

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

**Жарников Тимур Вячеславович**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ ГРАДИЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2003

Работа выполнена в  
Институте Прикладной Математики им. М.В. Келдыша

Научный руководитель:  
доктор химических наук, Кучанов С. И.

Официальные оппоненты:  
доктор физико-математических наук, профессор Кленин В.И.  
кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник Потемкин И.И.

Ведущая организация:  
Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится **1 октября 2003 г.** в \_\_\_\_\_ на заседании  
Диссертационного Совета Д 501.002.01 в Московском государственном  
университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, Воробьевы  
Горы, МГУ, физический факультет, ауд. \_\_\_\_\_ .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета  
МГУ.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2003 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета Д 501.002.01  
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Среди важнейших практических задач науки о полимерах наиболее актуальной является проблема получения на их основе материалов с заданными физико-химическими свойствами. Один из путей её решения состоит в управлении химической структурой образца сополимера на стадии его синтеза. Хорошо известно, что многие эксплуатационные свойства статистических и блок-сополимеров одинакового состава оказываются существенно различными. Такое различие ярче всего проявляется в том, что для растворов и расплавов первых из них характерно макрофазное расслоение, тогда как образцы вторых претерпевают микрофазное расслоение, в результате которого образуются мезофазы, обладающие пространственно-периодической структурой.

В последнее время пристальное внимание исследователей привлекают так называемые градиентные сополимеры, химическая структура которых является промежуточной между структурами статистических и блок-сополимеров. Практическая важность изучения этих сополимеров обусловлена тем, что они находят всё более широкое применение. Так градиентные сополимеры используются как агенты для улучшения совместимости полимерных смесей, как новые поверхностно-активные вещества, а также в технологии покрытий, биотехнологии и т.д.

В связи с этим возрастает роль теоретических подходов, позволяющих устанавливать связи между химической структурой градиентных сополимеров и их эксплуатационными свойствами. Поскольку многие свойства определяются фазовым состоянием полимерной системы, то разработка термодинамической теории расплавов, растворов и смесей этих сополимеров приобретает первостепенное значение. Применительно к тем из них, которые получают на практике, указанная теория становится особенно актуальной. В последнее время всё более активно развивается такой перспективный метод получения градиентных сополимеров как “живая” свободно-радикальная сополимеризация. Это обусловлено относительно невысокими требованиями к условиям проведения этого процесса, а также широким набором используемых мономеров. Благодаря значительному числу экспериментальных исследований к настоящему времени механизм и основные кинетические закономерности живой радикальной полимеризации можно считать надёжно установленными. Вместе с тем к моменту начала работы над диссертацией в литературе практически отсутствовали публикации,

посвящённые математическому моделированию этого процесса. Поэтому неизменным предварительным шагом к термодинамическому рассмотрению градиентных сополимеров, получаемых методом живой радикальной сополимеризации, является разработка её количественной теории. Последняя, в частности, подразумевает установление зависимостей статистических характеристик химической структуры продуктов сополимеризации от кинетических и стехиометрических параметров этого процесса. Знание таких характеристик является абсолютно необходимым для термодинамического описания полимерных систем, поскольку они входят в выражения статистической термодинамики, используемые при данном описании.

### **Цель работы**

Целью настоящей работы являлось термодинамическое описание растворов и расплавов сополимеров, синтезированных методом “живой” свободно-радикальной сополимеризации, выявление корреляций между их фазовым состоянием и условиями синтеза, а также установление теоретической зависимости амплитуды рассеяния от параметров реакционной системы.

### **Научная новизна**

В представленной работе

- впервые дано строгое обоснование алгоритма решения задачи о распределении звеньев в молекулах сополимеров, синтезированных методом “живой” свободно-радикальной сополимеризации
- предложена классификация возможных топологических типов спиновидных кривых в зависимости от кинетических и стехиометрических параметров реакционной системы
- показана возможность применения предложенного теоретического подхода для описания строения цепей произвольных линейных сополимеров, получаемых в различных процессах цепной сополимеризации

### **Практическая ценность**

Полученные в диссертации теоретические результаты, хотя и выведены с помощью нетривиального математического аппарата, базируются, тем не менее, на достаточно простых физико-химических моделях, в основе которых лежат современные представления науки о полимерах. Эти модели содержат минимальное число традиционных кинетических и термодинамических параметров, значения многих из которых приведены в литературе. Поэтому результаты диссертационной работы могут быть использованы с большой степенью надёжности для решения ряда научных и приклад-

ных задач. Одной из важнейших среди них является возможность предсказания областей параметров реакционной системы, где она претерпевает спинодальный распад. Решение этой задачи имеет большое практическое значение при проектировании промышленных процессов получения градиентных сополимеров методом живой радикальной сополимеризации, поскольку фазовое разделение в ходе синтеза в значительной мере влияет на эксплуатационные свойства конечных продуктов. Помимо такого кинетически индуцированного фазового перехода разработанные в диссертации теоретические подходы позволяют предсказывать также условия осуществления термодинамического спинодального распада, что весьма важно на стадии выбора условий для переработки градиентных сополимеров при создании новых материалов на их основе. Поскольку целый ряд физико-химических и механических свойств таких материалов предопределяются химической структурой полимерного образца, то найденные в диссертации теоретические зависимости статистических характеристик последней от условий синтеза сополимера могут оказаться полезными при поиске оптимальных режимов проведения этого процесса.

### **Структура работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитированной литературы из 130 наименований и пяти приложений. Она содержит 142 страницы текста и 7 рисунков.

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи в реферируемых журналах, 3 тезиса на международных конференциях и 1 тезис на конференции студентов и аспирантов.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на международном симпозиуме IUPAC по анионной полимеризации (Крит, Греция, 2001), на конгрессе Европейской полимерной федерации (Эйндховен, Нидерланды, 2001), на международной конференции “Математика, Компьютер, Образование” (Дубна, 1998), на конференции студентов и аспирантов по физике и химии полимеров и тонких органических пленок (Санкт-Петербург, 2000), а также на научных семинарах Института прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН (Москва, 1999, 2002) и кафедры полимеров и кристаллов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (Москва, 1999, 2003).

## Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы работы, представлены ее цели и структура.

**Первая глава** содержит обзор литературы по теме диссертации. В ней изложены современные теоретические представления о процессах “живой” свободно-радикальной гомо- и сополимеризации, а также приведены используемые в работе сведения по термодинамике и рассеянию растворов и расплавов линейных сополимеров. Кроме того, она содержит обзор имеющихся экспериментальных данных о кинетике и механизме “живой” радикальной сополимеризации и химической структуре ее продуктов.

Важность анализа химического строения сополимера обусловлена тем, что оно существенным образом влияет на его термодинамические свойства и вид зависимости амплитуды рассеяния падающего излучения  $I$  от угла рассеяния  $\theta$  (например, при изучении процессов фазового разделения оказываются информативными методы рассеяния света). Так, для растворов и расплавов сополимеров, обладающих значительной межмолекулярной неоднородностью (то есть неоднородностью по размеру и составу), характерно макрофазное расслоение, при котором система распадается на пространственно однородные фазы. Одним из указаний на его возможность является наличие у спинодали системы тривиальной ветви. Спинодалью, по определению, называется гиперповерхность в пространстве внешних параметров (ими могут быть, например, температура, давление, начальный состав мономерной смеси, концентрация инициатора и т.п.), на которой происходит потеря термодинамической устойчивости пространственно-однородного состояния полимерной системы. На тривиальной ветви такая потеря устойчивости происходит по отношению к флуктуациям плотности мономерных звеньев с нулевым волновым вектором. Что касается зависимости  $I(\theta)$ , то в случае макрофазного расслоения перед точкой фазового перехода ее максимум обычно приходится на нулевой угол рассеяния. Для случая растворов и расплавов блок-сополимеров, макромолекулы которых обладают внутримолекулярной неоднородностью, характерно микрофазное расслоение, при котором образуются равновесные периодические пространственные структуры (мезофазы). Указанием на возможность этого типа фазового расслоения является появление нетривиальной ветви спинодали, на которой пространственно-однородное состояние системы теряет устойчивость по отношению к флуктуациям с ненулевым волновым вектором. В этом случае до точки фазового перехода типичны кривые угловой

зависимости амплитуды рассеяния  $I(\theta)$  с максимумом на ненулевом угле рассеяния. Если спинодаль содержит как тривиальную, так и нетривиальную ветви, то их общие точки образуют гиперлинию точек Лифшица, играющую важную роль в термодинамике полимерных систем.

