

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 2  
МОСКВА

ФЕВРАЛЬ — 1984

ТОМ LIII

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

*В этом номере опубликованы статьи учеников академика Н. С. Ениколопова, которому в марте 1984 года исполняется 60 лет.*

УДК 541.64

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ  
ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ*Иванов В. В., Маркевич М. А., Иржак В. И.*

Рассмотрены особенности термодинамики, кинетики и механизма ионной полимеризации кислород- и азотсодержащих гетероциклов, а также альдегидов. Обсуждены реакции межцепного обмена и полимеризации в нестандартных физических условиях.

Библиография — 155 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	178
II. Катионная полимеризация гетероциклов . . . . .	179
III. Цвиттер-ионная полимеризация . . . . .	182
IV. Термодинамика полимеризации . . . . .	184
V. Твердофазная полимеризация . . . . .	186
VI. Полимеризация в экстремальных условиях . . . . .	186
VII. Межцепной обмен в полимерах . . . . .	188

## I. ВВЕДЕНИЕ

В сравнении с анионной [1] и катионной [2] полимеризацией виниловых мономеров ионные процессы образования гетероцепных полимеров обладают значительной спецификой. Ряд принципиальных особенностей этих процессов обнаружен при изучении кинетики полимеризации циклических ацеталей и простых эфиров, азотсодержащих гетероциклов и альдегидов, которые в основном рассмотрены ниже. Для понимания сложных кинетических закономерностей ионной полимеризации гетероциклов необходим учет активной роли образующихся макромолекул, которые влияют на протекание всех актов процесса полимеризации — зарождение растущих активных центров, рост, передачу и обрыв реакционных цепей [3].

Одной из отличительных черт ионной полимеризации является множественность типов активных центров (свободные ионы, контактные ионные пары различной степени связности, ковалентные центры, сольватно-разделенные ионные пары, ионные тройники и т. д.), находящихся в равновесии, причем разные активные центры обладают различной реакционной способностью [1, 4]. В случае, когда противоионы дополнительно связаны друг с другом через систему связей полимерной цепи реализуется особый тип ионной полимеризации — цвиттер-ионная полимеризация, характеризующаяся специфическими кинетическими и термодинамическими закономерностями.

Термодинамические параметры полимеризации традиционно использовали для анализа возможности превращения данного мономера в по-

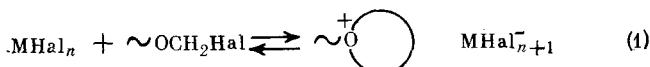
лимер. Существенным шагом в понимании общих закономерностей полимеризации явилось установление связи между кинетикой и термодинамикой гетерофазной полимеризации. Развитие представлений о зависимости реакционной способности активных центров от их фазового состояния позволило объяснить кинетические особенности полимеризации, при которой полимер образует отдельную фазу.

В обзоре рассмотрены вопросы влияния на кинетику полимеризации таких факторов, как давление, электрическое поле и других физических условий проведения процесса. Внесенные в настоящий обзор работы Н. С. Ениколопова завершены в основном к концу 70-х годов, однако, в них получен ряд фундаментальных результатов, которые оказали и продолжают оказывать существенное влияние на развитие рассматриваемой области.

## II. КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

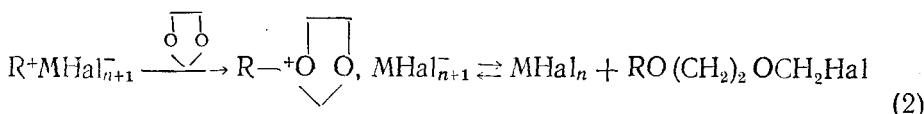
Среди гетероциклических мономеров, полимеризующихся по катионному механизму, весьма своеобразным классом мономеров оказались циклические ацетали. Большинство реакций, в которых могут участвовать ацетали, характерны и для простых эфиров, однако реакционная способность первых настолько выше, что это различие приобретает качественный характер. В частности, из-за разной реакционной способности ацетальной и эфирной связей раскрытие ацетального цикла при полимеризации протекает исключительно по ацетальной связи.

Циклические ацетали должны, соответственно, быть намного более активны в полимеризации, чем, например, тетрагидрофуран. В действительности поведение циклических ацеталей гораздо сложнее: в зависимости от типа катионного катализатора скорость их полимеризации может быть намного выше, близка или даже ниже, чем у циклических простых эфиров. Тетрагидрофуран полимеризуется на различных катализаторах с близкими по величине константами скорости процесса, в то время как эффективные константы скорости полимеризации 1,3-диоксолана в ряду тех же катализаторов изменяются почти на четыре порядка [5]. Причина этой аномалии связана с влиянием природы противоиона на общую концентрацию активных центров: важнейшую роль в установлении концентрации активных центров играет следующее равновесие [5–12]:



где  $M$  — металл ( $Sb$ ,  $Sn$  и др.),  $Hal$  — галоген. Другие возможные причины: влияние противоиона на состояние равновесия ионы-ионные пары или непосредственное влияние противоиона на реакционную способность активных центров, находящихся в виде ионных пар, — не дают существенного вклада в скорость реакции.

В ряде случаев наблюдается дополнительное уменьшение концентрации активных центров, связанное с медленным инициированием:



где  $R^+$  — катион исходной соли.

Реакции (1) и (2), естественно, не исчерпывают всех вариантов об разования активных центров с обратимым распадом противоиона; в об щем случае возможен набор соединений вида  $MHal_{n-k}(\sim OCH_2)_k$ , где  $k \leq n$ , с соответствующими противоионами  $[MHal]_{n-k+1}(\sim OCH_2)_k^-$ . Спектральное подтверждение этого факта содержится в работе [13].

Важным следствием определяющей роли равновесий типа (1) является мощный сокаталитический эффект.

ТАБЛИЦА 1

Влияние концентрации добавок  $\alpha$ -хлорметилового эфира ( $c$ ) на скорость ( $w$ ) реакций разрыва ацетальных связей\* [5, 6, 12]

Катализатор	$10^{-4}c^{**}$ , мол. %	$w/w_0^{***}$
Полимеризация 1,3-диоксолана		
$(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$	1,6	300
$SbCl_5$	0,7	190
$Ph_3C^+SbCl_6^-$	2,2	90
Модельная система метиаль + этидалль		
$(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$	7	25
$SnCl_4$	2	25

\* Растворитель —  $CH_2Cl_2$ ; 20° С.

\*\* Концентрация добавки по отношению к количеству катализатора.

\*\*\* Здесь  $w_0$  — скорость реакции в отсутствие добавок.

фективны в качестве катализаторов, но способны смещать равновесие (1) в сторону активных центров (см. табл. 1).

Таким образом, в случае циклических ацеталей реализуется такой тип «живой» полимеризации, когда в каждый момент времени растет лишь малая часть макромолекул, но динамическое равновесие (1) обеспечивает для всех цепей возможность роста в течение всего процесса. В отличие от обычной полимеризации по механизму «живых» цепей в случае ацеталей величина концентрации растущих макромолекул определяется константой равновесия (1), а также константами равновесия аналогичных взаимодействий исходных и замещенных кислот Льюиса с полимерной цепью. На основании этих представлений оказалось возможным объяснить наблюдаемый в ряде случаев линейный рост молекулярной массы полиацеталей в зависимости от степени превращения, т. е. постоянное число цепей, которое, однако, не совпадает с числом молекул катализатора и зависит от температуры и других параметров процесса [14].

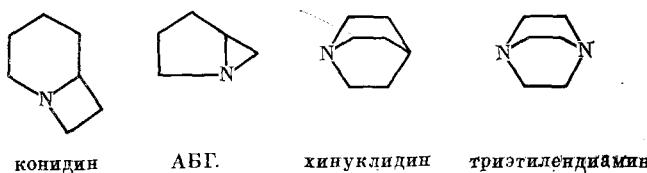
В более поздних работах были получены убедительные доказательства того, что равновесный механизм образования ионных активных центров играет важную роль не только в полимеризации циклических ацеталей, но и в катионной полимеризации других гетероциклов, особенно тетрагидрофурана [1, 15—21].

Исследование процессов полимеризации циклических ацеталей позволило сделать существенный шаг вперед в развитии представлений об относительной реакционной способности свободных ионов и ионных пар. Результаты опытов по изучению влияния ионной силы растворов и диэлектрической постоянной среды на процесс полимеризации привели к выводу о том, что сильная сольватация катионов мономерами и делокализация положительного заряда должны выравнивать реакционные способности свободных ионов и ионных пар [22]. В отличие от анионной полимеризации виниловых мономеров, константы скорости роста ионов и ионных пар оказались близки друг к другу.

Пути инициирования при полимеризации циклических ацеталей отличаются большим разнообразием [5, 4, 23—33] как в химическом, так и в кинетическом смысле. В зависимости от реакционной способности активных центров по отношению к ацетальным связям и от устойчивости противоиона могут осуществляться равновесный [5, 9, 29, 32], стационарный [5] или смешанный механизмы инициирования [5, 10]. Весьма интересным является случай стационарного механизма, который реализуется при инициировании полимеризации солями с достаточно устойчивыми противоионами; примером такого рода может служить инициирование полимеризации 1,3-диоксолана оксониевой солью  $(C_2H_5)_3O^+SbF_6^-$  [5].

