

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Тарасевич Константин Владимирович

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2008

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Кучанов С.И.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор Малинецкий Г.Г.

кандидат физико-математических наук, в. н. с. Субботин А.В.

Ведущая организация:

Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН

Защита состоится 15 октября 2008 г. в 15³⁰ на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Воробьевы Горы, МГУ, физический факультет, ауд. ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан 12 сентября 2008 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 501.002.01

кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В настоящее время значительную часть синтетических полимеров получают методом поликонденсации. Наиболее распространёнными среди них являются линейные и сетчатые полимеры. Комплекс их свойств существенно расширяется, если использовать смесь мономеров нескольких типов. В зависимости от состава этой смеси и реакционной способности функциональных групп мономеров можно получать сополимеры различного состава и химического строения макромолекул. Установление таких зависимостей химической структуры полимерного образца от условий его синтеза является необходимой предпосылкой для прогнозирования физических свойств этого образца.

Поскольку он состоит из огромного числа молекул различного состава и строения, то решение этой задачи возможно только с использованием подходов статистической химии полимеров. Последняя, хотя и рассматривает макромолекулярные превращения, основана на использовании математического аппарата теоретической физики.

Среди поликонденсационных полимеров важную роль играют неорганические сетки, которые находят широкое применение в электронике, оптической технике и судостроении. Наиболее изучены среди них силоксановые полимерные сетки, получаемые из алкоксисилановых мономеров. При теоретическом рассмотрении и компьютерном моделировании процесса формирования таких сеток до сих пор, однако, ограничивались лишь нахождением момента гелеобразования. Очевидно, что для практики помимо этого представляет интерес нахождение статистических характеристик топологической структуры сетки, определяющих её физические свойства.

В последнее время всё больший интерес вызывают полимерные материалы нового поколения на основе мультиблок и мультиграфт сополимеров, чьи макромолекулы содержат большое число блоков однотипных звеньев, которые, соответственно, инкорпорированы в линейный остов и присоединены к нему в качестве боковых привесков. Одним из основных способов получения таких сополимеров является поликонденсация реакционноспособных олигомеров. Повышенный интерес к такого рода сополимерам вызван тем, что их расплавы и растворы могут при определённых условиях претерпевать микрофазное расслоение. В результате образуются термодинамически равновесные мезофазы, в которых плотности мономерных звеньев разных типов меняются в

пространстве периодически. Наиболее известными среди них являются ламмелярная, гексагональная и объёмно-центрированная кубическая мезофазы. Какая именно из них реализуется в равновесных условиях зависит от температуры, а также от числа типов блоков и их распределений по длинам. Нахождение этих зависимостей представляет собой одну из важнейших задач статистической термодинамики блок сополимеров.

Цель работы

Целью настоящей диссертационной работы является разработка новых теоретических подходов, создание на их основе компьютерных программ, позволяющих прогнозировать некоторые важные физические свойства поликонденсационных полимеров, а также выявление с помощью этих программ зависимостей свойств полимерных продуктов от условий их синтеза.

Научная новизна

В представленной работе

- развита новая кинетико-статистическая теория разветвлённой неслучайной поликонденсации, в которой впервые учитывается влияние конфигурации мономеров на статистические характеристики полимерной сетки геля;
- применение этой теории впервые позволило рассчитать структурные характеристики сетки, формирующейся в ходе практически важного процесса золь-гель полимеризации алкоксисилановых мономеров;
- разработана оригинальная компьютерная программа, которая может быть использована для описания в рамках теории слабой сегрегации (ТСС) фазового состояния расплавов широкого класса полидисперсных мультиблок и мультиграфт сополимеров;
- впервые выведены выражения, которые связывают параметры ТСС с параметрами химической структуры продуктов поликонденсации реакционноспособных олигомеров;
- с помощью разработанной в диссертации компьютерной программы систематически изучена зависимость фазовых диаграмм, а также периодов и амплитуд мезофаз расплавов поликонденсационных сополимеров от условий их синтеза.

Практическая ценность

Предложенная модель разветвлённой неслучайной поликонденсации, учитывающая роль конфигурации мономеров, позволяет более адекватно описывать многие реальные поликонденсационные процессы. В

диссертации показана эффективность использования этой модели для расчёта важных характеристик топологической структуры неорганической полимерной сетки, формирующейся в ходе реализуемой на практике золь-гель полимеризации алкоксисиланов.

