и концевым функциональным группам в поликонденсационных макромолекулах. Первым обычно отвечают некоторые лиганды, а вторым — мостиковые атомы (например, кислород или сера) или группы атомов. Так, в работе²⁹⁰ теория идеальной разветвленной поликонденсации применялась к силикатным расплавам. Экспериментально измеренные гель-точка, весовая доля геля за ней, а также концентрации моно-, три- и тетрамеров сравнивались с рассчитанными по формулам этой теории величинами. Теоретические и экспериментальные значения гель-точки практически совпали, в то время как для весовых долей геля такого совпадения при некотором удалении от нее уже не было. По мнению автора²⁹⁰, это связано с интенсивным циклообразованием за гель-точкой.

Большое число экспериментальных работ Ван-Вазера с сотр.²⁹¹ посвящено изучению различных фосфоросодержащих полимеров, например, полифосфорилхлорида, полифосфорилдиметиламида, эфиров полифосфорных и тиополифосфорных кислот и других. Для их количественного описания создана соответствующая теория, использующая методы перечисления графов^{292, 293}. Результаты, полученные в работах^{292, 293}, фактически соответствуют вытекающим из теории разветвленной равновесной поликонденсации с учетом эффекта замещения²³⁸. Такая теория позволяет по известным равновесным концентрациям мономерных звеньев с определенным числом связей вычислить критическую конверсию в гель-точке. Значения этих концентраций для ряда фосфоросодержащих полимеров экспериментально найдены из обработки ЯМР-спектров^{294–297}. Вычисленные по этим экспериментальным данным значения конверсии в гель-точке находятся в удовлетворительном согласии с определенными в тех же работах^{294–297} вискозиметрическим способом. Полученные результаты подтверждают правомерность использования модели «эффекта замещения» для описания исследованных неорганических систем.

* * *

В настоящее время можно считать полностью построенной общую количественную теорию идеальных систем, позволяющую рассчитывать важнейшие физико-химические параметры продуктов многих конкретных поликонденсационных процессов, которые с достаточной для практических целей точностью можно считать идеальными. Вместе с тем имеется не меньшее число систем, по разным причинам не описываемых этой теорией. Для их расчета требуется учесть в кинетической модели различные факторы, приводящие к отклонению системы от идеальной. Наибольшие успехи достигнуты здесь в количественном описании поликонденсации с эффектом замещения благодаря возможности использования обобщенного принципа Флори. Гораздо более скромные результаты получены при попытках учета в теории эффектов дальнего порядка, которые являются определяющими при рассмотрении внутримолекулярной циклизации, а также возможного влияния конформационно-конфигурационной структуры молекул на активность их функциональных групп. Здесь число нерешенных задач намного превышает количество решенных, что связано с необходимостью учитывать при расчете кинетики конформационную статистику макромолекул. Прогресс в развитии теории таких неидеальных систем возможен лишь при совместных усилиях химиков и физиков, поскольку в данном случае проблема лежит на стыке химической кинетики и статистической физики полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэферы, «Наука», М., 1958.
2. Д. Флорид, Полиамиды, Госхимиздат, М., 1960.
3. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Синтетические гетероцепные полиамиды, «Наука», М., 1962.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Полиарилаты, «Наука», М., 1964.
5. Л. Б. Соколов, В. Д. Герасимов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Термостойкие ароматические полиамиды, «Химия», М., 1975.
6. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», М., 1966.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Равновесная поликонденсация, «Наука», М., 1968.
8. П. Морган, Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, «Химия», М., 1970.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», М., 1972.
10. Б. А. Жубанов, Введение в химию поликонденсационных процессов, «Наука», Алма-Ата, 1974.
11. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, N. Y., 1953.
12. С. И. Кучанов, Методы кинетических расчетов в химии полимеров, «Химия», М., 1978.
13. L. B. Sokolov, V. S. Nikonov, in Interfacial Synthesis, ed. F. Millich, Marcel Dekker N. Y.—Basel, 1977, p. 168.
14. Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», М., 1974, стр. 855.