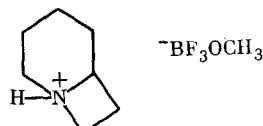
Полимеризация циклических ацеталей показательна также в том отношении, что в этом процессе эффективно реализуются многие типы взаимодействий, характерных для катионной полимеризации других гетероциклических мономеров, например, сложных и простых эфиров. Рассматриваемые системы характеризуются высокой чувствительностью к наличию микроколичеств нуклеофильных примесей (воды, спиртов и др.), участием в разных стадиях реакции не только исходного мономера, но и других гетероциклов, образующихся из полимерной цепи по механизму деполимеризации, эффективным образованием комплексов между различными компонентами системы [34—46]. Весьма важным для понимания экспериментальных кинетических зависимостей в рассматриваемых системах явилось доказательство того факта, что полимерные молекулы способны наряду с мономером принимать участие в образовании комплексов с катализатором, а также в инициировании, реакциях с примесями и т. п. [34—36].

Много общего с катионной полимеризацией кислородсодержащих гетероциклов имеют аналогичные процессы с участием ряда циклических аминов: 1-азабицикло[4,2,0]октана (конидина), 1-азабицикло[3,1,0]гексана (АБГ), 1-азабицикло[2,2,2]октана (хинуклидина) и 1,4-диазабицикло[2,2,2]октана (триэтилендиамина) [47—49].



Активные центры полимеризации циклических аминов имеют единую природу, которая не зависит от типа инициатора: они представляют собой четвертичные аммониевые соли. Об этом свидетельствует, в частности, тот факт, что константа скорости роста цепи при концентрациях активных центров, соответствующих их практической полной диссоциации на свободные ионы, не зависит от природы инициатора (см. табл. 2).

В системе конидин —  $\text{CH}_3\text{OH}$  —  $\text{BF}_3$  структура инициирующей частицы однозначно установлена методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$  [49].



Практически во всех случаях полимеризация азотсодержащих гетероциклов является безобрывным процессом и протекает по типу «живых» полимеров. При инициировании алкилгалогенидами или четвертичными аммониевыми солями скорость инициирования достаточно ве-

ТАБЛИЦА 2

Константы скорости роста цепи ( $k_p$ ) при катионной полимеризации конидина под действием катализаторов разной природы \* [47, 48]

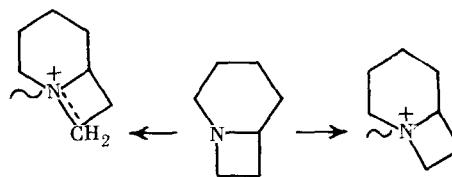
Катализатор	Концентрация, моль/л	$k_p$ , л/моль·мин
$\text{BF}_3$ — конидин	$5 \cdot 10^{-3}$	0,29
То же	$1 \cdot 10^{-2}$	0,48
Гидробромидконидин	$5 \cdot 10^{-3}$	0,23
То же	$6 \cdot 10^{-2}$	0,38
$N$ -этилконидинийодид	$1 \cdot 10^{-2}$	0,21
То же	$6 \cdot 10^{-2}$	0,59

\* Растворитель — метанол; 60° С.

лика, и реакция протекает без периода индукции и без автоускорения. Молекулярная масса полимера растет пропорционально начальной концентрации мономера и степени превращения и не зависит от температуры, концентрации мономера и природы противоиона. При полимеризации азотсодержащих циклов под действием кислот, третичных аммониевых солей, комплексов  $\text{BF}_3$  — мономер все кинетические закономерности полностью согласуются со схемой, включающей медленную стадию инициирования. В соответствии с этим механизмом среднечисленная степень полимеризации  $\bar{n}$  растет пропорционально квадратному корню из степени превращения [5].

Интересно отметить сходство между азот- и кислородсодержащими циклами в том отношении, что третичные аммониевые ионы при использовании их в качестве катализаторов гораздо медленнее реагируют со своими мономерами, чем  $\text{R}_4\text{N}^+$ , совершенно аналогично механизму ингибирующего действия воды при полимеризации кислородсодержащих циклов, при котором третичные оксониевые ионы  $\text{R}_3\text{O}^+$  превращаются в малоактивные вторичные ионы  $\text{R}_2\text{OH}^+$ .

Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что рост цепи при полимеризации циклических аминов протекает путем нуклеофильной атаки активного центра мономером; например, в случае конидина (противоион опущен):



При этом в переходном комплексе сохраняется структура исходного цикла, а реакционная способность определяется главным образом его напряженностью [49].

Кондуктометрические исследования аммонийных солей и полимеризующихся систем, опыты с добавками нейтральных солей и изучение влияния природы противоиона на кинетику реакции позволяют утверждать, что активными центрами при полимеризации азотсодержащих циклов являются свободные ионы и ионные пары [48]. Решающим аргументом в пользу такого заключения является изменение скорости полимеризации под действием нейтральных солей, которые подавляют диссоциацию ионных пар и смешают равновесие ионы-ионные пары в сторону последних. В отличие от большинства известных в то время данных, скорость полимеризации в этом случае возрастила, поскольку при полимеризации изученных циклических аминов ионные пары активнее свободных ионов, причем чем больше размер противоиона, тем выше константа скорости роста макрононной пары. Аналогичным образом влияет на кинетику процесса размер катиона: отношение констант скорости роста на ионной паре и свободном ионе больше для четырехчленного цикла, чем для трехчленного при одном и том же противоионе.

Вывод о близкой величине активности свободных ионов и ионных пар в процессе полимеризации циклических аминов был подтвержден позднее в работах других авторов [50]. Подобная ситуация является типичной для катионной полимеризации ряда других гетероциклов, например, тетрагидрофурана, оксепана и серусодержащих мономеров [4, 51].

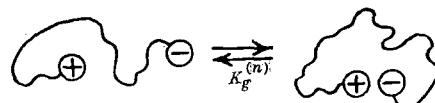
### III. ЦВИТТЕР-ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В ионной полимеризации виниловых мономеров и гетероциклов наиболее часто встречается такой механизм, в соответствии с которым активные центры образованы ионами, связанными между собой только силами электростатического взаимодействия.

Возможны, однако, такие пути инициирования полимеризации, в результате которых образуются биполярные активные частицы — цвиттер-ионы, и дальнейший рост полимерной молекулы происходит путем при-

соединения молекул мономера к катиону (катионный механизм) или аниону (анионный механизм); при этом анион и катион находятся на противоположных концах полимерной цепи. Присоединение молекул мономера не изменяет цвиттер-ионной природы активных центров и сопровождается увеличением числа ковалентных связей между противоположно заряженными группами.

Статистическое описание поведения макромолекулы в растворе основано на представлении о гауссовом клубке, среднее расстояние между концами которого увеличивается при увеличении длины цепи. В случае полимерного цвиттер-иона электростатическое взаимодействие между зарядами, находящимися на концах цепи, должно приводить к их сближению и образованию ионной пары:



Однако такое изменение конформации клубка сопровождается уменьшением энтропии макромолекулы.

Учет конфигурационной статистики полимерной цепи и закона электростатического взаимодействия между зарядами полимерного цвиттер-иона позволил получить выражение для константы равновесия диссоциации изолированного полимерного цвиттер-иона как функции степени полимеризации  $n$  [52–53]:

$$K_g^{(n)} = K_g^{(1)} \cdot n^{3/2},$$

где  $K_g^{(1)}$  — константа, зависящая только от термодинамической гибкости цепи. В отличие от обычной диссоциации электролитов, в том числе полимерных, константа диссоциации растущего цвиттер-иона зависит от его длины, и вероятность нахождения активного центра в виде свободного иона возрастает при увеличении степени полимеризации цвиттер-иона. Если реакционные способности свободных ионов и ионных пар различны, причем первые более активны, то скорость роста полимерного цвиттер-иона должна увеличиваться при увеличении его длины. Этот принципиально новый для полимерной химии факт, казалось бы, противоречит основному постулату Флори о независимости реакционной способности активных центров от длины макромолекулы; однако в действительности никакого противоречия здесь нет: реакционная способность ионных пар и свободных ионов не зависит от длины макромолекулы, изменяется лишь вероятность существования активных центров в этих состояниях.

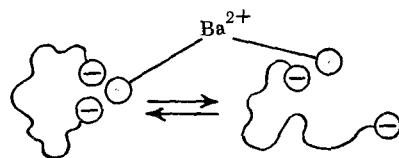
Анионный цвиттер-ионный механизм реализуется при полимеризации акрилонитрила и его производных,  $\beta$ -пропиолактона и формальдегида под действием триэтилфосфина как инициатора,  $\epsilon$ -капролактона и циклических сультонов под действием третичных аминов [54–67]; одним из примеров катионной цвиттер-ионной полимеризации является полимеризация  $\alpha$ -окисей под действием  $\text{BF}_3$  [68, 69].

Другой особенностью цвиттер-ионной полимеризации, инициированной триэтилфосфином, является медленное накопление ионов в системе в ходе реакции, что обусловлено медленным инициированием. Увеличение общей концентрации ионов за счет прореагировавшего инициатора приводит к подавлению диссоциации по схеме (3) полимерных цвиттер-ионов. Уменьшение концентрации свободных анионов, активных в полимеризации, происходит также из-за их взаимодействия с катионами погибших цепей. Так как ионные пары в исследуемых системах менее реакционноспособны, чем свободные ионы, то в ходе процесса наблюдается подавление полимеризации и даже ее полная остановка, не связанная с исчерпанием реагентов. При этом внесение новой порции инициатора не приводит к возобновлению полимеризации.