Одной из наиболее интересных особенностей рассмотренного в диссертации метода получения градиентных сополимеров как с теоретической, так и с практической точек зрения является то, что его продукты обладают обоими типами химической неоднородности. Поэтому можно ожидать, что, меняя условия проведения процесса полимеризации, можно будет влиять на тип фазового расслоения в реакционной системе. Важно отметить, что принципиально невозможно решить задачу построения фазовой диаграммы растворов и расплавов сополимера, если не известна его химическая структура, которая фиксируется на стадии синтеза. Поэтому прежде чем решать термодинамическую задачу, необходимо вначале решить задачу статистической химии, заключающуюся в нахождении статистических характеристик этой структуры от условий проведения сополимеризации.

Согласно общим идеям статистической химии строение цепей линейных гетерополимеров может быть описано исчерпывающим образом заданием вероятностной меры на множестве реализаций случайного процесса  $\mathcal{R}$  условного движения вдоль макромолекулы. За один шаг при таком движении можно из регулярного состояния  $S_\alpha$ , отвечающего мономерному звену типа  $\alpha$ , перейти в регулярное состояние  $S_\beta$  или в поглощающее состояние  $S_0$ , что соответствует выходу за пределы макромолекулы. Попадая в состояние  $S_0$ , траектория случайного процесса  $\mathcal{R}$  остается в нем навсегда. Химическая структура большого числа сополимеров, получаемых в промышленности, может быть описана однородной цепью Маркова, для которой вероятность попадания в состояние  $S_\beta$  на  $(k+1)$ -ом шаге зависит лишь от состояния  $S_\alpha$ , в котором траектория находилась на предыдущем  $k$ -ом шаге. Такая цепь полностью характеризуется не зависящей от  $k$  матрицей переходных вероятностей  $\mathbf{Q}$  между регулярными состояниями с элементами  $\nu_{\alpha\beta}$ , вектором вероятностей перехода в поглощающее состояние с компонентами  $\nu_{\alpha 0}$  и вектором начальных состояний  $\mathbf{v}$ , чья компонента  $v_\alpha$  есть вероятность траекторий стартовать с состояния  $S_\alpha$ . Существенной особенностью рассмотренных в диссертации градиентных сополимеров является то, что строение их макромолекул не может быть описано никакой цепью Маркова, что приводит к качественному усложнению используемого математического аппарата.

Важнейшую роль в статистической химии полимеров играет вероятностная мера  $P \{ \mathbf{S}^k \}$  на множестве реализаций  $\{ \mathbf{S}^k \} = S_{\alpha_1}^1 S_{\alpha_2}^2 \dots S_{\alpha_k}^k \dots$  случайного процесса  $\mathcal{R}$ , которая называется его молекулярно-структурным распределением. Его производящая функция определяется выражением

$$G \{ \mathbf{s}^k \} \equiv \sum P \{ \mathbf{S}^k \} \prod_{k=1}^{\infty} s_{\alpha_k}^k; \quad G \{ \mathbf{1} \} = 1$$

в котором суммирование проводится по всем возможным реализациям, а счетчик  $s_0^k$  полагается при всех  $k$  равным единице. Важность этой функции обусловлена тем, что ее знание позволяет, в принципе, рассчитать любые статистические характеристики химической структуры образца сополимера.

Среди таких характеристик одними из важнейших являются химические корреляторы. Под  $n$ -точечным химическим коррелятором  $Y_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} (k_1, \dots, k_{n-1})$  понимается, по определению, совместная вероятность найти мономерные звенья типов  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ , разделённые вдоль полимерной цепи произвольными последовательностями, содержащими  $k_1, \dots, k_{n-1}$  звеньев. Производящие функции таких корреляторов играют ключевую роль в термодинамике сополимеров, поскольку выражения для них входят в уравнения для нахождения коэффициентов разложения свободной энергии Ландау. Так, для расчета нетривиальной ветви спинодали необходимо знать выражение для производящей функции двухточечных химических корреляторов

$$W_{\alpha\beta} (x; t) = \sum_{k=0}^{\infty} Y_{\alpha\beta} (k; t) x^{k+1}$$

Ее знание оказывается также достаточным и для вычисления угловой зависимости амплитуды рассеяния. Формулы для производящих функций двухточечных химических корреляторов можно получить, вычисляя производные производящей функции молекулярно-структурного распределения по переменным  $h_{\alpha}^k = \ln s_{\alpha}^k$  в точке  $h_{\alpha}^k = 0$  и проводя соответствующие суммирования

$$W_{\alpha\beta} (x) = \frac{1}{\bar{l}} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^{\infty} x^{j-i} \frac{\partial^2 G \{ \mathbf{s}^k \}}{\partial h_{\alpha}^i \partial h_{\beta}^j} \quad \bar{l} = \sum_{\alpha=1}^m \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\partial G \{ \mathbf{s}^k \}}{\partial h_{\alpha}^i}$$

Величина  $\bar{l}$ , фигурирующая в этих формулах, имеет прозрачный физический смысл средней длины макромолекул и, вообще говоря, меняется в ходе процесса синтеза.



Таким образом, поставленные в диссертации задачи могут быть решены, если известна производящая функция молекулярно-структурного распределения. Выражение для нее уже было найдено в случае продуктов традиционной радикальной сополимеризации, химическая структура которых описывается цепью Маркова. Однако, химическое строение макромолекул в продуктах рассматриваемой “живой” радикальной полимеризации, как показано в диссертации, не может быть охарактеризовано никакой цепью Маркова. Поэтому естественным образом возникает задача разработки статистического описания химической структуры таких сополимеров.

Главы 2–4 диссертации содержат оригинальные результаты.

**Во второй главе** излагается количественная теория, позволяющая осуществить исчерпывающее описание химической структуры продуктов “живой” радикальной сополимеризации.

Полимерные цепи, образующиеся в ходе этого процесса, состоят, вообще говоря, из последовательности элементарных цепей. Каждая из них образуется за промежуток времени, много меньший времени процесса, а поэтому формирование каждой элементарной цепи можно считать мгновенным. Это позволяет естественным образом представить случайный процесс  $\mathcal{R}$  как суперпозицию двух вспомогательных случайных процессов  $\mathcal{R}_1$  и  $\mathcal{R}_2$ . Регулярным состояниям первого из них соответствуют маркированные элементарные цепи, различающиеся меткой  $\tau$  момента их формирования и типом, характеризуемым индексом  $J \equiv (\alpha, i) (\beta, j)$ . Последний задается двумя парами натуральных чисел  $(\alpha, i)$  и  $(\beta, j)$ , которые характеризуют соответственно тип и положение в полимерной цепи первого  $(\alpha, i)$  и последнего  $(\beta, j)$  мономерных звеньев данной элементарной цепи. Поглощающее состояние процесса  $\mathcal{R}_1$  отвечает выходу траектории за пределы макромолекулы. Что касается процесса  $\mathcal{R}_2$ , то он описывает химическое строение элементарных цепей, а его регулярным состояниям отвечают мономерные звенья различных типов. Поскольку за время формирования элементарной цепи состав мономерной смеси в реакционной системе практически не успевает измениться, то распределение звеньев в произвольной элементарной цепи, образовавшейся в момент  $\tau$ , описывается однородной цепью Маркова. Ее параметры могут быть найдены по формулам, используемым в классической теории радикальной сополимеризации.