15. P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 58, 1877 (1936).
16. G. V. Schulz, Z. Phys. Chem., A182, 127 (1938).
17. A. B. Meggy, J. Appl. Chem., 4, 154 (1954).
18. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 64, 2205 (1942).
19. J. B. Carmichael, J. Macromol. Sci.-Chem., A3, 1021 (1969).
20. J. C. R. Turner, Polymer, 14, 462 (1973).
21. J. J. Hermans, Makromol. Chem., 87, 21 (1965).
22. P. J. Blatz, A. V. Tobolsky, J. Phys. Chem., 49, 77 (1945).
23. J. G. Watterson, I. W. Stafford, J. Macromol. Sci., A5, 679 (1971).
24. G. L. Slonimsky, J. Polymer Sci., 30, 409 (1958).
25. J. J. Hermans, Там же, C12, 345 (1966).
26. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомол. соед., A13, 689 (1971).
27. L. C. Case, J. Polymer Sci., 29, 455 (1958).
28. Л. Б. Соколов, Ю. В. Шариков, Р. П. Котлова, Высокомол. соед., A12, 1934 (1970).
29. И. К. Некрасов, С. Я. Френкель, ДАН СССР, 203, 1354 (1972).
30. И. К. Некрасов, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., A17, 2446 (1975).

31. *Tang Au-Chin, Kiang Juan Sun*, Acta Chimica Sinica, 22, 286 (1956).
32. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомол. соед., А14, 131 (1972).
33. С. И. Кучанов, Там же, Б16, 137 (1974).
34. *E. Szabo-Rethy*, Europ. Polymer J., 7, 1485 (1971).
35. *G. J. Howard*, in Progress in High Polymers, v. 1, Acad. Press, N. Y., 1961.
36. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомол. соед., А14, 886 (1972).
37. Л. Б. Соколов, В. З. Никонов, М. И. Федорова, Там же, Б13, 459 (1971).
38. *L. C. Case*, J. Polymer Sci., 48, 27 (1960).
39. Е. Б. Брун, С. И. Кучанов, Высокомол. соед., А 21, 691 (1979).
40. А. И. Тарасов, В. А. Васнёв, С. Б. Виноградова, В. В. Коршак, Вопросы физико-химии полимеров, Нальчик, 1972.
41. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. А. Васнёв, А. И. Тарасов, Высокомол. соед., А17, 1212 (1975).
42. В. А. Васнёв, Докт. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1975.
43. Н. К. Воробьев, Л. И. Смирнова, Е. А. Чиждова, Изв. ВУЗов СССР, Химия и хим. технология, 14, 955 (1971).
44. Л. В. Курицын, В. Н. Курицына, Ж. общей химии, 8, 1469 (1972).
45. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, Высокомол. соед., А14, 2028 (1972).
46. Л. В. Курицын, Докт. дис., ИХТИ, Иваново, 1973.
47. Л. В. Курицын, Б. Л. Соколов, В. М. Савинов, А. В. Иванов, Высокомол. соед., А16, 532 (1974).
48. Л. В. Курицын, Л. Б. Соколов, С. С. Гитис, Там же, А20, 1093 (1978).
49. *G. Challa*, Makromol. Chem., 38, 105 (1960).
50. *G. Challa*, Там же, 38, 123 (1960).
51. *G. Challa*, Там же, 38, 138 (1960).
52. *P. Flory*, J. Chem. Phys., 12, 425 (1944).
53. *A. V. Tobolsky*, Там же, 12, 402 (1944).
54. *F. E. Harris*, J. Polymer Sci., 18, 351 (1955).
55. Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., А11, 1893 (1969).
56. Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян, Там же, А12, 2572 (1970).
57. И. Я. Ерухимович, Там же, А19, 2388 (1977).
58. *L. Gold*, J. Chem. Phys., 30, 1284 (1959).
59. *V. S. Nanda, S. C. Jain*, Там же, 49, 1318 (1968).