На примере анионной цвитгер-ионной полимеризации метакрилонитрила под действием  $(C_2H_5)_4P$  проанализировано влияние этих факторов на кинетические характеристики процесса: скорость полимеризации и молекулярная масса полимера уменьшаются в ходе процесса быстрее, чем этого следовало бы ожидать только из-за уменьшения концентраций реагентов [57, 58].

Важным кинетическим следствием цвиттер-ионного механизма полимеризации является уширение молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров с ростом концентрации мономера в результате резкого возрастания вклада свободных ионов в полимеризацию при увеличении молекулярной массы растущей полимерной цепи.

Развитые выше представления о специфике роста активных центров в виде цвиттер-ионов были распространены в дальнейшем на анионную полимеризацию стирола под действием дианионов с  $Ba^{2+}$  в качестве противоиона: в этом случае активный центр диссоциирует в тетрагидрофуране только однократно:



Рост цепи протекает в основном с участием однократно диссоциированных полистирильных солей бария, которые являются фактически цвиттер-ионами: было установлено, что эффективная константа скорости роста возрастает при увеличении степени полимеризации в полном соответствии с одной из основных особенностей кинетики цвиттер-ионной полимеризации [53, 70—73].

#### IV. ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Для гомогенной полимеризации хорошо известно соотношение между скоростью процесса  $w_p$  и равновесной концентрацией мономера  $[A]$ :

$$w_p = -\frac{d[A]}{dt} = k_p c^* ([A] - [A]_{np}) \quad (4)$$

где  $[A]_{np}$  — предельная, равновесная концентрация мономера,  $c^*$  — концентрация активных центров, а  $k_p$  — константа скорости роста. Этот закон реализуется при полимеризации многих ненасыщенных и циклических мономеров, для которых энталпийный и энтропийный вклады в изменение свободной энергии полимеризации сравнимы друг с другом по величине. От внимания исследований ускользал, однако, другой вид связи между кинетикой и термодинамикой процесса, который реализуется в тех случаях, когда полимеризация обратима, но полимер образует отдельную фазу, как, например, при гетерофазной полимеризации триоксана [74—85].

В полимеризационной системе такого типа растущая макромолекула может быть либо полностью закристаллизована, так что активный центр расположен на поверхности кристалла полимера, либо частично растворена в реакционной среде, при этом активный центр находится на конце растворенного участка полимерной цепи. Равновесные концентрации мономера по отношению к полимеру в растворенном и кристаллическом состояниях различны. Присоединение мономера к поверхностному активному центру с образованием твердого полимера термодинамически выгоднее, так что равновесная концентрация мономера в этом случае ниже, чем по отношению к полимерному центру в растворе.

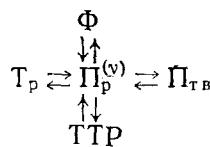
В полимеризационной системе протекают, таким образом, процессы присоединения мономера к активному центру на растворенном концевом фрагменте макромолекулы, обратный процесс деполимеризации этого участка цепи, рост цепи и деполимеризация активных центров на по-

верхности кристалла, а также кристаллизация и растворение растущей цепи. Характер зависимости скорости реакции от концентрации мономера определяется соотношением скоростей всех этих процессов. Если, например, скорость кристаллизации меньше скорости роста растворенной части макромолекулы, то рост цепи происходит в основном на активных центрах, находящихся в растворе, и процесс описывается уравнением обратимой полимеризации (4) с величиной  $[A]_{\text{пр}}$ , соответствующей равновесию мономер  $\rightleftharpoons$  растворенный полимер.

При понижении концентрации мономера скорость роста растворенной части макромолекулы становится меньше скорости кристаллизации, и кинетика описывается тем же уравнением (4), но с другой предельной концентрацией мономера, равновесной по отношению к кристаллическому полимеру.

В соответствии с этим при полимеризации триоксана наблюдается ряд аномальных закономерностей: кажущиеся высокие порядки скорости по мономеру, их зависимость от природы растворителя, температуры и др. Эти закономерности невозможно объяснить никакими другими представлениями о ионных жидкофазных процессах, кроме изложенных выше.

Достаточно общей является ситуация, когда в равновесии с полимерной цепью находится не только исходный мономер, но и другие «вторичные» сомономеры, образующиеся по механизму деполимеризации. Изучение системы подобных равновесий дает ценную дополнительную информацию о процессе. В случае полимеризации триоксана в системе в равновесии с полимером находится не только исходный мономер ( $\text{Tr}$ ), но и формальдегид ( $\Phi$ ), восьмичленный циклический ацеталь — тетраоксан ( $\text{TP}$ ) (в меньших количествах присутствуют циклы большего размера), так что процесс может быть представлен следующей схемой:



где  $\text{P}_{\text{тв}}$ ,  $\text{P}_p^{(v)}$  — твердый полимер и растворенные концы полимерных цепей со степенью полимеризации  $v$  соответственно. Такая схема позволяет объяснить зависимость стационарных концентраций формальдегида и тетраоксана от концентрации триоксана, а также аномальные зависимости скорости полимеризации и индукционного периода от исходной концентрации мономера [81].

Другим важным аспектом кинетико-термодинамического подхода к процессам полимеризации является возможность регулирования структуры полимера при проведении реакции вблизи термодинамического равновесия мономер — полимер. Сущность такого регулирования состоит в следующем. Разности химических потенциалов состояний полимеров, имеющих разную структуру, при больших концентрациях мономера, т. е. вдали от равновесия обычно существенно меньше изменения химического потенциала при переходе мономер — полимер. Поэтому все возможные структуры полимера термодинамически практически равновероятны, и преимущественный отбор структур происходит лишь по кинетическим причинам в зависимости от типа катализатора, температуры и растворителя. Однако, если проводить полимеризацию вблизи от равновесия мономер — полимер, то некоторые структуры оказываются термодинамически запрещенными, потому что при малых концентрациях мономера небольшие разности химических потенциалов исходного и конечного состояний полимера могут быть как положительными, так и отрицательными. В предельном случае образующийся полимер должен иметь только одну, термодинамически наиболее выгодную структуру.

Если говорить о надмолекулярной структуре полимера, то она меняется в зависимости от соотношения скоростей трех процессов: химической реакции образования полимера, выделения полимера в отдельную

фазу, структурных превращений внутри полимерной фазы. Различные надмолекулярные структуры действительно наблюдали при полимеризации ряда мономеров в разных растворителях при варьировании термодинамических условий полимеризации за счет изменения концентрации мономера. Например, в случае триоксана и триэтилендиамина при высокой концентрации мономера образуются мелкие глобулярные структуры, тогда как при низких концентрациях — крупные, хорошо ограниченные пластинчатые кристаллы [86—88].

## V. ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Кинетические закономерности реакций в твердой фазе имеют существенную специфику. Их отличия от реакций в газовой и жидкой фазах связаны, с одной стороны, с изменением энергии отдельных молекул и появлением коллективных энергетических уровней, с другой — с геометрической фиксацией молекул в пространстве друг относительно друга и возникновением разного типа дефектов в структуре вещества.

Исследование полимеризации в твердой фазе получило широкое развитие в 60-х годах и в настоящее время стало самостоятельным направлением в полимерной химии. Полимеры, образующиеся в твердой фазе, отличаются по своему химическому строению, стереорегулярности, кристалличности и ориентации от полимеров, синтезированных обычными методами в растворах [89]. В результате исследований полимеризации различных мономеров (триоксан, тетраоксан, гексаметилциклотрисилоксан и др.) в твердой фазе под действием ионизирующего излучения или ионных катализаторов установлено [90], что кинетические закономерности полимеризации независимо от способа инициирования во многом идентичны. Это позволило дать общую кинетическую схему твердофазной полимеризации с учетом особенностей строения твердого тела. В основу концепции легли следующие представления [90].

1. Почти полное отсутствие поступательной диффузии полимерных молекул, молекул мономера или различных примесей приводит к тому, что пространственное перемещение активного центра и его столкновения с мономером или примесями осуществляется в основном за счет актов роста цепи.

2. Неоднородности кристаллической решетки (дислокации, трещины, вакансии и др.) являются местами обрыва растущих полимерных цепей.

3. Анизотропия реакционной способности макромолекул, растущих в кристаллической решетке, определяет их преимущественный рост вдоль одной из кристаллографических осей.

Таким образом, активные центры одной и той же химической структуры, находящиеся в различном окружении, обладают разной реакционной способностью. Переход активного центра из одного окружения в другое происходит за счет акта роста цепи или за счет какого-либо физического процесса, связанного с изменением структуры или степени совершенства кристаллической решетки [90—94].

## VI. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Наряду с традиционными химическими способами воздействия на процессы ионной полимеризации большими возможностями обладают физические методы. На практике широко используют лишь влияние температуры и среды; гораздо менее исследованными, но весьма перспективными, являются воздействия высокого давления и электрического поля.

### 1. Полимеризация под давлением

Хотя вид зависимости константы скорости элементарной реакции  $k$  от давления  $p$  универсален и описывается формулой

$$\frac{d \lg k}{dp} = - \frac{\Delta V^\neq}{RT}$$

где  $\Delta V^*$  — изменение объема при активации, влияние давления на полимеризацию может быть весьма сложным из-за того, что различным элементарным актам полимеризации соответствуют разные величины  $\Delta V^*$ . Это было установлено при сравнительном исследовании влияния давления на радикальную полимеризацию пропилена и метилметакрилата, катионную полимеризацию стирола и тетрагидрофурана, твердофазную полимеризацию триоксана [95, 96].