Так как случайный процесс  $\mathcal{R}$  является суперпозицией процессов  $\mathcal{R}_1$  и  $\mathcal{R}_2$ , то для нахождения молекулярно-структурного распределения продуктов “живой” радикальной полимеризации естественно воспользоваться

Принципом Суперпозиции. Идея этого Принципа заключается в следующем. Вводится скалярный производящий функционал  $\mathcal{U}([\mathbf{x}]; t)$ , коэффициенты разложения которого в функциональный ряд Тейлора представляют собой плотности вероятности найти в реакционной системе в момент времени  $t$  полимерную цепь, состоящую из заданного набора маркированных элементарных цепей. Затем, следуя Принципу Суперпозиции, для получения производящей функции молекулярно-структурного распределения, нужно вместо аргумента этого функционала подставить в него производящую функцию молекулярно-структурного распределения маркированных элементарных цепей. То есть, применение Принципа Суперпозиции позволяет свести решение задачи нахождения искомого молекулярно-структурного распределения продуктов “живой” радикальной полимеризации к решению более простой вспомогательной задачи о распределении элементарных цепей внутри полимерной цепи.

Описывающий это распределение случайный процесс  $\mathcal{R}_1$  при достаточно общих предположениях о механизме “живой” радикальной полимеризации является марковским. Это утверждение строго доказано в диссертации, исходя из анализа кинетических уравнений сополимеризации. Таким образом, использование Принципа Суперпозиции позволяет найти точное решение задачи о расчете производящей функции молекулярно-структурного распределения продуктов “живой” радикальной полимеризации. Хотя полученное выражение не слишком удобно для проведения практических вычислений, оно, как показано в диссертации, допускает простую статистическую интерпретацию в терминах некоторого марковского случайного процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$ . Наличие такой интерпретации делает возможным выполнение расчетов статистических характеристик химической структуры продуктов “живой” радикальной сополимеризации.

Регулярным состояниям случайного процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$  соответствуют мономерные звенья, снабженные меткой  $\tau$ , имеющей смысл времени их образования в полимерной цепи. Приписывание мономерным звеньям метки  $\tau$  приводит к тому, что макромолекулам гетерополимера с такими помеченными звеньями соответствуют реализации случайного процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$ , регулярные состояния которого  $S_\alpha(\tau)$  характеризуются не только дискретной  $\alpha = 1, \dots, m$  но и непрерывной переменной  $0 \leq \tau \leq t$ . Такой случайный процесс с дискретным “временем”  $k$  не относится к стохастическим цепям, поскольку пространство его состояний не является дискретным. Оно представляет собой расширение пространства состояний введенного

ранее случайного процесса  $\mathcal{R}$ , что позволяет выразить статистические характеристики последнего через аналогичные характеристики процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$  посредством так называемой процедуры “стирания” меток. Последняя заключается в операции интегрирования этих характеристик по временам образования мономерных звеньев и позволяет осуществить практические расчеты любых статистических характеристик случайного процесса  $\mathcal{R}$  по непомеченным звеньям.

В диссертации исходя из кинетических уравнений строго доказано, что случайный процесс  $\widehat{\mathcal{R}}$  является марковским. Это означает, что интенсивности переходов на любом его шаге не зависят от состояний в предшествующие моменты “времени”. Для доказательства этого факта в работе рассмотрен профиль  $\Theta_\alpha^k(\tau; t)$  помеченных звеньев, имеющий смысл плотности вероятности найти на  $k$ -ой позиции в полимерной цепи помеченное звено, которому отвечает состояние  $S_\alpha(\tau)$ . Этот профиль удовлетворяет рекуррентному соотношению

$$\Theta_\beta^{k+1}(\tau; t) = \sum_{\alpha=1}^m \int_0^\tau d\eta \Theta_\alpha^k(\eta; t) K_{\alpha\beta}(\eta, \tau), \quad k \geq 1; \quad \Theta_\beta^1(\tau; t) = w_\beta(\tau; t)$$

где  $w_\beta(\tau; t)$  - плотность вероятности того, что первое звено полимерной цепи имеет тип  $\beta$  и метку времени образования  $\tau$ .

Приведенное соотношение допускает простую вероятностную интерпретацию в терминах случайного процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$ . Согласно ему плотность вероятности достижения регулярного состояния этого процесса на  $(k+1)$ -ом шаге зависит только от состояния на предыдущем  $k$ -ом шаге, что свидетельствует о марковости рассматриваемого случайного процесса. В диссертации показано, что интенсивность перехода  $K_{\alpha\beta}(\eta, \tau)$  из состояния  $S_\alpha(\eta)$  в состояние  $S_\beta(\tau)$  представляется в виде суммы двух членов. Первый из них соответствует переходу между состояниями, которым отвечают помеченные звенья типов  $\alpha$  и  $\beta$ , принадлежащие одной элементарной цепи. Вторым член описывает переход между состояниями, соответствующими мономерным звеньям типов  $\alpha$  и  $\beta$ , которые принадлежат двум различным элементарным цепям, образовавшимся в моменты  $\eta$  и  $\tau$  соответственно. Вероятность  $T_{\alpha 0}(\eta; t)$  перехода из состояния  $S_\alpha(\eta)$  в поглощающее состояние  $S_0$  совпадает, очевидно, с вероятностью выбранному наугад мономерному звену типа  $\alpha$ , образовавшемуся в момент  $\eta$ , быть в момент времени  $t$  на конце макромолекулы. Начальным распределением для марковского случайного процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$  является вектор-функция  $\mathbf{w}(\tau; t)$ , чья компонента  $w_\alpha(\tau; t)$

имеет смысл плотности вероятности того, что первое мономерное звено полимерной цепи, наблюдаемой в момент  $t$ , имело тип  $\alpha$  и образовалось в момент времени  $\tau$ .

Вероятностное описание продуктов “живой” радикальной сополимеризации существенно упрощается в практически важном случае длинноцепного приближения. Оно применимо тогда, когда характерная длина элементарной цепи заметно превышает масштаб затухания химических корреляций. Это условие хорошо выполняется для многих реальных систем, поскольку первая из указанных длин зачастую составляет несколько десятков звеньев, в то время как значение второй обычно не превышает нескольких звеньев. Имея это в виду, профиль  $\Theta_\alpha^k(\tau; t)$  можно представить в виде произведения плотности вероятности  $\Theta^k(\tau; t)$  найти на  $k$ -ой позиции в полимерной цепи мономерное звено, образованное в момент времени  $\tau$ , на компоненту  $\pi_\alpha(\tau)$  стационарного вектора  $\boldsymbol{\pi}(\tau)$  цепи Маркова, описывающего состав элементарной цепи, которая сформировалась в момент  $\tau$ .

Выражения для производящих функций химических корреляторов в случае “живой” радикальной полимеризации были получены с использованием марковости случайного процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$  и упомянутой процедуры “стирания” меток. Так, для производящих функций двухточечных химических корреляторов было выведено следующее простое соотношение

$$W_{\alpha\beta}(x; t) = \int_0^t d\tau \int_0^\tau d\eta X_\alpha(\eta; t) L_{\alpha\beta}(x; \eta, \tau)$$

где компонента  $X_\alpha(\eta; t)$  вектор-функции  $\mathbf{X}(\eta; t)$  определяется формулой

$$X_\alpha(\eta; t) = \frac{1}{\bar{l}(t)} \sum_{k=1}^{\infty} \Theta_\alpha^k(\eta; t)$$

а элемент  $L_{\alpha\beta}(x; \eta, \tau)$  матрицы-функции  $\mathbf{L}(x; \eta, \tau)$ , являющейся резольвентой ядра  $\mathbf{K}(\eta, \tau)$  с элементами  $K_{\alpha\beta}(\eta, \tau)$ , находится из решения системы линейных интегральных уравнений

$$L_{\alpha\beta}(x; \eta, \tau) = x K_{\alpha\beta}(\eta, \tau) + x \int_\eta^\tau d\xi \sum_{\gamma=1}^m K_{\alpha\gamma}(\eta, \xi) L_{\gamma\beta}(x; \xi, \tau)$$

Зная вектор-функцию  $\mathbf{X}(\eta; t)$  и матрицу-функцию  $\mathbf{L}(x; \eta, \tau)$ , можно найти производящие функции химических корреляторов любого порядка  $n$  по простому алгоритму, описанному в диссертации.