60. *V. S. Nanda, S. C. Jain*, J. Polymer Sci., A-1, 8, 1871 (1970).
61. Г. Б. Шалтупер, Высокомол. соед., А14, 811 (1972).
62. Г. Б. Шалтупер, Там же, Б15, 126 (1973).
63. Т. М. Орлова, Л. В. Дубровина, С. А. Павлова, В. В. Коршак, ДАН СССР, 213, 1128 (1973).
64. Т. М. Орлова, С. А. Павлова, Л. В. Дубровина, Высокомол. соед., А18, 916 (1976).
65. Т. М. Орлова, Автореф. канд. дис., ИНЭОС АН СССР, М., 1974.
66. *B. V. Bhide, J. J. Sudborough*, Indian Inst. Sci., 8A, 89 (1925).
67. *P. Flory*, J. Am. Chem. Soc., 61, 3334 (1939).
68. *K. I. Rauterkus, H. G. Schimmel, W. Kern*, Makromol. Chem., 50, 166 (1961).
69. *L. Rand, B. Thir, S. L. Reegan, K. C. Frosch*, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1787 (1965).
70. *E. Turska, A. Dems, B. Bortnowska-Barela*, J. Polymer Sci., C42, 419 (1973).
71. *J. A. Semlyen*, Adv. Polymer Sci., 21, 43 (1976).
72. *H. Jacobson, W. H. Stockmayer*, J. Chem. Phys., 18, 1600 (1950).
73. *P. Flory, J. A. Semlyen*, J. Am. Chem. Soc., 88, 3209 (1966).
74. Ал. Ал. Берлин, В. В. Иванов, Н. С. Ениколопян, Высокомол. соед., Б9, 61 (1967).
75. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, М., — Л., 1959.
76. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул. «Мир», М., 1971.
77. *P. Flory, U. W. Sutter, M. Muttter*, J. Am. Chem. Soc., 98, 5733 (1976).
78. *J. B. Carmichael, J. B. Kinsinger*, Canad. J. Chem., 42, 1996 (1964).
79. *J. B. Carmichael, R. Winger*, J. Polymer Sci., A3, 971 (1965).
80. *J. A. Semlyen, P. V. Wright*, Polymer, 10, 543 (1969).
81. *M. S. Beevers, J. A. Semlyen*, Там же, 13, 385 (1972).
82. *D. R. Cooper, J. A. Semlyen*, Там же, 13, 414 (1972).
83. *M. Sisido*, Macromolecules, 4, 737 (1971).
84. *M. A. D. Fluendy*, Trans. Faraday Soc., 59, 1681 (1963).
85. *M. A. Winnik, R. E. Trueman, G. Jackowski, D. S. Saunders, S. G. Whittington*, J. Am. Chem. Soc., 96, 4843 (1974).
86. *M. Sisido, Y. Ymanischi*, Macromolecules, 9, 320 (1976).
87. В. Г. Дашевский, в сб. Итоги науки и техники, сер. органическая химия, т. 1, Изд. ВИНТИ, М., 1975.
88. *J. M. Andrews, J. A. Semlyen*, Polymer, 13, 142 (1972).
89. *H. Jacobson, C. O. Beckmann, W. H. Stockmayer*, J. Chem. Phys., 18, 1607 (1950).
90. *D. R. Cooper, J. A. Semlyen*, Polymer, 14, 185 (1973).

91. П. Г. Халатур, А. Е. Степаньян, Ю. Г. Папулов, Высокомол. соед., *A20*, 832 (1978).
92. F. R. Jones, L. E. Scales, J. A. Semlyen, Polymer, *15*, 738 (1974).
93. П. Г. Халатур, Высокомол. соед., *B20*, 305 (1978).