При радикальной полимеризации  $\alpha$ -олефинов возможности получения высокомолекулярного полимера ограничены из-за появления в реакциях роста цепи малоактивных аллильных радикалов, образующихся в результате передачи цепи на мономер. Было показано [95], что при полимеризации пропилена приложение давления ( $>3000$  атм) приводит к «оживлению» аллильных радикалов, существенно увеличивая константу скорости реинициирования. Влияние давления на молекулярную массу подчиняется сложной зависимости; однако рост  $\bar{P}_n$  с давлением достаточно ярко выражен. При радикальной полимеризации метилметакрилата увеличение давления приводит к увеличению как скорости полимеризации, так и молекулярной массы, что связано с увеличением  $k_f$  и уменьшением константы скорости гибели.

При катионной полимеризации стирола под действием  $\text{HClO}_4$  в хлорбензоле наблюдается существенно более заметное ускоряющее влияние давления, чем при радикальной полимеризации; такое различие нашло естественное объяснение как результат уменьшения диэлектрической постоянной под действием давления [96].

Твердофазная полимеризация триоксана (в присутствии  $I_2$  как инициатора при 50—70° С) резко замедляется при увеличении давления при аномально высоком значении  $\Delta V^* = 120 \text{ см}^3/\text{моль}$ . В этом процессе полимерная цепь растет, как известно, разрушая кристаллическую решетку мономера [90]; давление препятствует такому разрушению и приводит к эффективному снижению скорости полимеризации.

Неожиданные эффекты были получены при одновременном воздействии на полимеризующиеся системы давления и сдвиговых деформаций (см. обзор Жарова в настоящем номере, стр. 236).

## 2. Влияние электрического поля

Ионные полимеризационные системы являются, по существу, неводными растворами электролитов, в которых часть ионов или ионных пар представляет собой активные центры растущих полимерных цепей, т. е. фиксированы на макромолекулах. Воздействием электрического поля можно смещать равновесие ионные пары  $\rightleftharpoons$  свободные ионы в сторону последних, как это хорошо известно для многих обычных систем в сильных электрических полях напряженностью выше 50 кВ/см.

В отличие от низкомолекулярных электролитов, подвижность макронаиона существенно меньше подвижности противоиона. Вследствие этого при наложении электрического поля наряду с увеличением степени диссоциации полимерных ионных пар (за счет преимущественного отвода противоиона к электроду) происходит образование объемного заряда в полях напряженностью  $\sim 1 \text{ кВ/см}$ . В [97—99] разработана детальная теория переходных процессов, которые происходят в полимеризационных системах при наложении внешнего электрического поля, и установлена связь между параметрами электрического поля и кинетикой реакции.

В случае одновременного участия макрокатионов и макроионных пар с константами скорости роста  $k_+$  и  $k_{\pm}$  соответственно отношение скорости полимеризации в электрическом поле ( $\omega_E$ ) к скорости в его отсутствие ( $\omega_0$ ) имеет вид:

$$\frac{\omega_E}{\omega_0} = \frac{1 + (k_{\pm}/k_+ - 1) \bar{P}_E/c_0}{1 + (k_{\pm}/k_+) \alpha}$$

где  $c_0$  — концентрация активных центров,  $\alpha$  — степень их диссоциации,  $\bar{P}_E$  — усредненная стационарная концентрация активных центров, зависящая от подвижностей макроиона и противоиона, напряженности поля и от константы скорости разряда ионов на электродах. Определены условия, при которых должно происходить увеличение скорости или торможение полимеризации при наложении поля [97, 98, 100]. Наряду с изменением скорости полимеризации под действием электрического поля происходит рост молекулярной массы полимера. При определенном соотношении между константами  $k_{\pm}$  и  $k_{\mp}$  происходит увеличение степени полимеризации во всем реакционном объеме или в отдельных его частях [101, 102]. Так, например, при полимеризации триоксана под действием  $\text{SnCl}_4$  в нитробензоле скорость полимеризации возрастает в 2—7 раз при наложении поля, а молекулярная масса полимера удваивается [102].

### 3. Полимеризация вблизи критической точки

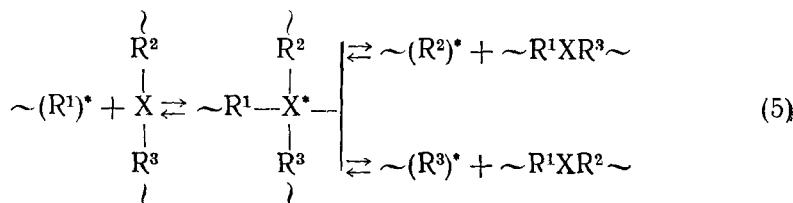
Одной из первых работ по изучению полимеризации вблизи критической точки бинарной жидкости явилось исследование радикальной полимеризации акрилонитрила в гептане в той области фазовой диаграммы, которая включает критическую точку и расслоение системы на две фазы [103]. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что в области критической точки наблюдается аномальное падение коэффициента макроскопической диффузии, рост флуктуаций концентрации, увеличение вязкости системы и т. д. Можно ожидать, что аномалия физических свойств среды необычным образом скажется на процессе полимеризации. Действительно, при полимеризации акрилонитрила в области критической точки наблюдаются явно выраженные минимумы как скорости полимеризации, так и молекулярной массы полимера. Кинетические исследования в сочетании с изучением состояния системы вблизи критической точки методом парамагнитной метки позволяют предположить, что полимерные радикалы могут образовывать устойчивые кластеры [103—105]. Подобные явления, по-видимому, играют существенную роль в некоторых многофазных системах.

## VII. МЕЖЦЕПНОЙ ОБМЕН В ПОЛИМЕРАХ

В 1962 г. Ениколов [106] указал на возможность протекания межцепного объема в процессах полимеризации и предложил механизм этой реакции, получившей впоследствии название реакции передачи цепи через полимер с разрывом макромолекулы (ПЦР) [107—110].

Реакции межцепного обмена, протекающие в процессах поликонденсации, были хорошо известны задолго до постановки работ [111—114]. Считали, однако, что межцепной обмен возможен только в процессах поликонденсации, причем это рассматривалось как одно из фундаментальных различий между процессами поликонденсации и полимеризации. В настоящее время общепризнано, что способность к межцепному обмену определяется лишь строением макромолекулы и типом активного центра и свойственна всем гетероцепным полимерам независимо от метода их получения.

Сущность реакции ПЦР заключается в обменном взаимодействии двух цепей (одна из которых представляет собой активный центр, а вторая — неактивную макромолекулу), протекающем по механизму гетеролитического или гомолитического замещения. В общем виде механизм реакции ПЦР можно представить схемой



где X — гетероатом (O, N, S, P, Si и т. д.),  $\sim (R')^*$  — активная макромолекула (катион, анион или радикал).

Указанный механизм является достаточно универсальным и позволяет понять основные кинетические закономерности процессов ионной полимеризации гетероциклов, а также характер изменения молекулярно-массового распределения макромолекул в этих процессах.

Реакция ПЦР является, по существу, еще одной стадией (наряду с реакциями зарождения, роста и передачи цепи) в процессах образования макромолекул.

### 1. Реакция ПЦР как фактор достижения равновесного распределения макромолекул

Из схемы (5) видно, что процесс, протекающий по указанному механизму, носит обратимый характер и должен приводить к перераспределению макромолекул по размерам и составу, т. е. влияет на такие важнейшие свойства образующихся полимеров, как ММР и распределение звеньев в сополимерах, определяющие, в свою очередь, их основные физико-механические и реологические характеристики. Очевидно [74, 115, 116], что в конечном счете в системе, где протекает реакция ПЦР, должно устанавливаться равновесие, характеризующееся наиболее вероятным распределением макромолекул по размерам; при этом необходимо особо отметить, что это распределение будет устанавливаться независимо от деталей механизма и скоростей каких-либо других реакций, протекающих в системе. Для линейных макромолекул равновесная функция ММР имеет вид:

$$\frac{[R_j]}{\sum_{i=1}^{[R_t]} [R_i]} = \frac{1}{P_n} \exp(-j/P_n) \quad (6)$$

где  $[R_j]$  — концентрация макромолекул длины  $j$ ,  $P_n$  — среднечисленная степень полимеризации.

Следует заметить, что указанная функция ММР используется для описания лишь гибкоцепных макромолекул; для жесткоцепных макромолекул функция ММР сужается и, например, для жестких стержней она имеет вид [107, 117]:

$$[R_j] \sim j^2 \exp(-3j/P_n)$$

Вид равновесной функции распределения будет определяться также взаимодействием макромолекул со средой: в θ-растворителе, умеренно концентрированных растворах и в блоке справедливо выражение (6), тогда как для разбавленного раствора в хорошем растворителе экспоненциальное распределение имеет иной вид [110, 116]:

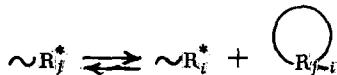
$$[R_j] \sim \exp\left(\frac{5}{2}\alpha^2 + \ln\alpha^3 - \gamma j\right)$$

где  $\gamma$  — постоянный коэффициент,  $\alpha$  — степень набухания макромолекулы в растворе, зависящая от длины макромолекулы (т. е. от  $j$ ).