Результаты проведённого исследования корреляции между морфологией мезофаз, которые образуются в расплавах блок и графт сополимеров, полученных в ходе поликонденсации реакционноспособных олигомеров, и полидисперсностью последних представляют интерес для нанотехнологии при разработке новых перспективных полимерных материалов. Компьютерная программа, разработанная в диссертации для установления зависимости фазового поведения поликонденсационных сополимеров от условий их синтеза, может быть использована на практике.

Структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитированной литературы из 154 наименований и семи приложений. Она содержит 148 страниц текста, 33 рисунка и 16 таблиц.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликованы 8 печатных работ.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на конференции студентов и аспирантов (Солнечногорск, 2004); на международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2005”; на международной конференции “European Polymer Congress” (Москва, 2005); на малом полимерном конгрессе по физике и химии полимеров и тонких органических плёнок (Москва, 2005); на международной конференции “Математика, Компьютер, Образование” (Дубна, 2005); на международном симпозиуме “Statistical Mechanics of Polymers: New Developments” (Москва, 2006).

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели диссертации, описана структура и содержание работы.

Первая глава содержит обзор литературы по основным физико-химическим закономерностям поликонденсационных процессов. Более подробно рассмотрены особенности разветвлённой поликонденсации, а также основные теоретические подходы для описания этого процесса. В ходе такой поликонденсации с участием, по крайней мере, одного мономера,

имеющего функциональность больше двух, может образовываться полимерная сетка. Последняя представляет собой гигантскую полимерную молекулу, занимающую весь реакционный объём. Момент образования такой сетки геля носит название гель-точки, после которой наряду с конечными молекулами золя в системе присутствует бесконечная молекула геля. Среди кинетических моделей, описывающих процесс поликонденсации, наибольшее распространение имеет идеальная модель, в основе которой лежат два допущения. Первое из них заключается в игнорировании внутримолекулярных реакций, приводящих к образованию циклов в полимерных молекулах золя. Что касается полимерной сетки геля, то в ней циклообразование допускается. Второе допущение, лежащее в основе идеальной модели поликонденсации, предполагает независимость реакционной способности любой функциональной группы определённого типа от того, в состав какой молекулы она входит и в каком её месте эта группа находится. Поликонденсация, описываемая идеальной моделью, носит название “случайной”. В этой главе диссертации детально рассмотрены теоретические подходы, которые дают представление о том, как, комбинируя формализмы различных методов, можно найти важнейшие статистические характеристики золя и геля. Среди таких характеристик весовая доля геля ω_g , а также доли звеньев ω_{ge} и $\omega_{gp} = \omega_g - \omega_{ge}$, входящих в состав, соответственно, активного и пассивного материала полимерной сетки. Последний, в отличие от первого, не вносит вклада в эластические свойства такой сетки.

К наиболее важным характеристикам полимерной сетки относится циклический ранг \mathcal{R} ее молекулярного графа. Этот топологический параметр (равный наименьшему числу ребер в графе, которые следует удалить из него для превращения его в дерево) входит в выражение для модуля упругости полимерной сетки. Величина \mathcal{R} равна разности числа эластически активных цепей ν и числа эластически эффективных узлов μ . К последним относятся те, из которых в бесконечном графе геля ведет не менее трех путей на бесконечность. Цепь, соединяющая два таких узла, называется эластически активной. Поскольку молекулярный граф геля при теоретическом рассмотрении предполагается бесконечным, то естественно, что \mathcal{R} , ν , μ являются интенсивными переменными, приходящимися на одно мономерное звено. Зная ω_{ge} и ν , мы можем вычислить среднее значение длины $N_e = \omega_{ge}/\nu$ эластически активной цепи.

Для нахождения упомянутых выше характеристик геля обычно

прибегают к статистическому методу описания продуктов разветвлённой поликонденсации. Идея этого метода заключается в том, чтобы рассматривать молекулы золя и геля как реализации некоторого стохастического ветвящегося процесса размножения частиц. Математический аппарат подобных случайных процессов широко используется в теоретической физике, например при описании космических лучей и ядерных реакторов. Теория таких процессов хорошо разработана, что позволяет достаточно просто выразить статистические характеристики продуктов поликонденсации через вероятностные параметры соответствующего ветвящегося процесса. Однако при его использовании следует иметь в виду, что выбор типа ветвящегося процесса также, как и связь его вероятностных параметров со стехиометрическими и кинетическими параметрами реакционной системы, основывается в рамках статистического метода только на интуитивных соображениях. Строгое обоснование этих соображений возможно лишь при использовании кинетического метода, заключающегося в выводе и решении уравнений материального баланса для концентраций полимерных молекул. Данное обоснование статистического метода приведено в литературе для любой поликонденсации, описываемой идеальной кинетической моделью.