94. J. A. Semlyen, G. R. Walker, Polymer, *10*, 597 (1969).
95. J. M. Andrews, F. R. Jones, J. A. Semlyen, Там же, *15*, 420 (1974).
96. M. Mutter, U. W. Suter, P. Flory, J. Am. Chem. Soc., *98*, 5745 (1976).
97. M. S. Beevers, J. A. Semlyen, Polymer, *13*, 523 (1972).
98. H. A. Hartung, S. M. Camiolo, J. Am. Chem. Soc., *88*, 3209 (1966).
99. J. F. Brown, G. M. K. Slusarczuk, J. Am. Chem. Soc., *87*, 931 (1965).
100. J. B. Carmichael, J. Macromolec. Chem., *1*, 207 (1966).
101. J. B. Carmichael, D. J. Gordon, F. J. Isackson, J. Phys. Chem., *71*, 2011 (1967).
102. P. V. Wright, J. A. Semlyen, Polymer, *11*, 462 (1970).
103. M. S. Beevers, J. A. Semlyen, Там же, *12*, 373 (1971).
104. P. V. Wright, J. Polymer Sci., Phys. Ed., *11*, 51 (1973).
105. U. W. Suter, M. Mutter, P. Flory, J. Am. Chem. Soc., *98*, 5740 (1976).
106. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопан, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», М., 1975, гл. 1.
107. W. A. Piccolly, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Am. Chem. Soc., *82*, 1883 (1960).
108. T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, *33*, 282 (1960).
109. M. E. Fisher, Phys. Rev., *114*, 45 (1959).
110. B. J. Hiley, M. F. Sykes, J. Chem. Phys., *34*, 1531 (1961).
111. C. Domb, J. Gillies, G. Wilner, Proc. Phys. Soc. London, *85*, 625 (1965).
112. M. E. Fisher, J. Chem. Phys., *45*, 1469 (1966).
113. P. Flory, Там же, *17*, 303 (1949).
114. P. Flory, S. Fisk, Там же, *44*, 2243 (1966).
115. S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc. London, *85*, 613 (1965).
116. K. Dodgson, J. A. Semlyen, Polymer, *18*, 1265 (1977).
117. P. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Schultz, J. Am. Chem. Soc., *74*, 3364 (1952).
118. V. Bloomfield, B. H. Zimm, J. Chem. Phys., *44*, 315 (1966).
119. M. Fukatsu, M. Kurata, Там же, *44*, 4539 (1966).
120. H. Morawetz, N. Goodman, Macromolecules, *3*, 699 (1970).
121. M. Gordon, W. B. Temple, Makromol. Chem., *152*, 277 (1972).
122. M. Stoll, A. Rouve, Helv. Chim. Acta, *18*, 1087 (1935).
123. R. F. T. Stepto, D. R. Waywell, Makromol. Chem., *152*, 263 (1972).
124. Г. А. Штрайхман, Ж. прикл. химии, *32*, 673 (1959).
125. L. F. Beste, J. Polymer Sci., *36*, 313 (1959).
126. К. Туузуо, Там же, *A-1*, *3*, 3654 (1965).
127. В. З. Никонов, Л. Б. Соколов, Г. В. Бабур, Ю. В. Шариков, Е. А. Емелин, Высокомол. соед., *A11*, 739 (1969).
128. С. И. Кучанов, Там же, *A16*, 1125 (1974).
129. С. И. Кучанов, Там же, *A15*, 2140 (1973).
130. Т. М. Гриценко, ДАН СССР, *215*, 1121 (1974).
131. Т. М. Gritsenko, J. Macromol. Sci.-Chem., *A9*, 357 (1975).
132. Т. М. Gritsenko, Там же, *A9*, 373 (1975).
133. H. Sawada, J. Polymer Sci., *B1*, 659 (1963).
134. H. Sawada, Там же, *B2*, 507 (1964).
135. С. И. Кучанов, Е. Б. Брун, Высокомол. соед., *A21*, 700 (1979).
136. В. А. Васнёв, С. И. Кучанов, Успехи химии, *42*, 2194 (1973).
137. V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, S. I. Kuchanov, V. A. Vasnev, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., *C14*, 27 (1976).