Если процесс поликонденсации или полимеризации протекает в плохом растворителе, из которого полимер выпадает, образуя отдельную фазу, то равновесное ММР также является экспоненциальным. Подробный термодинамический анализ подобных систем проведен в работе [116].

Как следует из схемы (5), объектом атаки активного центра макромолекулы может быть также собственная цепь. Очевидно, при этом наряду с линейными образуются циклические макромолекулы различной молекулярной массы. Такая ситуация является довольно характерной, и во многих процессах поликонденсации (получение полисилоксанов, сложных полиэфиров, полиамидов и др.) и полимеризации (при синтезе полиацеталей, сложных и простых полиэфиров, полиамидов и др.) наблюдается образование как низко-, так и высокомолекулярных циклических продуктов [107, 110—113]. В этом случае реакция ПЦР схема-

тически записывается следующим образом:



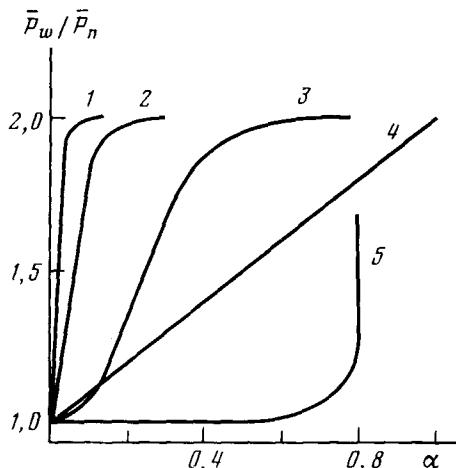
Кроме моноциклов в концентрированных растворах гибкоцепных полимеров возможно образование катенанов, а в случае полифункциональных полимеров — циклов с очень сложной топологией [118, стр. 133—139].

На основе модели свободно-сочлененной цепи получено равновесное распределение циклов по размерам [119]:

$$[R_j] \sim j^{-\frac{1}{2}} \exp(-j/P_n) \quad (7)$$

Это уравнение справедливо лишь для описания ММР достаточно больших циклов; в случае же малых и средних циклов (до 10—12 членов) важную роль играет их энергетическая напряженность, и поэтому уравнение (7) становится непригодным.

Выше мы рассмотрели функции ММР при равновесии, которое в макромолекулярной системе может устанавливаться не только по механизму реакции ПЦР, но и в результате протекания поликонденсации или обратимой полимеризации. Принципиальное различие этих механизмов формирования полимера с равновесным ММР заключается в закономерностях кинетики его установления [107, 120—123], что иллюстрирует рисунок. При поликонденсации параметр  $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ , характеризующий



Характер изменения ширины распределения ( $\bar{P}_w/\bar{P}_n$ ) в процессах полимеризации и поликонденсации [107]: 1—3 — полимеризация без обрыва цепи с мгновенным инициированием при наличии ПЦР ( $k_{\text{ПЦР}}/k_p = 1$ ; отношение концентраций мономер/катализатор составляет: 1 —  $10^4$ , 2 —  $10^3$ , 3 —  $10^2$ ); 4 — линейная поликонденсация в отсутствии ПЦР; 5 — обратимая полимеризация без обрыва и передачи цепи;  $\alpha$  — глубина превращения

ширину распределения, линейно растет с глубиной превращения (см. рисунок, кривая 4). При обратимой полимеризации практически до достижения равновесной глубины превращения сохраняется узкое ММР ( $\bar{P}_w/\bar{P}_n=1$ ) и лишь в очень малом интервале глубин превращения при достижении равновесия величина  $\bar{P}_w/\bar{P}_n \rightarrow 2$  (кривая 5). В отличие от предыдущих случаев скорость установления равновесного ММР при протекании реакции ПЦР зависит от длины цепи и с увеличением последней резко возрастает (кривые 1—3) из-за увеличения числа реакционных центров.

Приведенные на рисунке в обобщенном виде результаты анализа кинетики установления равновесного ММР показывают, что реакция ПЦР является намного более интенсивным процессом, приводящим к достижению равновесного ММР, по сравнению с поликонденсацией или обратимой полимеризацией. Характер кинетических кривых в координатах  $\bar{P}_w/\bar{P}_n - \alpha$  является критерием наличия реакции ПЦР в реакционной системе и используется для количественной оценки относительной скорости этой реакции ( $\varepsilon = k_{\text{ПЦР}}/k_p$ , где  $k_{\text{ПЦР}}$  — константа скорости реакции ПЦР,  $k_p$  — константа скорости роста цепи). Такие оценки, в частности, выполнены для полиацеталей [122] и полиэфиров [123].

При рассмотрении процессов образования сополимеров возникает вопрос о кинетике установления не только равновесного ММР, но и равновесного распределения макромолекул по составу и распределения звеньев в цепи.

Теоретически показано, что распределение последовательностей звеньев каждого типа по длинам в сополимере подчиняется экспоненциальному закону [107], а среднее число блоков в цепи ( $l$ ) описывается выражением [124]:

$$l^2 = K(m_a - l)(m_b - l)$$

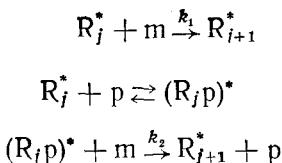
где  $K$  — комбинация констант скорости реакций перекрестного обмена цепей,  $l$  — число блоков звеньев данного вида в цепи,  $m_a$ ,  $m_b$  — общее число мономерных звеньев типа А и В соответственно.

Полученные соотношения экспериментально подтверждены на различных объектах в ряде работ [11, 36, 40, 46, 125—131]. Следует заметить, что в общем случае количественное исследование процесса образования сополимеров при взаимодействии двух гомополимеров или изучение полимеризации одного из мономеров в присутствии другого гомополимера весьма затруднительно, и эта задача успешно решена лишь при исследовании термостабильных сополимеров формальдегида [127, 129]. Однако проблема значительно упрощается, если использовать модельные низкомолекулярные соединения. В этом случае удается оценить не только комбинации констант перекрестного обмена цепей, но и определить раздельно все константы скорости элементарных реакций [11, 126, 128, 131].

## 2. Роль ПЦР в отдельных стадиях полимеризационного процесса

Второй важный аспект, который возникает при рассмотрении процессов образования гетероцепочных полимеров, заключается в необходимости обязательного учета той активной роли, которую играют сами образующиеся макромолекулы.

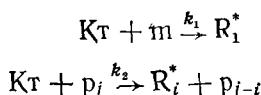
Действительно, как видно из схемы (5), реакция ПЦР протекает через промежуточную стадию образования ненапряженного ионного иона, реакционная способность которого в общем случае отличается от реакционной способности растущего активного центра. Следствием этого является изменение природы и концентрации активных центров. Кинетические эффекты при этом по существу обусловлены конкуренцией реакций роста цепи на свободных ( $R_j^*$ ) и комплексно связанных с макромолекулой ( $R_jp$ )<sup>\*</sup> активных центрах. Эти реакции можно представить следующей кинетической схемой:



Очевидно, что случай  $k_2 < k_1$  соответствует прогрессивному замедлению реакции роста цепи. Если  $k_2 = 0$  и равновесие реакции комплексообразования растущего активного центра с макромолекулой сильно сдвинуто вправо, то это означает, что в данной системе происходит дезактивация растущих активных центров, и скорость полимеризации понижается вплоть до полной остановки реакции. В ряде экспериментальных работ показано, что оба этих случая весьма характерны для ионной полимеризации гетероциклов [14, 22, 35, 132, 133]. Таким образом, в рассмотренных случаях влияние образующихся макромолекул сводится в основном к ингибированию процесса полимеризации.

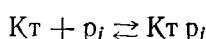
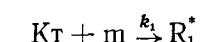
Макромолекулы принимают активное участие и в стадии инициирования [107], поскольку образование растущих активных центров может протекать при взаимодействии катализатора (Кт) как с мономером, так

и с полимером:



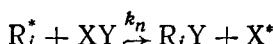
При этом под действием катализатора происходит распад макромолекулы с образованием растущих активных центров, не отличающихся по своей химической природе от возникающих при непосредственном взаимодействии катализатора с мономером. При  $k_2 > k_1$  прогрессивно увеличивается скорость накопления активных центров в полимеризационной системе, и, следовательно, полимеризация должна носить явно выраженный автокаталитический характер. Целый ряд подобных случаев был обнаружен экспериментально при катионной полимеризации циклических ацеталей под действием протонных и аprotонных кислот [29, 36, 134].

Второй возможный вариант участия макромолекул в акте инициирования соответствует схеме:

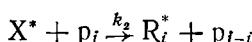
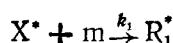


В этом случае макромолекула образует с молекулами катализатора неактивные в полимеризации комплексы, играя роль своеобразного ингибитора. Доля комплексно-связанного с полимером катализатора определяется относительной основностью гетероатома в молекулах мономера и полимера. Именно такая ситуация часто реализуется при полимеризации ряда простых циклических эфиров под действием льюисовских кислот [135, 136].

Если в полимеризационной системе имеется низкомолекулярное вещество, которое участвует в реакции в качестве агента передачи цепи, то в результате реакции



образуется активный осколок  $X^*$ , реакционная способность которого по отношению к мономеру в общем случае иная, чем у растущего активного центра. Реакция реинициирования может протекать при взаимодействии активного осколка  $X^*$  с молекулами мономера или полимера:



Если реализуется случай, когда  $k_1 \ll k_p$  и  $k_2 \gg k_1$ , то, как показывает анализ [107], должен наблюдаться совершенно необычный автокаталитический характер самого процесса полимеризации и расходование агента передачи цепи. Именно такой случай обнаружен при полимеризации диоксолана в присутствии передатчиков цепи, образующих протон в качестве активного осколка [137].