В настоящее время разработана общая теория идеальной (случайной) поликонденсации любого числа мономеров с произвольным числом функциональных групп разных типов, позволяющая рассчитать любые статистические характеристики молекул золя и полимерной сетки геля. Что касается поликонденсационных систем, описываемых неидеальными моделями, то к началу диссертационной работы многие задачи их количественной теории оставались нерешёнными. Одной из целей этой работы является попытка восполнить этот пробел применительно к неслучайной поликонденсации, в которой важную роль играют так называемые “эффекты замещения”.

Во второй главе на простейшем примере гомополиконденсации мономера RA^f , содержащего f эквивалентных функциональных групп A , излагается новая кинетико-статистическая теория неслучайной разветвлённой поликонденсации с учётом “эффекта замещения” (ЭЗ). Последний проявляется в изменении реакционной способности группы A при вступлении в реакцию других групп, соседних с ней по мономерному звену R . В теории неслучайной поликонденсации независимыми кинетическими единицами служат монады. Каждая из них представляет собой фрагмент молекулы, который включает мономерное

звено вместе с прилежащими к нему функциональными группами и химическими связями, соединяющими это звено с другими звеньями. Монады в рамках используемой в диссертации модели ЭЗ предложено различать по видам, в зависимости как от количества этих групп и связей, так и от способа их взаимного расположения. Заметим, что последний фактор, принимающий во внимание различие в конфигурациях монад, во всех рассмотренных в литературе предшествующих моделях ЭЗ игнорировался. Подобное допущение, не имеющее убедительного физико-химического обоснования, позволяет, однако, существенно упростить теоретическое рассмотрение неслучайной поликонденсации. Упрощение заключается в том, что реакционная способность группы А, то есть её вид $A^{(i)}$, однозначно определяется лишь видом i монады, в которую эта группа входит. При учёте конфигурационных эффектов это простое свойство нарушается, поскольку число видов групп превышает число видов монад. Вследствие этого, при переходе от упрощённой к общей ЭЗ модели возникает проблема обобщения традиционного подхода к описанию неслучайной поликонденсации.

Для решения этой проблемы в диссертации была выведена замкнутая система уравнений материального баланса, описывающих в рамках общей модели ЭЗ изменение со временем t концентраций $C(\mathbf{l}, t)$ молекул с заданными числами $l_1, \dots, l_\alpha, \dots$ монад видов $1, \dots, \alpha, \dots$. Эта модель характеризуется кинетической матрицей \mathbf{k} , чей элемент k_{ij} есть константа скорости элементарной реакции между группами $A^{(i)}$ и $A^{(j)}$. Однако, вывод балансовых уравнений основан на рассмотрении превращений независимых кинетических единиц, которыми в любой модели ЭЗ являются монады. При таком рассмотрении константа $\tilde{k}_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}$ скорости “элементарной” реакции между монадами видов α и β , приводящей к формированию пары монад видов γ и δ

$$\tilde{k}_{\alpha\beta}^{\gamma\delta} = \sum_{i,j} f_{\alpha i} f_{\beta j} k_{ij} \Delta_{i\gamma} \Delta_{j\delta}$$

зависит от элементов k_{ij} кинетической матрицы \mathbf{k} и двух стехиометрических матриц \mathbf{f} и Δ . Элемент $f_{\alpha i}$ первой из них равен числу групп вида i в монаде вида α . Что касается второй матрицы, её элемент $\Delta_{i\gamma}$ отличается от нуля, будучи равным единице, лишь при условии, что любая прореагировавшая группа i -ого вида принадлежит монаде γ -го вида. Параметры $\tilde{k}_{\alpha\beta}^{\gamma\delta}$ модели ЭЗ входят в качестве коэффициентов в кинетические уравнения для концентраций полимеров $C(\mathbf{l}, t)$, а также в

получающееся из них уравнение для производящей функции

$$g(\mathbf{s}, t) = \sum_{\mathbf{l}} \frac{C(\mathbf{l}, t)}{M^0} \prod_{\alpha} s_{\alpha}^{l_{\alpha}},$$

где M^0 – полное число исходных мономеров. Через функцию $g(\mathbf{s}, t)$ простым образом

$$G_W(s) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} f_W(l) s^l = \sum_{\alpha} s_{\alpha} \left. \frac{\partial g}{\partial s_{\alpha}} \right|_{s_{\alpha}=s}$$