Вектор-функция  $\mathbf{X}(\eta; t)$  имеет смысл среднего состава сополимеров с помеченными звеньями, образованных в ходе “живой” радикальной полимеризации. Ее компонента  $X_\alpha(\eta; t)$ , имеющая смысл плотности вероятности найти в полимерной цепи помеченное звено, которому отвечает состояние  $S_\alpha(\eta)$  может быть найдена из решения некоторой системы линейных интегральных уравнений. Эти уравнения получаются суммированием рекуррентного соотношения для профиля  $\Theta_\alpha^k(\tau; t)$  по индексу  $k$ .

Элемент  $L_{\alpha\beta}(x; \eta, \tau)$  матрицы-функции  $\mathbf{L}(x; \eta, \tau)$ , входящий в соотношение, есть не что иное как производящая функция плотностей условной вероятности  $P_{\alpha\beta}^{(j-i)}(\eta, \tau)$  обнаружить в полимерной цепи звено типа  $\beta$ , образовавшееся в момент  $\tau$ , через  $(j - i)$  шагов после звена типа  $\alpha$ , образовавшегося в момент  $\eta$ . Эта плотность вероятности в силу однородности марковского процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$  зависит от относительного расстояния между мономерными звеньями в полимерной цепи, а не от их абсолютных позиций, и равна ядру интегрального оператора, который является  $(j - i)$ -ой степенью марковского интегрального оператора с ядром  $K_{\alpha\beta}(\eta, \tau)$ .

Полученные в диссертации соотношения для производящих функций химических корреляторов позволяют провести аналогию между однородной цепью Маркова и однородным марковским случайным процессом  $\widehat{\mathcal{R}}$ . Она состоит в том, вместо матричного оператора  $\mathbf{Q}$  возникает марковский интегральный оператор  $K$  с ядром  $K_{\alpha\beta}(\eta, \tau)$  и кроме суммирования по дискретному индексу типа мономерного звена добавляется интегрирование по непрерывной метке времени его образования.

Точные выражения для производящих функций химических корреляторов, выведенные в работе, были записаны в упрощенном виде в случае длинноцепного приближения. Оно уже обсуждалось в связи с вероятностным описанием химической структуры сополимера. Было показано, что в этом приближении, система интегральных уравнений для компонент  $L_{\alpha\beta}(x; \eta, \tau)$  резольвенты  $\mathbf{L}(x; \eta, \tau)$  ядра  $\mathbf{K}(\eta, \tau)$  сводится к одному интегральному уравнению. Это существенно упрощает задачу численного расчета амплитуды рассеяния продуктов “живой” радикальной полимеризации, особенно в случае многокомпонентных систем.

**В третьей главе** возможности разработанной теории демонстрируются на примерах расчета угловой зависимости амплитуды рассеяния и спиноподальных кривых в некоторых реакционных системах, в которых протекает “живая” радикальная сополимеризация.

Важной особенностью проведенных в диссертации расчетов является

то, что в них рассматривались термодинамические характеристики реакционных систем в процессе синтеза, в ходе которого меняется химическая структура сополимера. Это обстоятельство существенно отличает диссертацию от большинства работ по термодинамике полимеров, в которых обычно изучаются свойства систем с фиксированной химической структурой.

Зная кинетическую схему процесса и используя формулы диссертации, можно вычислить спинодаль и амплитуду рассеяния гетерополимерных продуктов любой конкретной системы “живой” радикальной полимеризации. Чтобы проводить такие расчеты, необходимо знать параметры случайного марковского процесса  $\hat{K}$ , а именно, плотности вероятности начального состояния, интенсивности перехода между регулярными состояниями и вероятности перехода в поглощающее состояние. В диссертации приведены выражения для этих статистических характеристик через кинетические и стехиометрические параметры реакционной системы в рамках достаточно общей кинетической схемы “живой” радикальной сополимеризации.

Типичными представителями таких процессов являются инифертерная полимеризация, полимеризация в присутствии стабильных радикалов и полимеризация с переносом атома галогена. Для иллюстрации возможностей предложенного в диссертации общего подхода была выбрана одна из простейших кинетических схем “живой” сополимеризации. Эта схема может быть использована при расчете некоторых процессов сополимеризации с участием инифертеров или нитроксильных соединений. Она включает в себя только реакции инициирования и реинициирования полимерных цепей, их роста и обратимого обрыва на низкомолекулярном радикале В, носящем название медиатора. Константы скоростей этих реакций при расчетах предполагались не зависящими от длины полимерной цепи в соответствии с принципом Флори. Был рассмотрен случай несимметричного инициатора “живой” радикальной полимеризации А-В, который распадается на два низкомолекулярных радикала: активный радикал А и медиатор В. Первый из них инициирует полимерные цепи а второй реагирует только с полимерными радикалами с образованием “спящих” полимерных цепей. После реинициирования такой цепи, происходящего в результате распада лабильной связи на конце макромолекулы, она продолжает свой рост, чтобы затем “заснуть” в результате реакции с медиатором. За каждый промежуток времени от момента реинициирования до “засыпания” полимерная цепь увеличивает свою длину на длину одной элементарной цепи. В результате

такого “ступенчатого” роста полимерной цепи она будет состоять, вообще говоря, из нескольких элементарных цепей.

Для упрощения расчетов предполагали, что изменение за время процесса концентраций полимерных радикалов  $R$  и медиатора  $B$  в результате побочных реакций, приводящих к их гибели, много меньше самих этих концентраций. Это допущение использовалось для замыкания системы кинетических уравнений. Условия применимости и правомерность перечисленных допущений обсуждаются в диссертации.

В рамках изложенной кинетической модели исходными параметрами, необходимыми для расчета производящих функций двухточечных химических корреляторов будут: начальные концентрации инициатора  $i^0$  ( $\sim 10^{-4} \div 10^{-2}$  М), и мономерной смеси  $M^0$  ( $\sim 10$  М), относительные активности мономеров  $r_1, r_2$ , константы  $k_{11}, k_{22}$  ( $\sim 10^2 \div 10^4$  М $^{-1}$ с $^{-1}$ ) реакции роста цепи при гомополимеризации обоих мономеров, константы  $k_{d1}, k_{d2}$  ( $\sim 10^{-4} \div 10^{-2}$  с $^{-1}$ ) реакций распада лабильных связей и константы  $k_{t1}, k_{t2}$  ( $\sim 10^7 \div 10^9$  М $^{-1}$ с $^{-1}$ ) реакций обратимого обрыва полимерных радикалов на медиаторе В. Моделировалась сополимеризация в массе, а также считалось, что реакция обратимого обрыва полимерных радикалов на медиаторе В диффузионно-контролируемая.

К сожалению даже в рассмотренном простейшем случае бинарной сополимеризации в настоящее время в литературе отсутствуют системы, для которых известен полный набор всех кинетических констант. Поэтому для проведения расчетов нами были взяты значения этих констант, близких по порядку величины тем, что приведены в литературе.

Что касается физической модели, то реакционная система предполагалась несжимаемой. Парные физические взаимодействия в такой модели характеризуются матрицей параметров Флори-Хаггинса с элементами  $\chi_{\alpha\beta}$ . При ее выборе, как и в случае кинетической модели, преследовалась цель упростить расчеты, сохранив тем не менее основные качественные особенности рассматриваемых систем. Поэтому в диссертации пренебрегается различием в объемных взаимодействиях между мономером и его мономерным звеном каждого типа. Такое допущение позволяет характеризовать физические взаимодействия в рассматриваемой системе с помощью единственного параметра  $\chi$ .

Численные расчеты были выполнены в длинноцепном приближении. Переход к безразмерным переменным в уравнениях для производящих функций двухточечных химических корреляторов показал, что их решение

определяется семью безразмерными параметрами, являющимися комбинациями исходных физико-химических параметров. Среди них следует особо отметить параметры  $\bar{l}_m$  и  $N$ , характеризующие химическую структуру макромолекул сополимеров при конверсии мономеров  $p = 1$  (конверсия  $p$ , по определению, равна мольной доле обоих прореагировавших мономеров). Первый из них имеет смысл средней длины полимерной цепи, а величина второго близка к среднему числу элементарных цепей, содержащихся в макромолекуле.