Рассмотренные варианты убедительно показывают, что нельзя попытать весьма сложные кинетические закономерности ионной полимеризации гетероциклов без учета той активной роли, которую играют в ней сами образующиеся макромолекулы. Последние влияют на протекание всех стадий процесса полимеризации — зарождение растущих активных центров, рост, передачу и обрыв реакционных цепей. Это влияние осуществляется за счет того, что каждая активная частица в системе в состоянии реагировать с любым звеном полимерной цепи, образуя комплексно-связанный активный центр, при распаде которого возникают новые активные центры с измененной реакционной способностью.

Особенно ярко это проявляется при сополимеризации гетероциклов, когда протекающие в системе процессы межцепного обмена дополняют реакции перекрестного, что приводит к изменению концентраций всех видов растущих активных центров. Вследствие этого зависимость соста-

ва образующегося сополимера от состава мономерной смеси не описывается классическим уравнением Майо—Льюиса. Этот вопрос детально проанализирован, и разработаны методы определения констант сополимеризации при наличии реакции ПЦР [107, 126]. Использование уравнения Майо—Льюиса в его классическом варианте приводит к получению эффективных значений констант сополимеризации, к которым необходимо подходить с большой осторожностью.

Следует отметить еще одну важную особенность систем, в которых протекает реакция ПЦР,— возникновение особого вида «живого» состояния полимеризационной системы [107, 109, 114, 138]. Оно характеризуется тем, что в отличие от классической «живой» полимеризации [1] при протекании реакции ПЦР каждая «мертвая» макромолекула может быть «оживлена» независимо от природы концевых групп. Это в конечном итоге приводит к тому, что все макромолекулы, и «живые» и «мертвые», вовлекаются в процесс роста.

Одним из важных направлений исследований является изучение детального механизма элементарного акта реакции ПЦР. В общем виде он может быть представлен схемой (5), однако в каждом конкретном случае при варьировании химической природы полимерных цепей действительный механизм реакции усложняется. Тем не менее, во всех исследованных случаях доказано, что реакция обязательно протекает через промежуточное образование комплексно-связанного с макромолекулой активного растущего центра [40, 107, 120, 132]. Например, показано [132], что взаимодействие макрокатиона с цепью приводит к интенсивному росту вязкости из-за эффективного увеличения молекулярной массы.

Просто и удобно моделировать реакции обмена с помощью низкомолекулярных соединений, имитирующих те или иные функциональные группы, которые участвуют в ПЦР. Низкомолекулярные соединения моделируют либо реагент (активный растущий центр) и субстрат (макромолекула, подвергающаяся атаке активным центром), либо только субстрат. В последнем случае по существу исследуется реакция передачи цепи на низкомолекулярное соединение. Такое исследование выполнено на целом ряде объектов: простых [120] и сложных эфирах [40, 46, 125, 139—142], ацеталах [4, 11, 36, 106, 143]. Сведения о механизмах многих реакций межцепного обмена в различных производных карбоновых кислот, серу-, фосфор-, кремний- и металлоксодержащих соединениях и некоторых других системах обобщены и систематизированы в монографии [107].

### 3. ПЦР как метод синтеза

Большое значение имеет возможность практического использования реакций межцепного обмена для синтеза и химической модификации полимерных материалов. Наиболее перспективно их использование для синтеза статистических блок- и привитых сополимеров, а также полимеров с заданными концевыми функциональными группами. Принципиально возможны два способа синтеза сополимеров с использованием реакции межцепного обмена: полимеризация мономера в присутствии другого гомополимера и взаимодействие двух гомополимеров.

В первом случае, т. е. при полимеризации мономера в присутствии другого гомополимера наряду с полимеризацией протекают реакции ПЦР на присутствующий в системе «чужой» гомополимер. При этом в начале процесса образуется блоксополимер, который по мере интенсивного протекания реакции межцепного обмена превращается в статистический сополимер. Этот подход реализован на ряде систем, в частности, при катионной полимеризации циклических простых и сложных эфиров и ацеталей в присутствии гетероцепных полимеров различной природы [130, 139, 144].

Если сомономеры резко различаются по реакционной способности, то в процессе их сополимеризации в начальный момент происходит гомополимеризация более активного мономера, а затем менее активный

мономер полимеризуется в присутствии другого гомополимера. В отсутствие межцепного обмена такая реакция привела бы к образованию смеси гомополимеров, однако в системах, в которых имеет место достаточно интенсивный межцепной обмен, образуется статистический сополимер. Именно так протекает совместная полимеризация триоксана с диоксоланом, когда последний расходуется в течение индукционного периода полимеризации триоксана [145]. Подобная ситуация имеет место и в ряде других систем [107].

В этих случаях следует говорить скорее не о сополимеризации, а о полимеризации в присутствии другого гомополимера, хотя внешне процесс выглядит как обычная сополимеризация. На той же основе разработан способ синтеза смешанных карбогетероцепных блоксополимеров [146], который является наиболее общим из известных в настоящее время [107]. Он заключается в катионной или анионной полимеризации виниловых мономеров в присутствии гетероцепных полимеров, связи в которых могут разрываться под действием растущих ионов. Этот способ вполне универсален; в реакциях могут быть использованы любые гетероцепные полимеры, получаемые как полимеризацией, так и поликонденсацией, а сама реакция может быть проведена как гомогенно, так и гетерогенно. Важно, что процесс полимеризации можно проводить непосредственно на изделиях (волокнах, пленках) из гетероцепных полимеров, что позволяет модифицировать свойства лишь тонкого поверхностного слоя.

При взаимодействии двух гомополимеров в присутствии катализатора также образуются блочные или статистические сополимеры [107].

Если проводить реакцию гетероцепного гомополимера с низкомолекулярными соединениями, которые являются передатчиками реакционной цепи, то происходит деструкция полимера, а образующиеся цепи содержат соответствующие концевые группы. Этот принцип использован для получения полимеров и олигомеров с заданными концевыми группами, причем он может быть осуществлен и в обычном варианте полимеризации мономера в присутствии агента передачи цепи [107]. При наличии реакции межцепного обмена в таких системах для конечного результата оказываются несущественными относительные скорости расхода реагентов (мономера и передатчика цепи), так как при этом происходит непрерывное перераспределение концевых групп по макромолекулам.

Указанные методы модификации гетероцепных полимеров успешно использованы для решения различных практических задач, и, в первую очередь, для термостабилизации полимеров на основе формальдегида. Такие полимеры при температурах выше предельной полностью разлагаются до мономера в результате деполимеризации. Это делает практически невозможным их переработку в изделия, так как температура переработки обычно превышает предельную. Разрешение этого противоречия заключается в том, что необходимо создать такие условия, чтобы индукционный период данного цепного процесса оказался существенно большим, чем время, необходимое для переработки полимера. В зависимости от механизма деструкции [110] это достигается двумя путями. Если реакция инициирования термодеструкции полимера начинается с концов цепи, то в полимер необходимо ввести концевые группы, термический распад которых осуществляется при температурах выше предельной температуры для этого полимера. Если же инициирование осуществляется по закону случая, как, например, при термоокислительной деструкции полиформальдегида, то введение стабильных звеньев путем образования сополимера приводит к тому, что кинетическая длина цепи в процессе деструкции оказывается существенно ниже средней длины цепи сополимера.

Оба эти пути были успешно реализованы с использованием реакции межцепного обмена для решения задачи термостабилизации полимеров на основе формальдегида. Были разработаны следующие методы получения гомо- и блоксополимеров формальдегида по катионному механиз-

му (с использованием катализаторов типа кислот Льюиса и их комплексов): а) полимеризация со стабилизацией концевых групп путем передачи цепи на низкомолекулярные линейные ацетали [147, 148]; б) сополимеризация формальдегида с циклическими ацеталами [149, 150], в) полимеризация формальдегида, сопровождаемая передачей цепи с разрывом макромолекул на полимерные ацетали или эфиры [127, 151, 152]; г) обменные реакции между полиформальдегидом и линейными полиефирами и полиацеталами [153].

Исследование процесса сополимеризации по второму из перечисленных методов в газовой фазе в проточной системе показало, что реализуется особый тип сополимеризации, при которой истинный сополимер получается несмотря на то, что мономеры полимеризуются на активных центрах разных типов [149].

Олигомерные продукты разного типа с двумя функциональными реакционноспособными группами, полученные с использованием реакции межцепного обмена, нашли широкое применение в качестве исходного сырья для синтеза полимеров, пластификаторов, полупродуктов органического синтеза, поверхностно-активных веществ и др. [107, 120, 154].

Одной из исключительно важных в практическом отношении является проблема использования в качестве вторичного сырья отслуживших свой срок изделий из полимерных материалов или отходов их производства. В случае полимеров, имеющих гетероуглеродные связи в основной или боковой цепях, для решения указанной проблемы представляет интерес использование реакций межцепного обмена. В настоящее время уже имеется ряд удачных примеров подобного рода [107, 155], однако, научные исследования и практика пока еще недостаточно используют богатые возможности, которые может дать реакция межцепного обмена для этих целей.