138. F. P. Price, J. Chem. Phys., *36*, 209 (1962).
139. Д. Кемени, Д. Снелл, Конечные цепи Маркова, «Наука», М., 1970.
140. С. И. Кучанов, ДАН СССР, *229*, 135 (1976).
141. С. И. Кучанов, Высокомол. соед., *A18*, 1878 (1976).
142. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. И. Кучанов, В. А. Васнёв, Г. Д. Маркова, А. И. Тарасов, Высокомол. соед., *A16*, 1992 (1974).
143. A. M. Kottlar, J. Polymer Sci., Chem. Ed., *13*, 973 (1975).
144. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, П. О. Окулевич, Ю. И. Шерфилов, В. А. Васнёв, Высокомол. соед., *B15*, 470 (1973).
145. L. C. Case, J. Polymer Sci., *37*, 147 (1959).
146. L. C. Case, Там же, *39*, 183 (1959).
147. C. H. Bamford, A. A. Jenkins, Trans. Faraday Soc., *56*, 907 (1960).
148. S. G. Entelis, V. V. Evreinov, A. K. Romanov, L. I. Sargynina, J. Pract. Chem., *313*, 484 (1971).
149. С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузаев, в сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», М., 1973, стр. 201.
150. В. И. Валуев, Г. Б. Герасинская, Р. А. Шляхтер, Высокомол. соед., *B18*, 787 (1976).
151. Ф. Харари, Теория графов, «Мир», М., 1973.

152. К. А. Андрианов, В. Н. Емельянов, Успехи химии, 45, 1817 (1976).
153. E. Bobalek, E. Moore, S. Leuy, C. Lee, J. Appl. Polymer Sci., 8, 625 (1964).
154. С. П. Панков, Студнеобразное состояние полимеров, «Химия», М., 1974.
155. Т. Э. Липагова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», Киев, 1974.
156. P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 63, 3083, 3090 (1941).
157. P. Flory, Chem. Rev., 39, 352 (1946).
158. J. R. Schaefgen, P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 70, 2709 (1948).
159. P. Flory, Там же, 74, 2718 (1952).
160. S. Erlander, D. French, J. Polymer Sci., 20, 7 (1956).
161. E. S. Allen, Там же, 21, 349 (1956).
162. Tang Au-Chin, Sci. Record (China), 2, 110 (1958).
163. Tang Au-Chin, Там же, 3, 477 (1959).
164. A. Kahn, J. Polymer Sci., 49, 283 (1961).
165. Y. Tanaka, H. Kakiuchi, Там же, A-1, 3, 3279 (1965).
166. T. Yoshida, Chem. High Polymers (Japan), 23, 107 (1966).
167. A. W. Fogiel, C. W. Stewart, J. Polymer Sci., A-2, 7, 1116 (1969).
168. L. C. Case, Там же, 26, 333 (1957).
169. M. Jonanson, J. Appl. Polymer Sci., 4, 129 (1960).
170. A. Giacomo, J. Polymer Sci., 47, 435 (1960).
171. В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй, В. А. Жабенко, М. А. Лагутин, В. А. Морозов, Высокомолекулярное соед., A16, 1551 (1974).
172. В. И. Зыков, В. Б. Забродин, Е. В. Борисов, Там же, A19, 1787 (1977).
173. D. Durand, C.-M. Bruneau, Makromol. Chem., 179, 147 (1978).
174. S. G. Whitway, J. B. Smith, G. R. Masson, Canad. J. Chem., 48, 33 (1970).
175. M. Gordon, M. Judd, Nature, 234, 96 (1971).
176. G. R. Masson, J. B. Smith, S. G. Whitway, Там же, 234, 97 (1971).
177. M. Gordon, W. B. Temple, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 69, 282 (1973).
178. E. F. Casassa, J. Polymer Sci., Phys. Ed., 12, 809 (1974).
179. R. F. T. Stepto, Canad. J. Chem., 52, 1188 (1974).
180. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 11, 45 (1943).