В рамках выбранной модели были проведены расчеты спинодальных кривых для нескольких сотен модельных систем “живой” радикальной полимеризации, отличающихся значениями исходных параметров. Спинодальные кривые строились в координатах  $(x^0, p)$ , где  $x^0$  - мольная доля первого мономера в исходной мономерной смеси. Все рассмотренные системы в зависимости от топологии их спинодальных кривых могут быть отнесены к одному из 15 типов, представленных на Рис. 1.

Из Рис. 1 видно, что все типы систем можно разбить на две группы. Спинодаль систем первой из них (типы 1-4) состоит из одной линии, в то время как у систем второй группы (типы 5-14) она состоит из двух линий. В ходе компьютерного эксперимента было установлено, что необходимым условием принадлежности системы ко второй группе является существование в ней азеотропного начального состава мономерной смеси, когда ее состав не меняется в ходе процесса синтеза. Из Рис. 1 также видно, что каждая из двух линий спинодальных кривых систем второй группы имеет вид, топологически эквивалентный спинодалям систем одного из типов первой группы.

При варьировании некоторых исходных параметров, при определенных их особых значениях наблюдалось изменение типа системы, которое в математике носит название бифуркации. В диссертации приведены уравнения, отвечающие определенным типам бифуркаций, решение которых позволяет найти такие бифуркационные значения параметров. Всего в рассматриваемой нами модели возможно четыре различных типа бифуркаций:

- I. появление (исчезновение) линии спинодали, состоящей из тривиальной ветви;
- II. появление (исчезновение) линии спинодали, состоящей из нетривиальной ветви;
- III. появление (исчезновение) на линии спинодали одной новой ветви спи-



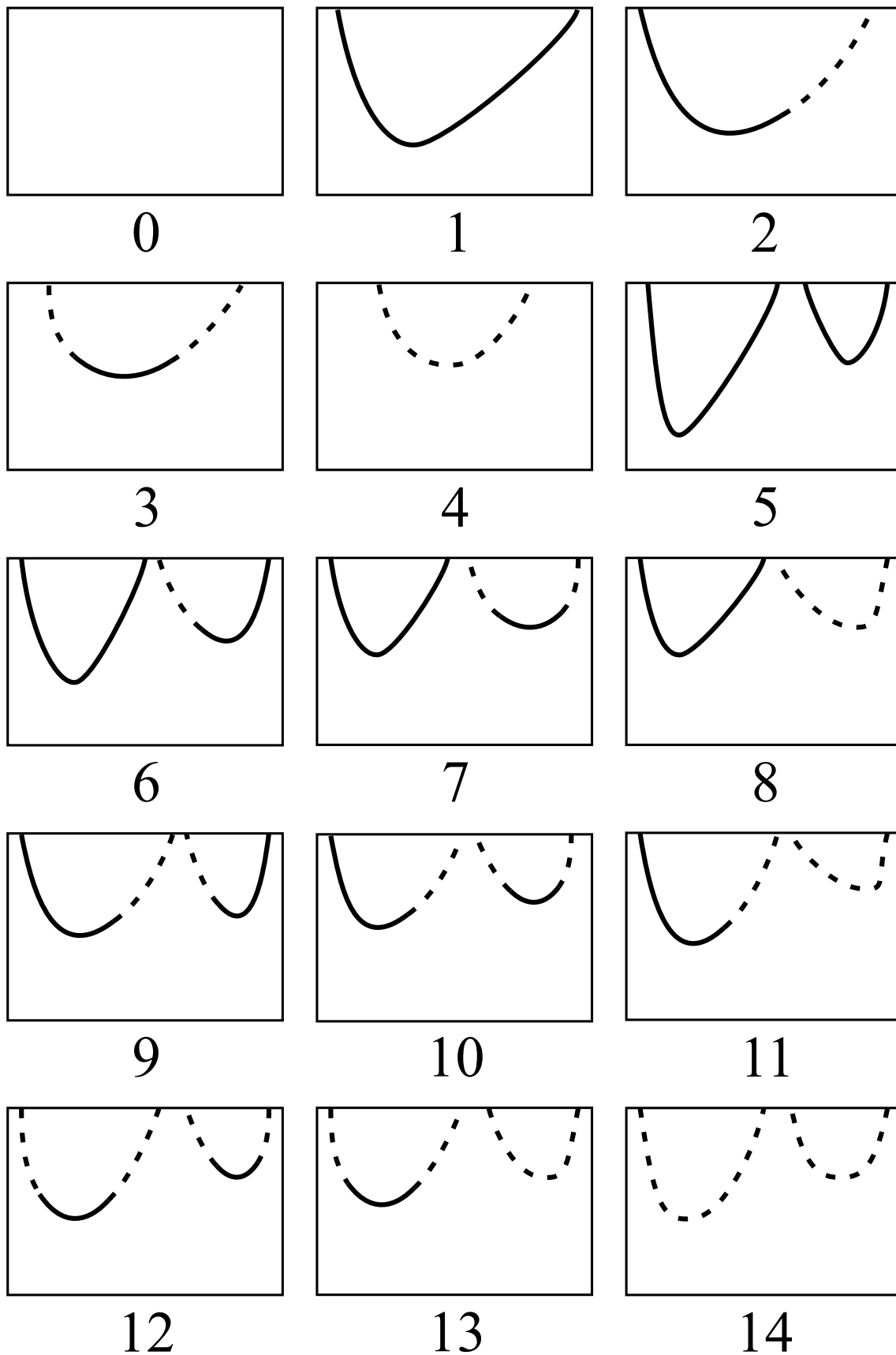


Рис. 1. Полный набор типов систем, наблюдавшихся в ходе компьютерного эксперимента. Тривиальная ветвь спинодали обозначена сплошной линией, а нетривиальная - штриховой.

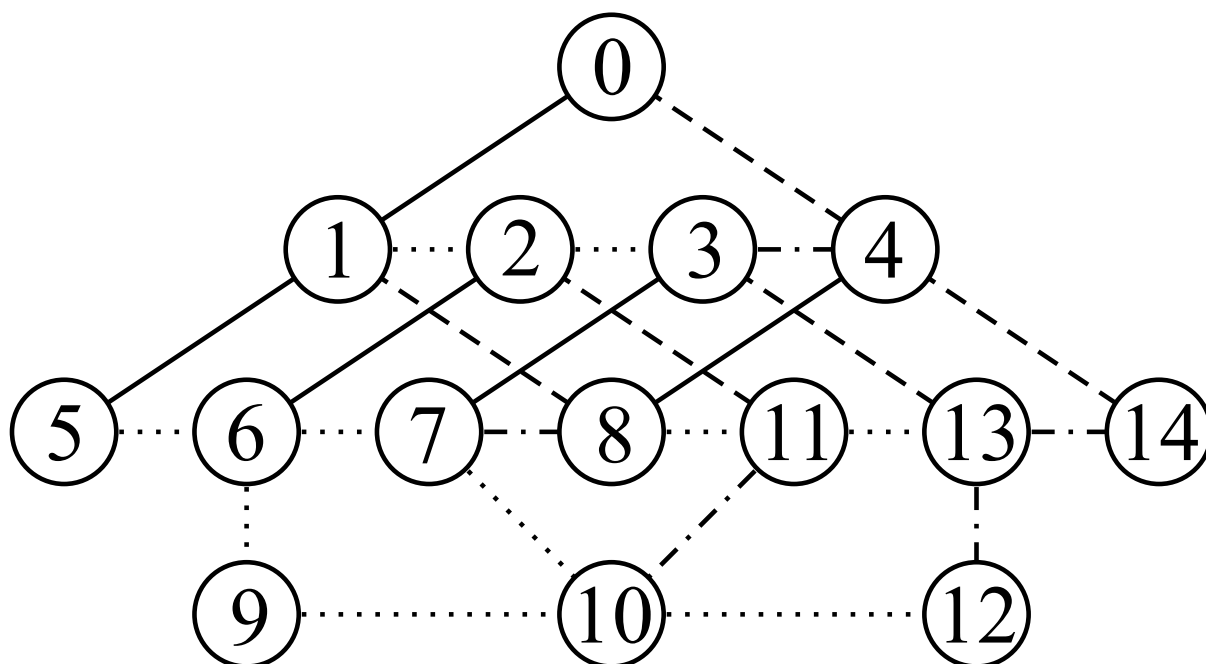


Рис. 2. Бифуркационный граф рассматриваемой модели. Различным типам бифуркаций отвечают сплошная (I), штриховая (II), пунктирная (III), штрих-пунктирная (IV) линии при изображении ребер.