В данном обзоре рассмотрены результаты кинетических и структурных исследований процессов катионной полимеризации гетероциклов. Полученная при этом совокупность данных о механизме изученных реакций убедительно показывает плодотворность кинетического подхода. Дальнейшее развитие этой области происходит в направлении получения количественных кинетических данных; это позволяет развить и дополнить представления о природе активного центра в процессах катионной полимеризации гетероциклов и установить связь между его реакционной способностью и строением.

Важным кинетическим методом является изучение низкомолекулярных моделей. В этом случае часто удается получить наиболее четкие корреляции между кинетическими константами и термодинамическими параметрами, т. е. строением реагирующих веществ. Однако полное перенесение полученных результатов на полимерные объекты не всегда возможно, так как полимерная природа и специфика физического состояния полимерной цепи в ряде случаев проявляется в химических реакциях полимеров в значительной степени; примером этому служат цвигтер-ионы. Учет физического состояния системы при изучении кинетики процессов образования и превращения макромолекул является тем более важным, чем более тонкие детали механизма попадают в сферу интересов исследователя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971.
2. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978.
3. Ениколопян Н. С. Диплом на открытие СССР № 38 (1964); Открытия в СССР, М.: ЦНИИПИ, 1968, с. 59.
4. Rencsek S., Kubisa P., Matyjaszewski K. Adv. Polymer Sci., 1980, v. 37, p. 94.
5. Ениколопян Н. С., Иванов В. В., Коровина Г. В., Маркович М. А., Прокофьев Т. И., Пономаренко А. Т., Ракова Г. В. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 1924.
6. Иванов В. В., Сабирова Р. Д., Тарасова Г. М., Морозова И. С., Плечова О. А., Волков В. П., Смирнов Ю. Н., Ениколопян Н. С. Там же, 1972, т. 14Б, с. 743.
7. Плечова О. Б., Иванов В. В., Прокофьева Т. И., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Там же, 1973, т. 15А, с. 14.
8. Иванов В. В., Плечова О. А., Сабирова Р. Д., Компаниец Л. В., Новоторцев В. М., Ениколопян Н. С. Там же, 1973, т. 15А, с. 1435.

9. Морозова И. С., Веденяпина Н. С., Тарасова Г. М., Иванов В. В., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 57.
10. Морозова И. С., Иванов В. В., Маркевич М. А., Сабирова Р. Д., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 641.
11. Иванов В. В., Сабирова Р. Д., Ениколопян Н. С. Там же, 1969, т. 186, с. 625.
12. Иванов В. В., Тарасова Г. М., Плечова О. А., Компаниец Л. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 243.
13. Nysenko Z. N., Berman E. L., Ludvig E. B., Ponomarenko V. A. J. Macromolec. Sci.-Chem., 1976, v. 10A, p. 287.
14. Харитонова Л. А., Ракова Г. В., Шагинян А. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1967, т. 9А, с. 2586.
15. Saegusa T., Kobayashi S., Yamada A. Makromol. Chem., 1978, B. 177, S. 2271.
16. Kobayashi S., Danta H., Saegusa T. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 415.
17. Matyjaszewski K., Kubisa P., Penczek S. Int. Symp. on Cationic Polymerization. Rouen (France), 1973, paper C25.
18. Saegusa T. Makromol. Chem., 1974, B. 175, S. 1199.
19. Matyjaszewski K., Diem T., Penczek S. Ibid., 1979, B. 180, S. 1817.
20. Goethals E. J. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1976, v. 56, p. 271.
21. Buyle A. M., Matyjaszewski K., Penczek S. Macromolecules, 1977, v. 10, p. 269.
22. Комаров Б. А., Пономаренко А. Т., Волков В. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 2464.
23. Олейник Э. Ф., Плечова О. А., Новаторцев В. М., Компаниец Л. В., Волков В. П., Разводовский Е. Ф., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1971, т. 199, с. 388.
24. Морозова И. С., Харитонова Л. А., Рытов Б. Л., Маркевич М. А., Ракова Г. В., Ениколопян Н. С. Там же, 1973, т. 212, с. 146.
25. Rozenberg B. A., Komarov B. A., Ponomareva N. S., Enikolopyan N. S. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 1.
26. Смирнов Ю. Н., Волков В. П., Олейник Э. Ф., Комаров Б. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 735.
27. Волков В. П., Олейник Э. Ф., Смирнов Ю. Н., Комаров Б. А., Ефремова А. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же 1974, т. 16А, с. 2190.
28. Морозова И. С., Рытов Б. Л., Маркевич М. А., Харитонова Л. А., Ракова Г. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 612.
29. Савушкина Г. П., Иванов В. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 865.
30. Нысенко З. Н., Берман Е. Л., Людвиг Е. Б., Климов А. П., Пономаренко В. А., Исагулянц Г. В. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 1696.
31. Black P. E., Worsfold D. J. J. Macromolec. Sci.-Chem., 1975, v. 9A, p. 1523.
32. Бонецкая Н. К., Иржак В. И., Ельяшевич А. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, с. 140.
33. Комаров Б. А., Золотухин В. В., Пономарева Т. И., Фурман Г. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 691.
34. Кузнецова А. А., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1970, т. 192, с. 1281.
35. Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1970, т. 12Б, с. 644.
36. Розенберг Б. А., Ефремова А. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, с. 129.
37. Савушкина Г. П., Иванов В. В., Ениколопян Н. С. Там же, 1972, т. 203, с. 885.
38. Смирнов Ю. Н., Волков В. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 283.
39. Смирнов Ю. Н., Волков В. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Пластич. массы, 1971, № 12, с. 8.
40. Смирнов Ю. Н., Волков В. П., Ениколопян Н. С. Там же, 1971, № 2, с. 8.
41. Ефремова А. И., Пономарева Т. И., Розенберг Н. С., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, с. 872.
42. Пахомова Л. К., Морозова И. С., Берлин Ал. Ал., Маркевич М. А., Пономаренко А. Т., Ениколопян Н. С. Там же, 1973, т. 212, с. 410.
43. Тонян А. О., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 1042.
44. Пахомова Л. К., Морозова И. С., Берлин Ал. Ал., Маркевич М. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1974, т. 16Б, с. 678.
45. Пахомова Л. К., Морозова И. С., Берлин Ал. Ал., Маркевич М. А., Ениколопян Н. С. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 782.
46. Джазадян Э. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1969, т. 11А, с. 2330.
47. Разводовский Е. Ф., Берлин Ал. Ал., Некрасов А. В., Пущаева Л. М., Пучкова Н. Г., Ениколопян Н. С. Там же, 1973, т. 15А, с. 2219.
48. Разводовский Е. Ф., Берлин Ал. Ал., Некрасов А. В., Пономаренко А. Т., Пущаева Л. М., Пучкова Н. Г., Ениколопян Н. С. Там же, 1973, т. 15А, с. 2233.
49. Razvodovskii E. F., Nekrasov A. V., Pushchaeva Z. M., Morozova I. S., Markovich M. A., Berlin Al. Al., Ponomarenko A. T., Enikolopyan N. S. J. Macromolec. Sci.-Chem., 1974, v. 7A, p. 241.
50. Schacht E. H., Goethals E. J. Makromol. Chem., 1973, B. 167, S. 155.
51. Goethals E. J. Ibid., 1974, B. 175, S. 1309.
52. Маркевич М. А., Кочетов Е. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 1033.