181. W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 9, 69 (1952).
182. W. H. Stockmayer, Там же, 11, 424 (1953).
183. C. Cohen, J. H. Gibbs, P. D. Fleming, J. Chem. Phys., 59, 5511 (1973).
184. Дж. Майер, М. Геннерт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, М., 1952.
185. Ф. Харари, Э. Палмер, Перечисление графов, «Мир», М., 1977.
186. M. Gordon, Proc. Colloq. Combinatorial Structures Appl., v. 2, North-Holland Publ. Co, Amsterdam — London, 1970, p. 511.
187. M. Gordon, W. B. Temple, J. Chem. Soc., A, 1970, 729.
188. M. Gordon, T. G. Parker, W. B. Temple, J. Comb. Theory, B11, 142 (1971).
189. M. Gordon, J. W. Kennedy, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 69, 484 (1973).
190. C.-M. Bruneau, Annales de Chem., 1, 271 (1966).
191. C. M. Bruneau, Revue française de traitement de l'information, chiffres, 9, 201 (1966).
192. C.-M. Bruneau, Comptes rend., C264, 758 (1967).
193. C.-M. Bruneau, Там же, C264, 1168 (1967).
194. C.-M. Bruneau, J. Polymer Sci., C 16, 4113 (1968).
195. I. J. Good, Proc. Cambr. Phil. Soc., 61, 499 (1965).
196. Т. Харрис, Теория ветвящихся процессов, «Мир», М., 1966.
197. Б. А. Севастьянов, Ветвящиеся процессы, «Наука», М., 1971.
198. I. J. Good, Proc. Cambr. Phil. Soc., 45, 360 (1949).
199. R. Otter, Annal. Math. Statist., 20, 206 (1949).
200. I. J. Good, Proc. Cambr. Phil. Soc., 51, 240 (1955).
201. I. J. Good, Там же, 56, 367 (1960).
202. M. Gordon, Proc. Roy. Soc. (London), A268, 240 (1962).
203. M. Gordon, G. N. Makolm, D. S. Butler, Там же, A295, 29 (1966).
204. С. Е. Конштейн, Л. М. Письмен, ДАН СССР, 196, 858 (1971).
205. В. И. Иржак, Высокомолекулярное соед., A17, 535 (1975).
206. Л. М. Письмен, С. И. Кучанов, Там же, A13, 791 (1971).
207. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Там же, A14, 131 (1972).
208. G. Dobson, M. Gordon, J. Chem. Phys., 41, 2389 (1964).
209. K. Kajiwara, W. Burchard, M. Gordon, Brit. Polymer J., 2, 110 (1970).
210. K. Kajiwara, J. Chem. Phys., 54, 296 (1971).
211. K. Kajiwara, Polymer, 12, 57 (1971).
212. M. Gordon, K. Kajiwara, L. Peniche-Covas, S. B. Ross-Murphy, Makromol. Chem., 176, 2413 (1975).
213. P. Whittle, Suppl. Adv. Appl. Probl., 1972, 199.
214. M. Gordon, S. B. Ross-Murphy, Pure Appl. Chem., 43, 1 (1975).
215. P. Flory, Faraday Discuss. Chem. Soc., 57, 7 (1974).
216. I. J. Good, Proc. Roy. Soc. (London), A272, 54 (1963).

217. P. Luby, J. Polymer Sci., C53, 23 (1975).
218. L. Peniche-Covas, S. B. Dev, M. Gordon, M. Judd, K. Kajiwara, Faraday Discuss. Chem. Soc., 57, 165 (1974).
219. K. Dušek, W. Prins, Adv. Polymer Sci., 6, 1 (1969).
220. М. Гордон, Труды междунар. конф. по каучуку и резине, «Химия», М., 1971, стр. 23.
221. S. Imai, M. Gordon, J. Chem. Phys., 50, 3889 (1969).
222. Ю. Г. Сбитов, в сб. Итоги науки и техники, сер. химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 6, 1975, стр. 38.