нодали;

IV. рождение (исчезновение) на линии спинодали двух точек Лифшица, сопровождающееся возникновением (исчезновением) двух ветвей спинодали.

На основе проведенных расчетов был построен граф бифуркаций (см. Рис. 2), вершины которого пронумерованы в соответствии с типами систем, а каждое из 25 ребер характеризует один из четырех типов бифуркации при переходе между соответствующими типами.

Спинодали систем второй группы состоят из двух линий, аналогичных по виду спинодалям систем первой группы. Однако не все из потенциально возможных парных комбинаций таких линий представлены на Рис. 1. Так, на нем отсутствуют спинодальные кривые, у которых хотя бы одна из линий состоит из двух ветвей, причем тривиальная ветвь отвечает более близким к азеотропному начальным составам мономерной смеси. Такие системы не включены в классификацию, поскольку они не наблюдались нами в компьютерном эксперименте. По этой же причине на Рис. 2 отсутствуют ребра 2-4, 6-8, 9-11, 10-13 и 11-14, отвечающие топологически возможным, но не наблюдавшимся при расчетах бифуркациям.

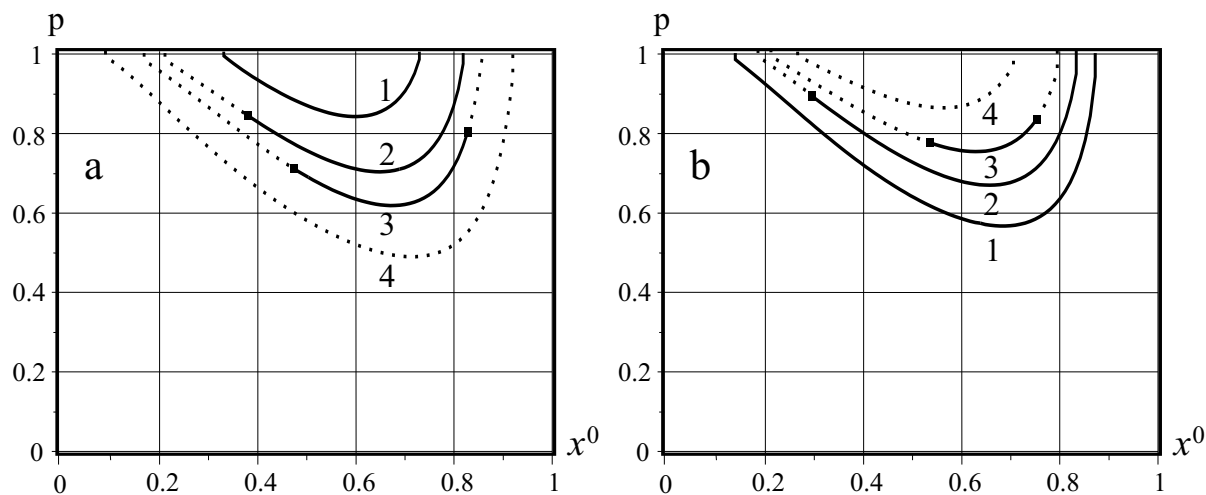


Рис. 3. Зависимость типа спинодали от начальной концентрации инициатора (а) и константы распада лабильной связи (б) при следующих значениях набора параметров ( $i^0 \cdot 10^2$  М;  $k_d \cdot 10^4$  с<sup>-1</sup>) ( $k_{d1} = k_{d2} = k_d$ ):

(а) (8.0; 1.3) (0); (3.0; 1.3) (1); (1.0; 1.3) (2); (0.5; 1.3) (3); (0.1; 1.3) (4)

(б) (1.0; 30.0) (0); (1.0; 0.3) (1); (1.0; 1.0) (2); (1.0; 2.0) (3); (1.0; 4.0) (4)

Системы пронумерованы в соответствии с их типом. Величины остальных исходных параметров расчетов равнялись  $r_1 = 0.4$ ,  $r_2 = 5$ ,  $M^0 = 10$  М,  $k_{t1} = k_{t2} = 10^8$  М<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>,  $k_{11} = k_{22} = 10^3$  М<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>,  $\chi = 0.05$ .

Практический интерес представляет анализ характера изменения спиноподальных кривых при варьировании различных исходных параметров. При сополимеризации в массе выбранной пары мономеров в присутствии определенного инициатора “живой” радикальной полимеризации к таким параметрам относятся его начальная концентрация и температура.

Изучение характера изменения спиноподальных кривых при варьировании начальной концентрации инициатора  $i^0$  показало, что при ее увеличении потеря термодинамической устойчивости однородного состояния происходит при бóльших конверсиях, а также растет доля спинодали, приходящейся на тривиальную ветвь (Рис. 3а). При изменении  $i^0$  возможны такие изменения спиноподальной кривой, которые качественно меняют ее вид, то есть приводят к бифуркации ее типа, что проиллюстрировано на Рис. 3а. Так, при достаточно малых значениях  $i^0$  спиноподаль состоит только из нетривиальной ветви (система 4). Затем, при увеличении  $i^0$  происходит бифуркация типа IV и тип системы меняется с четвертого на третий. Далее в результате двух последовательных бифуркаций типа III исчезают сначала одна, а затем другая нетривиальные ветви спинодали. Наконец, исчезает тривиальная ветвь спинодали, то есть происходит бифуркация типа I, и тип

системы меняется на нулевой.

Описанное поведение можно объяснить, заметив, что при увеличении начальной концентрации инициатора одновременно уменьшаются как средняя длина полимерной цепи  $\bar{l}$ , так и параметр  $N$ , величина которого близка к среднему числу элементарных цепей в ней. Первый фактор способствует потере устойчивости однородного состояния при больших конверсиях, поскольку при прочих равных условиях растворы более коротких молекул демонстрируют более слабую тенденцию к расслоению. В то же время, с уменьшением параметра  $N$  уменьшается роль внутримолекулярной неоднородности по сравнению с межмолекулярной, что способствует увеличению доли спинодали, приходящейся на тривиальную ветвь. Расчеты показали, тип системы очень чувствителен к значению этого параметра. Это можно объяснить тем, что он непосредственным образом влияет на соотношение внутри- и межмолекулярной неоднородностей сополимера. Первая из них преобладает, когда его значение близко к единице, а вторая - когда он велик. Обе упомянутые неоднородности будут тем больше, чем сильнее отличаются относительные активности  $r_1$  и  $r_2$  и, соответственно, чем сильнее меняется состав мономерной смеси в ходе процесса.

При анализе температурного изменения спиноподальных кривых следует принять во внимание то обстоятельство, что энергия активации реакции распада лабильной связи заметно превышает энергии активации всех остальных элементарных реакций, протекающих в ходе "живой" радикальной сополимеризации. Это позволяет при таком анализе пренебречь температурной зависимостью констант всех элементарных реакций, за исключением  $k_{d1}$  и  $k_{d2}$ . Поскольку энергии активации этой реакции для разных мономеров во многих случаях близки, то при проведении расчетов константы  $k_{d1}$  и  $k_{d2}$  для простоты анализа полагались равными  $k_{d1} = k_{d2} = k_d$ . Согласно проведенным расчетам, увеличение константы  $k_d$  приводит к тому, что потеря устойчивости однородного состояния системы происходит на более глубоких конверсиях, а также к сокращению доли спинодали, приходящейся на тривиальную ветвь (Рис. 3b). Эти изменения в конечном счете приводят к тому, что происходят бифуркации типов систем, проиллюстрированные на Рис. 3b. А именно, в результате двух последовательных бифуркаций типа III, одной бифуркации типа IV и одной бифуркации типа II тип системы меняется с первого на второй, затем третий, четвертый и, наконец, нулевой.