53. *Mathis C., Francois B. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, v. 16, p. 1297.  
 54. Эстрина Г. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 782.  
 55. Раногаец Ф., Кочетов Е. В., Маркевич М. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 642.  
 56. Раногаец Ф., Кочетов Е. В., Маркевич М. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 1343.  
 57. Маркевич М. А., Кочетов Е. В., Раногаец Ф., Ениколопян Н. С. Там же, 1973, т. 15А, с. 2063.  
 58. Маркевич М. А., Кочетов Е. В., Раногаец Ф., Ениколопян Н. С. Там же, 1973, т. 15А, с. 2489.  
 59. Ениколопян Н. С., Маркевич М. А., Кочетов Е. В. В сб.: Проблемы элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973, с. 160.  
 60. *Ranogaec F., Kochetov E. V., Markevich M. A., Enikolopyan N. S. J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1973, p. 531.  
 61. *Markevich M. A., Kochetov E. V., Ranogaec F., Enikolopyan N. S. J. Macromolec. Sci.-Chem.*, 1974, v. 8A, p. 265.  
 62. *Ranogaec F., Kochetov E. V., Markevich M. A., Enikolopyan N. S., Dvornik I. Croat. Chem. Acta*, 1974, v. 46, p. 83.  
 63. Эстрина Г. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 2438.  
 64. *Ogawa T., Romero J. Europ. Polym. J.*, 1977, v. 13, p. 419.  
 65. *Donnelly E. F., Johnston D. S., Pepper D. C., Dunn D. J. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.*, 1977, v. 15, p. 399.  
 66. *Pepper D. C. J. Polym. Sci., Polym. Symp. C*, 1978, v. 62, p. 65.  
 67. *Hashimoto S., Yamashita T. Polym. J.*, 1976, v. 8, p. 15.  
 68. Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В. Высокомолек. соед., 1979, т. 21Б, с. 326.  
 69. *Johnston D. S. Adv. Polymer Sci.*, 1982, v. 42, p. 51.  
 70. Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 131.  
 71. Нахманович Б. И., Арест-Якубович А. А. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 1283.  
 72. *Mathis C., Francois B. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, v. 16, p. 1297.  
 73. *Mathis C., Christmann-Lamande L., Francois B. Makromol. Chem.*, 1975, B. 176, S. 931.  
 74. Дудина Л. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1967, т. 173, с. 1121.  
 75. Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1969, т. 11А, с. 2671.  
 76. Берлин Ал. Ал., Богданова К. А., Кравчук И. П., Ракова Г. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1969, т. 184, с. 1128.  
 77. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Олейник Э. Ф., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1970, т. 12А, с. 443.  
 78. Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Там же, 1970, т. 12Б, с. 337.  
 79. Стюков В. Б., Дубовицкий А. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, с. 642.  
 80. Карюхина Г. А., Берлин Ал. Ал., Трофимова Г. М., Ениколопян Н. С. Там же, 1970, т. 195, с. 1147.  
 81. Богданова К. А., Ракова Г. В., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 1976.  
 82. Берлин Ал. Ал., Кравчук И. П., Ракова Г. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1973, т. 15А, с. 554.  
 83. Богданова К. А., Маркевич М. А., Берлин Ал. Ал., Ракова Г. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, с. 874.  
 84. Берлин Ал. Ал., Богданова К. А., Ракова Г. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 643.  
 85. Богданова К. А., Берлин Ал. Ал., Компаниец В. З., Ракова Г. В., Мирошниченко Е. А., Лебедев Ю. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1975, т. 17А, с. 691.  
 86. Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, с. 1111.  
 87. Воробьевая Г. А., Трофимова Г. М., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1974, т. 16А, с. 1493.  
 88. Воробьевая Г. А., Трофимова Г. М., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, с. 373.  
 89. *Nayashi K., Nishii M., Okamura S. J. Polym. Sci., C*, 1963, v. 4, p. 809.  
 90. Берлин Ал. Ал., Трофимова Г. М., Пахомова Л. К., Прут Э. В., Баркалов И. М., Ениколопян Н. С., Гольданский В. И. *J. Polym. Sci.*, 1967, v. 4, p. 2323.  
 91. Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1967, т. 9А, с. 2316.  
 92. Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Там же, 1966, т. 8А, с. 1905.  
 93. Трофимова Г. М., Берлин Ал. Ал., Карюхина Г. А., Баркалов И. М., Гольданский В. И., Ениколопян Н. С. Там же, 1967, т. 9А, с. 594.  
 94. Трофимова Г. М., Берлин Ал. Ал., Карюхина Г. А., Баркалов И. М., Гольданский В. И., Ениколопян Н. С. Там же, 1967, т. 9А, с. 2329.  
 95. *Zharov A. A., Berlin Al. Al., Enikolopyan N. S. J. Polym. Sci.*, 1967, v. 16, p. 2313.  
 96. Чистотина Н. П., Жаров А. А., Морозова И. С., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 408.  
 97. *Ponomarenko A. T., Shevchenko V. G., Enikolopov N. S. J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1975, v. 9A, p. 1195.  
 98. *Ponomarenko A. T., Shevchenko V. G., Enikolopian N. S. Ibid.*, 1977, v. 11A, p. 195.

99. Шевченко В. Г., Пономаренко А. Т., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 394.
100. Ise N. Adv. Polymer Sci., 1969, v. 6, p. 347.
101. Пономаренко А. Т., Ткаченко Л. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1972, т. 14Б, с. 155.
102. Пономаренко А. Т., Ткаченко Л. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, с. 393.
103. Шаулов А. Ю., Бродский А. М., Ениколопян Н. С. Там же, 1970, т. 194, с. 874.
104. Шаулов А. Ю., Андреева Н. И., Склярова А. Г., Бучаченко А. Л., Ениколопян Н. С., Шаулов Ю. Х. Ж. эксперим. теор. физики, 1972, т. 63, с. 157.
105. Шаулов А. Ю., Вассерман А. М., Бродский А. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, с. 888.
106. Enikolopyan N. S. J. Polym. Sci., 1962, v. 58, p. 1301.
107. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975, с. 237.
108. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М.: Наука, 1968, с. 320.
109. Ениколопян Н. С., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Успехи химии, 1966, т. 35, с. 714.
110. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
111. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1940, v. 62, p. 226.
112. Коршак В. В., Виноградова С. В. Гетероцепные полиефиры. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
113. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. Синтетические гетероцепные полiamиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
114. Коршак В. В., Виноградова С. В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968.
115. Иванов В. В., Шагинян А. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, с. 154.
116. Берлин Ал. Ал., Саадян А. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1969, т. 11А, с. 1893.
117. Parks G. R., Van Wazer G. R. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 4890.
118. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
119. Берлин Ал. Ал., Иванов В. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1967, т. 9Б, с. 61.
120. Vasil'ev N. I., Volkova L. M., Dudina L. A., Volkov V. P., Irzhak V. I., Korolev G. V., Markevich L. D., Ponomareva T. G., Rozenberg B. A., Shaginyan A. A., Enikolopyan N. S. J. Polym. Sci., C, 1969, v. 22, p. 679.
121. Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 803.
122. Давтян С. П., Розенберг Б. А., Иржак В. И., Прихоженко А. И., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1971, т. 13А, с. 1630.
123. Таганов Н. Г., Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В., Энтелис С. Г. Там же, 1981, т. 23А, с. 794.
124. Плечова О. А., Иванов В. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1966, т. 166, с. 905.
125. Джавадян Э. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1972, т. 14А, с. 756.
126. Розенберг Б. А., Ефремова А. И., Ениколопян Н. С. Там же, 1972, т. 14А, с. 2576.
127. Иванова Л. А., Гребенникова Н. А., Соколова Г. П., Дудина Л. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Там же, 1976, т. 18А, с. 920.
128. Васильев Н. И., Телегин Г. Ф., Ениколопян Н. С. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 46.
129. Давтян С. П., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1969, т. 185, с. 1309.
130. Давтян С. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1970, т. 12А, с. 1687.
131. Сабирова Р. Д., Иванов В. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 1368.
132. Rozenberg B. A., Ludvig E. B., Gantmacher A. R., Medvedev S. S. J. Polym. Sci., C, 1967, v. 16, p. 1917.
133. Розенберг Б. А., Ефремова А. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1970, т. 195, с. 129.
134. Комаров Б. А., Золотухин С. П., Пономарева Т. И., Фурман Г. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 658.
135. Розенберг Б. А., Людвиг Е. Б. В кн.: Успехи химии полимеров, сб. 8. М.: Химия, 1967, с. 222.
136. Эстрик Я. И., Энтелис С. Г. Высокомолек. соед., 1968, т. 10А, с. 2589.
137. Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Ениколопян Н. С. Там же, 1970, т. 12Б, с. 644.
138. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 775.
139. Джавадян Э. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1973, т. 15А, с. 1982.
140. Rozenberg B. A. Rige Appl. Chem., 1981, v. 53, p. 1715.
141. Эстрина Г. А., Кузав А. И., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1294.
142. Эстрина Г. А., Кузав А. И., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Там же, 1981, т. 23Б, с. 727.

143. Бельговский И. М., Сахоненко Л. С., Иванов В. В., Ениколопян Н. С. Там же, 1971, т. 13А, с. 864.
144. Эстрина Г. А., Арутюнян Х. А., Пономарева Т. И., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Пластич. массы, 1981, № 7, с. 21.
145. Иржак В. И., Абросимов А. Ф., Астраханцева Н. И., Богданова Л. М., Брикенштейн А. А., Соколов Д. Н., Королев Г. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, с. 1481.
146. Джавадян Э. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Авт. свид. СССР 267898 (1967); Бюл. изобр., 1970, № 13, с. 72.
147. Ениколопов Н. С., Савушкина Г. П., Плечова О. А., Пахомова Л. К., Вольфсон С. А., Саная И. Ф., Дубовицкий Ф. И., Брикенштейн А. А., Королев Г. В., Луковников А. Ф., Волков В. П., Иржак В. И., Абросимов А. А., Варданян М. С., Орлова Н. В., Файдель Г. И., Шпиценецкая Л. С., Любомилов В. И., Романов Л. М., Волоховский М. Г., Липец К. В., Овсянников Л. Ф., Оречкин Д. Б., Дорфман М. Б. Авт. свид. СССР 208938 (1968); Бюл. изобр., 1968, № 4, с. 94.
148. Васильев Н. И., Иржак В. И., Телегин Г. Ф., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 831.
149. Penchev P. I., Minin V. A., Kedrina N. F., Ivanov V. V., Enikolopyan N. S. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 1881.
150. Минин В. А., Пенчев П. И., Богданова Л. М., Иванов В. В., Кедрина Н. Ф., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1973, т. 208, с. 373.
151. Иванова Л. Л., Гребенникова Н. А., Соколова С. П., Дудина Л. А., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед., 1976, т. 18А, с. 1824.
152. Иванова Л. А., Гребенникова Н. А., Соколова Г. П., Дудина Л. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1975, т. 17А, с. 2271.
153. Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1969, т. 11А, с. 2051.
154. Берлин А. А. В кн.: Высокомолекулярные соединения. Сб. докладов Юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям. М.: Изд. ИХФ АН СССР, 1970, с. 28.
155. Андреев В. Н., Коротышева В. В., Rappoport Л. Я., Петров Г. Н. Каучук и резина, 1982, № 3, с. 11.

Институт химической физики  
АН СССР, Москва