223. J. Scanlan, J. Polymer Sci., 43, 501 (1960).
224. L. C. Case, Там же, 45, 397 (1960).
225. G. Dobson, M. Gordon, J. Chem. Phys., 43, 705 (1965).
226. M. Gordon, T. G. Parker, Proc. Roy. Soc. (Edinburg), A69, 181 (1971).
227. Н. Я. Ерухимович, В. И. Иржак, В. Г. Росташвили, Высокомолекулярные соединения, 18, 486 (1976).
228. J. H. L. Henson, A. J. Lovett, G. S. Learmouth, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2543 (1967).
229. S. Strella, A. A. Bibeau, J. Macromol. Chem., 1, 417 (1966).
230. M. Gordon, T. C. Ward, R. S. Whitney, in Polymer Networks, Plenum Press, N. Y. — London, 1971, p. 1.
231. M. Gordon, J. A. Love, T. G. Parker, W. B. Temple, J. Pract. Chem., 313, 411 (1971).
232. N. S. Clarke, C. J. Devoy, M. Gordon, Brit. Polymer J., 3, 194 (1971).
233. M. Gordon, K. Kajiwara, Plaste Kautschuk, 4, 245 (1972).
234. J. Kalal, M. Gordon, C. Dovey, Makromol. Chem., 152, 233 (1972).
235. H. Suzuki, C. G. Leonis, M. Gordon, Там же, 172, 227 (1973).
236. W. Burchard, K. Kajiwara, M. Gordon, J. Kalal, J. W. Kennedy, Macromolecules, 6, 642 (1973).
237. M. Gordon, J. A. Love, S. C. Hunter, T. C. Ward, Nature (London), 217, 735 (1968).
238. M. Gordon, G. R. Scantlebury, Trans. Faraday Soc., 60, 604 (1964).
239. Е. Б. Брун, С. И. Кучанов, Высокомолекулярные соединения, в печати.
240. P. Luby, J. Phys. Chem., 78, 1083 (1974).
241. M. Gordon, G. R. Scantlebury, J. Chem. Soc., B, 1967, 1.
242. P. Whittle, Proc. Cambr. Phil. Soc., 61, 475 (1965).
243. P. Whittle, Proc. Roy. Soc. (London), A285, 501 (1965).
244. T. Uragami, M. Oiwa, Makromol. Chem., 153, 255 (1972).
245. D. Durand, C.-M. Bruneau, Там же, 178, 3237 (1977).
246. С. И. Кучанов, Л. М. Письмен, Высокомолекулярные соединения, A14, 886 (1972).
247. M. Gordon, C. G. Leonis, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 71, 161, 178 (1975).
248. J. P. Miranday, J. P. Busnel, D. Durand, C.-M. Bruneau, J. chim. phys.-chim. biol., 73, 391 (1976).
249. J. W. Aldersley, M. Gordon, J. Polymer Sci., C16, 4567 (1969).
250. J. W. Aldersley, M. Gordon, A. Halliwell, T. Wilson, Polymer, 9, 345 (1968).
251. F. E. Harris, J. Chem. Phys., 23, 1518 (1955).
252. C. A. J. Hoeve, J. Polymer Sci., 21, 11 (1956).
253. R. W. Kilb, J. Phys. Chem., 62, 969 (1958).
254. M. Gordon, G. R. Scantlebury, Trans. Faraday Soc., 60, 604 (1964).
255. M. Gordon, G. R. Scantlebury, Proc. Roy. Soc., A292, 380 (1966).
256. M. Gordon, G. R. Scantlebury, J. Polymer Sci., C16, 3933 (1968).
257. M. Gordon, W. B. Temple, Makromol. Chem., 160, 263 (1972).
258. W. B. Temple, Там же, 160, 277 (1972).
259. В. И. Иржак, Л. Н. Кузуб, Н. С. Ениколопан, ДАН СССР, 201, 1382 (1971).
260. В. И. Иржак, Н. С. Ениколопан, Высокомолекулярные соединения, B16, 51 (1974).