Для объяснения описанных тенденций заметим, что увеличение кон-

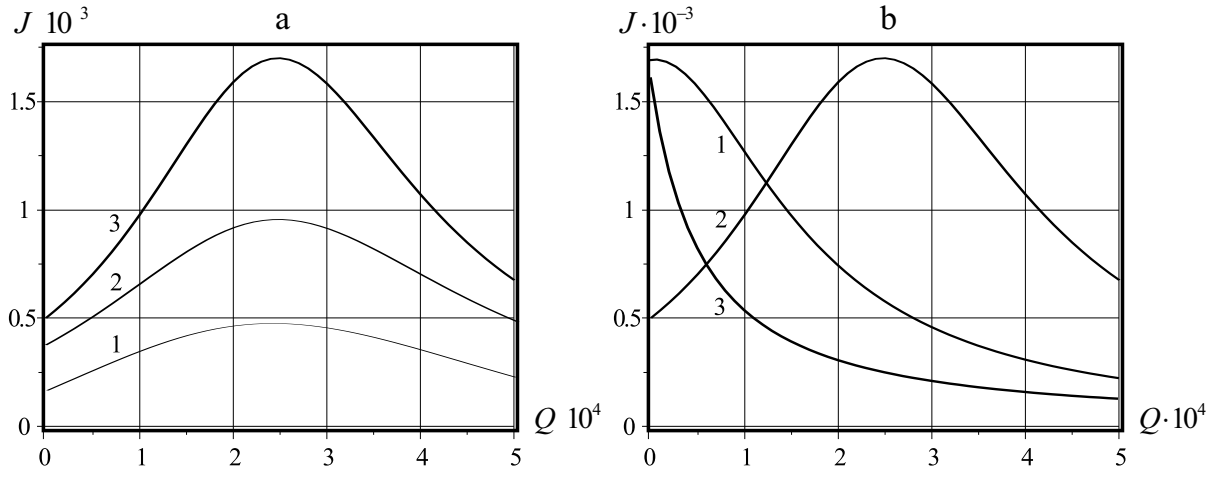


Рис. 4. Зависимость безразмерной амплитуды рассеяния  $J$  от безразмерного квадрата волнового вектора  $Q$  в следующих точках  $(x^0, p)$  плоскости параметров  $x^0$  и  $p$

(a) (0.30; 0.9070) (1); (0.30; 0.9083) (2); (0.30; 0.9088) (3)

(b) (0.38; 0.8427) (1); (0.30; 0.9088) (2); (0.50; 0.7557) (3)

Значения исходных параметров расчетов равны:  $i^0 = 10^{-2} M$ ,  $M^0 = 10 M$ ,  $r_1 = 0.4$ ,  $r_2 = 5$ ,  $k_{11} = k_{22} = 1 \cdot 10^3 M^{-1}c^{-1}$ ,  $k_{d1} = k_{d2} = 1.3 \cdot 10^{-4} c^{-1}$ ,  $k_{t1} = k_{t2} = 1 \cdot 10^8 M^{-1}c^{-1}$ ,  $\chi = 0.05$ ,  $a'_1 = 1$ ,  $a'_2 = 2$ ,  $a'_3 = 3$ ,  $a'_4 = 4$ .

станты  $k_d$  приводит к росту параметра  $N$ , тогда как величины остальных безразмерных параметров остаются неизменными. Как уже говорилось при обсуждении влияния на вид спиnodальных кривых начальной концентрации инициатора, это способствует усилению внутримолекулярной неоднородности и, следовательно, увеличению доли спинодали, приходящейся на нетривиальную ветвь. С другой стороны, возрастание параметра  $N$  приводит к снижению межмолекулярной неоднородности, вследствие чего потеря устойчивости однородного состояния происходит на более глубоких конверсиях.

Примеры графиков угловой зависимости амплитуды рассеяния приведены на Рис. 4. На них  $J$  обозначает амплитуду рассеяния, отнесенную к произведению средней плотности и квадрата длины рассеяния мономерного звена первого типа, а величина  $Q$  равна  $a^2 q^2 / 6$ , где  $q$  - модуль волнового вектора рассеяния, а  $a$  - характерная длина рассеяния мономерных звеньев. На Рис. 4а продемонстрирован рост максимума амплитуды рассеяния по мере приближения к нетривиальной ветви спинодали. Рисунок 4б иллюстрирует поведение зависимости  $I(\theta)$  в окрестности точки Лифшица (кривая 1), а также нетривиальной (кривая 2) и тривиальной (кривая 3) ветвей спинодали.

**Четвертая глава** посвящена обобщению предложенного в главе 2 подхода на произвольные процессы цепной сополимеризации, к которым относятся традиционная радикальная сополимеризация, анионная сополимеризация и “живая” радикальная сополимеризация.

Различные типы цепной полимеризации отличаются механизмом роста полимерной цепи. В случае традиционной радикальной сополимеризации, после ее инициирования в момент времени  $\tau$ , она растет в течение времени, много меньшего характерного времени сополимеризации, а затем становится мертвой. Наоборот, при анионной сополимеризации все полимерные цепи иницируются практически одновременно и непрерывно растут в ходе всего процесса синтеза. По характеру формирования макромолекул “живая” радикальная сополимеризация занимает промежуточное положение между традиционной радикальной сополимеризацией и анионной сополимеризацией. В самом деле, после инициирования, присоединив некоторое количество мономеров, полимерная цепь “засыпает”. Затем, через некоторое время макромолекула “оживает”, растет до следующего “засыпания” и так далее. Таким образом, рост полимерной цепи происходит “ступенчато” путем последовательного добавления элементарных цепей. В рассматриваемой в диссертации модели рост элементарной цепи предполагается мгновенным, поскольку происходит за время, малое по сравнению со временем процесса. Ясно, что в смысле способа роста полимерной цепи традиционная радикальная сополимеризация и анионная сополимеризация могут быть рассмотрены как два противоположных предельных случая “живой” радикальной сополимеризации. В первом из них полимерная цепь содержит единственную элементарную цепь, в то время как во втором каждая элементарная цепь содержит всего одно мономерное звено. Имея это в виду, в диссертации проведено обобщение изложенного во второй главе теоретического подхода на произвольные процессы цепной сополимеризации.

Каждая полимерная цепь, образованная в ходе таких процессов, содержит, вообще говоря, несколько элементарных цепей, сформированных в различные моменты времени  $\tau_1, \tau_2, \dots$ . Эти элементарные цепи различаются по составу и строению, из-за различия в составе мономерной смеси в моменты их формирования. Для процессов традиционной радикальной сополимеризации и “живой” радикальной сополимеризации статистические характеристики любой элементарной цепи, образованной в момент  $\tau$ , известны из теории традиционной радикальной сополимеризации, поскольку способ чередования мономерных звеньев в ней описывается цепью Маркова

с регулярными состояниями  $S_\alpha$ , отвечающими мономерным звеньям типа  $\alpha$ . В случае анионной сополимеризации элементарная цепь состоит всего лишь из одного мономерного звена и поэтому может быть описана цепью Маркова, для которой вероятности поглощения равны единице. Применение Принципа Суперпозиции, описанного во второй главе работы, позволяет найти молекулярно-структурное распределение. Это, в свою очередь, дает возможность в принципе рассчитать любые статистические характеристики химической структуры продуктов цепной сополимеризации. При проведении практических расчетов в рамках предложенного подхода, для этой цели удобно использовать описанный ранее подход, основанный на приписывании меток мономерным звеньям, такой же, как и в теории “живой” радикальной сополимеризации.

Расширение алгоритма мечения-стирания мономерных звеньев дает возможность дать полное описание химической структуры продуктов цепной сополимеризации, имеющих в реакционной системе к моменту времени  $t$ , как только известны параметры случайного марковского процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$  по помеченным звеньям. Такими параметрами являются переходные интенсивности  $K_{\alpha\beta}(\eta, \tau)$  из регулярного состояния  $S_\alpha(\eta)$  в регулярное состояние  $S_\beta(\tau)$ , вероятности  $T_{\alpha 0}(\tau; t)$  перехода из регулярного состояния  $S_\alpha(\tau)$  в поглощающее состояние  $S_0$  (которое соответствует выходу за пределы макромолекулы) и вектор-функция  $w_\alpha(\tau; t)$  начальных состояний, то есть плотность вероятности того, что первое звено макромолекулы имеет тип  $\alpha$  и метку  $\tau$ .

