

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
ВВЕДЕНИЕ	11
Общие замечания	11
Влияние распределения звеньев и композиционной неоднородности на свойства продуктов реакции	12
Краткий очерк развития теории макромолекулярных реакций	15
Полимераналогичные реакции	15
Общие замечания	15
Эффект соседа	16
Конформационные эффекты	18
Межцепные эффекты	19
Реакция в расплаве	20
Реакция в стеклообразном состоянии полимера	20
Реакции в смесях полимеров	21
Сшивание по концевым группам	24
Реакции межцепного обмена	26

Глава 1

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ РЕАКЦИЙ

1.1. Общие замечания	30
1.2. Эффекты цепи	32
1.3. Эффект соседних звеньев	34
1.4. Конфигурационный эффект	36
1.5. Конформационный эффект	39
1.6. Влияние твердой полимерной матрицы и надмолекулярные эффекты	42
1.7. Электростатический эффект	43
1.8. Заключение	45

Глава 2

ЭФФЕКТ СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ. ТЕОРИЯ

2.1. Общие замечания	46
2.2. Кинетика реакции	46
2.3. Распределение звеньев в цепи	53
2.3.1. Точное решение	53
2.3.2. Марковские приближения	56
2.3.3. "В-приближение"	60

2.3.4. Полное описание	64
2.4. Композиционная неоднородность	66
2.4.1. Моделирование Монте-Карло	66
2.4.2. Марковские приближения	70
2.4.3. Другие подходы	75
2.5. Заключение	76

Глава 3

ЭФФЕКТ СОСЕДНИХ ЗВЕНЬЕВ. ЭКСПЕРИМЕНТ

3.1. Методология	77
3.2. Оценка индивидуальных констант скорости по данным о распределении звеньев	82
3.3. Использование низкомолекулярных и полимерных моделей для определения индивидуальных констант скорости	85
3.4. Гидролиз полиметакрилатов	95
3.5. Кислотный гидролиз полиакрилонитрила	103
3.6. Хлорирование полиэтилена	107
3.7. Кватернизация поливинилпиридинов	114
3.8. Гидролиз полиакриламида – новая модель электростатического эффекта	118
3.9. Другие реакции	123
3.9.1. Эпоксидирование полиизопрена	123
3.9.2. Этерификация синдиотактической полиметакриловой кислоты	124
3.10. Об эмпирических кинетических уравнениях	125
3.11. Заключение	127

Глава 4

КОНФИГУРАЦИОННЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ

4.1. Влияние микротаكتичности	128
4.2. Внутрицепной катализ	130
4.3. Влияние расширения клубка	135
4.4. Влияние удаленных звеньев	137
4.5. Заключение	143

Глава 5

МЕЖЦЕПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

5.1. Теория	144
5.1.1. Общие замечания	144
5.1.2. Модель реакции	144
5.1.3. Статистические соотношения	145
5.1.4. Кинетика реакции	150
5.1.5. Композиционная неоднородность	151
5.2. Реакции в расплаве	152
5.2.1. Общие замечания	152
5.2.2. Разложение поли- <i>трет</i> -бутилакрилата	153
5.2.3. Разложение сополимеров <i>трет</i> -бутилакрилат–стирол	157

5.3. Реакция в стеклообразном состоянии	160
5.3.1. Общие замечания	160
5.3.2. Разложение поли(ди- <i>трет</i> -бутилфумарата) как топохимическая реакция	161
5.4. Заключение	168

Глава 6

РЕАКЦИИ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

6.1. Введение	169
6.2. Разложение поли- <i>трет</i> -бутилакрилата в смесях	170
6.3. Ранние модели реакции	174
6.4. Реакция и взаимодиффузия в смеси совместимых полимеров	176
6.4.1. Особенности взаимодиффузии в реагирующих смесях полимеров ..	176
6.4.2. Модель процесса	178
6.4.3. Свободная энергия	180
6.4.4. Кинетические коэффициенты Онзагера	183
6.4.5. Реакционно-диффузионные уравнения	189
6.4.6. Эволюция структуры реагирующей смеси	190
6.4.7. Автоволновой режим	197
6.4.8. Влияние Н-связывания	202
6.5. Новые подходы	216
6.5.1. Двумарковское приближение	217
6.5.2. Моментно-кумулянтный метод	226
6.6. Заключение	234

Глава 7

РЕАКЦИИ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ. СШИВАНИЕ ПО КОНЦЕВЫМ ГРУППАМ

7.1. Введение	236
7.2. Стабилизация структуры дисперсных смесей диблок-сополимерами	237
7.2.1. Общие замечания	237
7.2.2. Эксперимент	237
7.2.2.1. Изменение морфологии дисперсных смесей в смесителях	237
7.2.2.2. Свойства межфазного слоя	238
7.2.2.3. Влияние диблок-сополимера на структуру смесей	239
7.2.2.4. Сшивание по концевым группам <i>in situ</i>	242
7.2.2.5. Влияние диблок-сополимера на рост частиц при отжиге смесей	246
7.2.3. Теория	249
7.2.3.1. Стабилизация структуры равновесных смесей	249
7.2.3.2. Влияние добавок диблок-сополимера на динамику фазового разделения	253
7.2.3.3. Сшивание по концевым группам <i>in situ</i>	260
7.3. Заключение	267

Глава 8

РЕАКЦИИ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ. МЕЖЦЕПНОЙ ОБМЕН

8.1. Общие замечания	268
8.2. Кинетические исследования	269
8.3. Теория и моделирование межцепного обмена в однородных системах	278
8.3.1. Развитие теории обменных реакций	278
8.3.2. Прямой обмен. Кинетическое уравнение для ММР	281
8.3.3. Обмен с концевой группой. Кинетическое уравнение для ММР	285
8.3.4. Прямой обмен. Кинетическое уравнение для БМР	288
8.3.5. Обмен с концевой группой. Кинетическое уравнение для БМР	295
8.3.6. Численное моделирование межцепного обмена методом Монте-Карло	303
8.3.7. Межцепной обмен в смеси гомополимеров, характеризующихся ММР Флори	305
8.3.8. Межцепной обмен в смеси монодисперсных гомополимеров	312
8.3.9. Изменение микроструктуры полимерных цепей в ходе межцепного обмена	320
8.4. Влияние межцепных взаимодействий	326
8.4.1. Экспериментальные наблюдения	326
8.4.2. Конкуренция между межцепным обменом и спиноподобным распадом в смеси полимеров	329
8.4.3. Моделирование межцепного обмена в гетерофазной смеси	336
8.4.4. Нерешенные задачи	344
8.5. Заключение	345
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	346
ЛИТЕРАТУРА	347