261. В. И. Иржак, Там же, A17, 529 (1975).
262. W. Stockmayer, L. Weil, Advances Fronts in Chemistry, v. 1, N. Y., 1945, ch. 6.
263. I. Waltchev, I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 77, 3006 (1955).
264. R. H. Peters, R. F. T. Stepto, in The Chemistry of Polymerisation Process, Soc. Chem. Ind., London, 1965, p. 157.
265. W. Hopkins, R. H. Peters, R. F. T. Stepto, Polymer, 15, 315 (1974).
266. R. S. Smith, F. T. Stepto, Makromol. Chem., 175, 2365 (1974).
267. R. F. T. Stepto, Faraday Discuss. Chem. Soc., 57, 69 (1974).
268. S. B. Ross-Murphy, J. Polymer Sci., C53, 11 (1975).
269. Н. Я. Ерухимович, Высокомолекулярные соединения, A20, 114 (1978).
270. В. А. Тополакарев, В. Г. Ошмян, Ал. Ал. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Прут, Н. С. Ениколопан, ДАН СССР, 225, 1124 (1975).
271. И. И. Романцова, Ю. А. Таран, О. В. Ноа, Н. А. Платэ, Там же, 234, 109 (1977).
272. И. И. Романцова, О. В. Ноа, Ю. А. Таран, А. М. Ельяшевич, Ю. Я. Готлиб, Н. А. Платэ, Высокомолекулярные соединения, A19, 2800 (1977).
273. Н. К. Бонецкая, В. И. Иржак, А. М. Ельяшевич, Н. С. Ениколопан, ДАН СССР, 222, 140 (1978).
274. А. М. Ельяшевич, Высокомолекулярные соединения, A20, 951 (1978).

275. L. C. Case, J. Polymer Sci., 37, 155 (1959).
276. В. В. Евреинов, Ю. Г. Ткач, С. Г. Энтелис, Высокомол. соед., A15, 936 (1973).
277. В. В. Евреинов, А. К. Романов, С. Г. Энтелис, Там же, B15, 315 (1973).
278. В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй, Там же, B16, 224 (1974).
279. Е. В. Салтанова, И. М. Тункель, А. С. Лыкин, Каучук и резина, 1975, № 1, 54.
280. R. A. H. Strecker, D. M. French, Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 7, 952 (1966).
281. R. A. H. Strecker, D. M. French, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1697 (1968).
282. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Е. Г. Оренбург, И. Я. Поддубный, Высокомол. соед., A14, 2291 (1972).
283. В. Б. Забродин, В. И. Зыков, Г. Н. Чуй, Там же, A17, 163 (1975).
284. В. В. Коршак, Там же, A16, 926 (1974).
285. K. Fukui, T. Yamabe, J. Polymer Sci. 45, 305 (1960).
286. T. Yamabe, K. Fukui, J. Chem. Soc. Japan, 83, 686 (1963).
287. T. Yamabe, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1061 (1964).
288. K. Fukui, T. Yamabe, Там же, 40, 2052 (1967).
289. К. Душек, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик, В. В. Коршак, Высокомол. соед., A19, 1368 (1977).
290. P. C. Hess, Cosmochim. Acta, 35, 289 (1971).
291. Дж. Ван Вазер, К. Ф. Коллис, в кн. Неорганические полимеры, «Мир», М., 1965, гл. 2.
292. D. W. Matula, L. C. Groenweghe, J. R. Van Wazer, J. Chem. Phys., 41, 3105 (1964).
293. D. W. Matula, Ann. N. Y. Acad. Sci., 159, Art 1, 314 (1969).
294. E. Schwarzmunn, J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc., 82, 6009 (1960).
295. E. Schwarzmunn, J. R. Van Wazer, Там же, 83, 365 (1961).
296. L. S. D. Groenweghe, J. H. Payne, J. R. Van Wazer, Там же, 82, 5305 (1960).
297. J. R. Van Wazer, S. Norval, Там же, 88, 4415 (1966).
-