Общие выражения для статистических характеристик случайного процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$ , выведенные во второй главе, сохраняют силу и при обобщении на случай произвольной цепной сополимеризации. В частности, сохраняют вид выражения для производящих функций двухточечных химических корреляторов через функции  $L_{\alpha\beta}(x; \eta, \tau)$  и система интегральных уравнений для нахождения последних. Что касается вероятностных параметров случайного процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$ , то выражения для них были получены в диссертации. Так, для интенсивности перехода между регулярными состояниями этого процесса, также как и в случае “живой” радикальной сополимеризации, выведено следующее выражение

$$K_{\alpha\beta}(\eta, \tau) = \nu_{\alpha\beta}(\tau) \delta(\eta - \tau) + \nu_{\alpha 0}(\eta) v_{\alpha\beta}(\eta, \tau)$$

а вероятность перехода в поглощающее состояние имеет следующий вид

$$T_{\alpha 0}(\tau; t) = \nu_{\alpha 0}(\tau) \mu_\alpha(\tau, t)$$

Стохастические параметры	ТРСП	АсП	ЖРСП
$\nu_{\alpha\beta}(\tau)$	$\frac{a_{\alpha\beta}x_{\beta}(\tau)}{\sigma_{\alpha}(\tau)}$	0	$\frac{a_{\alpha\beta}x_{\beta}(\tau)}{\sigma_{\alpha}(\tau)}$
$\nu_{\alpha 0}(\tau)$	$\frac{T_{\alpha}(\tau)}{\sigma_{\alpha}(\tau)}$	1	$\frac{T_{\alpha}(\tau)}{\sigma_{\alpha}(\tau)}$
$u_{\alpha\beta}(\tau)$	0	$k_{\alpha\beta}M_{\beta}(\tau)$	$k_{d\alpha}\frac{a_{\alpha\beta}x_{\beta}(\tau)}{\sigma_{\alpha}(\tau)}$

Таблица 1. Выражения для стохастических параметров предложенной общей математической модели цепной сополимеризации для различных ее типов через кинетические характеристики реакционной системы.

где обозначено

$$v_{\alpha\beta}(\eta, \tau) = \mu_{\alpha}(\eta, \tau) u_{\alpha\beta}(\tau); \quad \mu_{\alpha}(\eta, \tau) = \exp \left[ - \int_{\eta}^{\tau} d\xi \sum_{\gamma} u_{\alpha\gamma}(\xi) \right]$$

Входящие в правые части этих формул функции имеют простой вероятностный смысл:

$v_{\alpha\beta}(\eta, \tau)$  представляет собой условную плотность вероятности найти среди элементарных цепей, присоединившихся к элементарной цепи с концевым звеном типа  $\alpha$ , сформированной в момент времени  $\eta$ , элементарную цепь с концевым звеном типа  $\beta$ , сформированную в момент времени  $\tau$ ;

$\mu_{\alpha}(\eta, \tau)$  является вероятностью того, что за интервал времени  $(\eta; \tau)$  полимерная цепь, оканчивающаяся мономерным звеном типа  $\alpha$  на присоединит ни одной элементарной цепи;

$u_{\alpha\beta}(\tau) d\tau$  является условной вероятностью события, состоящего в присоединении к концевому звену типа  $\alpha$  элементарной цепи в течение интервала времени  $(\tau; \tau + d\tau)$  элементарной цепи, начинающейся с мономерного звена типа  $\beta$ ;

В Таблице 1 приведены общие выражения для функций  $\nu_{\alpha\beta}(\tau)$ ,  $\nu_{\alpha 0}(\tau)$  и  $u_{\alpha\beta}(\tau)$ , через которые определяются вероятностные параметры случайного процесса  $\widehat{\mathcal{R}}$ . В этой таблице использованы следующие обозначения:

$k_{\alpha\beta}$  - константа присоединения мономера типа  $\beta$  к макроиону типа  $\alpha$ ;

$k_{d\alpha}$  - константа скорости реакции распада лабильной связи типа  $\alpha$ ;



$a_{\alpha\beta} = r_{\alpha\beta}^{-1}$  - обратные относительные активности мономеров;

$x_{\alpha}(\tau)$  - мольная доля мономерных звеньев типа  $\alpha$ ;

$M_{\alpha}(\tau)$  - концентрация мономера типа  $\alpha$ ;

$T_{\alpha}(\tau)$  - безразмерная скорость обрыва макрорадикалов типа  $\alpha$ ;

$$\sigma_{\alpha}(\tau) = \sum_{\beta} a_{\alpha\beta} x_{\beta}(\tau)$$

Значения указанных кинетических констант и относительных активностей для многих пар мономеров могут быть найдены в литературе. Зависимости концентраций мономеров  $M_{\alpha}(\tau)$  в анионной сополимеризации и их мольных долей  $x_{\alpha}(\tau)$  в радикальной сополимеризации могут быть рассчитаны из решения кинетических уравнений. Безразмерные скорости обрыва макрорадикалов  $T_{\alpha}(\tau)$  в радикальной сополимеризации могут быть выражены через кинетические и стехиометрические параметры реакционной системы для любой ее кинетической схемы. Таким образом все входящие в Таблицу 1 величины могут быть найдены, если известны стехиометрия реакционной системы и константы протекающих в ней элементарных реакций.

Предложенная теория позволяет не только рассчитать любые статистические характеристики химической структуры продуктов цепной сополимеризации произвольного числа типов мономеров, но и построить фазовую диаграмму и найти угловую зависимость амплитуды рассеяния их растворов и расплавов.

**В пяти Приложениях** содержатся математические детали вывода некоторых важных утверждений, используемых в диссертации.

### **Основные результаты и выводы диссертации**

1. Дано строгое обоснование алгоритма решения задачи о распределении звеньев в молекулах сополимеров, синтезированных методом “живой” свободно-радикальной сополимеризации.
2. Предложена классификация возможных топологических типов спиновидальных кривых в зависимости от кинетических и стехиометрических параметров реакционной системы.
3. Показана возможность применения предложенного теоретического подхода для описания строения цепей произвольных линейных сополимеров, получаемых в различных процессах цепной сополимеризации.

## Список публикаций по теме диссертации

1. S.I. Kuchanov, T.V. Zharnikov. Scattering Properties of Gradient Heteropolymers Obtained by “Living” Free Radical Copolymerization, // Eur. Phys. J. E, 2002, vol. 7, pp. 183-202.
2. S.I. Kuchanov, T.V. Zharnikov. Quantitative Theory of Living Chain Copolymerization Covering Anionic and Free-Radical Mechanisms, // Macromol. Symp., 2002, vol. 183, pp. 205-210.
3. T.V. Zharnikov, A.S. Yakovlev, S.I. Kuchanov. Quantitative Theory of Living Free-radical Polymerization. III. Calculation of Copolymerization Products’ Spinodal, // J. Polym. Sci. B, 2003, vol. 41(9), pp. 892-902.
4. T.V. Zharnikov, S.I. Kuchanov, Scattering Properties of Products of Living Free-Radical Copolymerization, IUPAC International Symposium on Ionic Polymerization, Crete, Greece, October 22-26, 2001. Book of Abstracts, p. 177.
5. T.V. Zharnikov, S.I. Kuchanov, Calculation of the Amplitude of Scattering of the Products of Living Free-Radical Copolymerization, European Polymer Federation Congress, Eindhoven, the Netherlands, July 15-20, 2001. Proceedings of the Congress, PL1-2.
6. Т.В. Жарников, А.С. Яковлев, С.И. Кучанов, Математическое моделирование сополимеров, обладающих внутримолекулярной неоднородностью, V Международная конференция “Математика, Компьютер, Образование”, Дубна, 26-30 января, 1998. Тезисы, Часть I, с. 73.
7. Т.В. Жарников, Исследование амплитуды рассеяния растворов сополимеров, полученных методом “живой” свободно-радикальной сополимеризации. Конференция студентов и аспирантов по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, Санкт-Петербург, 18-20 октября 2000. Тезисы докладов, с. 25.