выражается производящая функция ($n\phi$) $G_W(s)$ весового молекулярно-массового распределения молекул зольа $f_W(l)$. В диссертации строго доказано, что задача решения уравнения в частных производных первого порядка для функции $g(\mathbf{s}, t)$ и подстановка её в формулу для $G_W(s)$, математически эквивалентна использованию выражения

$$G_W(s) = s\mathcal{F}^{(0)}([\mathbf{u}]),$$

в котором зависимости от s компонент $\{u_i\}$ вектора \mathbf{u} определяется из решения системы

$$u_i(\tau) = s\mathcal{F}_i(\tau; [\mathbf{u}]) \quad (i = 0, 1, \dots)$$

нелинейных интегральных уравнений. Формулы для функционала $\mathcal{F}^{(0)}([\mathbf{u}])$ и его вариационных производных $\mathcal{F}_i(\tau; [\mathbf{u}])$ приведены в диссертации. Выражение $G_W(s)$ допускает простую интерпретацию в терминах стохастического ветвящегося процесса. Это позволяет не только обосновать статистический метод, но и выразить вероятностные параметры ветвящегося процесса через кинетические параметры ЭЗ модели. Такими безразмерными параметрами являются относительные активности $\kappa_{ij} = k_{ij}/k_{00}$. Абсолютные значения констант k_{ij} не играют роли при рассмотрении зависимости статистических характеристик продуктов поликонденсации от конверсии p , которая, по определению, равна доле прореагировавших функциональных групп А.

При статистическом методе описания продуктов неидеальной разветвлённой поликонденсации любой полимерной молекуле отвечает некоторая реализация ветвящего стохастического процесса размножения помеченных частиц. Каждая из этих частиц “раскрашена” в цвет i и снабжена меткой τ . Такая частица $\bar{A}_i(\tau)$ не способна к размножению до тех пор, пока она не станет активной $\bar{A}_j^{\dagger}(\tau)$. Последняя в ходе

такого превращения, сохраняя ту же самую метку, будет, вообще говоря, отличаться от первой своим цветом. Каждая активная частица $\bar{A}_j^\dagger(\tau)$ нулевого поколения порождает набор неактивных частиц. Развитие популяции этого нового ветвящегося процесса протекает в любом поколении в одной и той же манере. Пользуясь статистическим методом для описания неслучайной поликонденсации, можно пропустить операцию перекрашивания, рассматривая ветвящийся процесс исключительно в терминах неактивных частиц $\{\bar{A}_i(\tau)\}$, чьё размножение характеризуется производящим функционалом $ПФ \mathcal{F}^{(0)}([\mathbf{u}])$.

Важнейшее значение для теории гелеобразования имеет функция $\theta_i(\tau)$, которая в терминах нового ветвящегося процесса представляет собой вероятность того, что частица $\bar{A}_i(\tau)$ порождает конечное количество потомков во всех поколениях. В теории поликонденсации эта функция имеет смысл вероятности того, что выбранная наугад прореагировавшая функциональная группа $\bar{A}_i(\tau)$ входит в полимерную молекулу конечного размера. Вероятности $\theta_i(\tau)$, которые удобно рассматривать как компоненты вектора $\boldsymbol{\theta}$, находятся из решения системы нелинейных интегральных уравнений

$$\theta_i(\tau) = \mathcal{F}_i(\tau; [\boldsymbol{\theta}]) \quad (i = 0, 1, \dots).$$

Эти уравнения имеют перед геле-точкой $p < p^*$ лишь тривиальное решение $\boldsymbol{\theta} = \mathbf{1}$, где все компоненты вектора $\boldsymbol{\theta}$ равны единице. После геле-точки $p > p^*$ эти уравнения имеют ещё одно решение, расположенное внутри гиперкуба $0 < \theta_i(\tau) \leq 1$. Весовая доля золя $\omega_s = 1 - \omega_g$ в реакционной системе может быть рассчитана с помощью выражения

$$\omega_s \equiv G_W(1) = \mathcal{F}^{(0)}[\boldsymbol{\theta}].$$

Зная нетривиальное решение $\boldsymbol{\theta}(\tau)$, можно рассчитать по формулам

$$\lambda^{(k)} = \frac{1}{k!} \int \cdots \int \prod_{\nu=1}^k d\tau_\nu \sum_{i_\nu} [1 - \theta_{i_\nu}(\tau_\nu)] \mathcal{F}_{i_1 \dots i_k}^{(0)}(\tau_1, \dots, \tau_k; [\boldsymbol{\theta}])$$

$$\nu = \frac{1}{2} \int_0^t d\tau \sum_i [1 - \theta_i(\tau)] U_i(\tau) \left\{ 1 - \mathcal{F}_i^\dagger(\tau; [\boldsymbol{\theta}]) \right\} - \lambda^{(2)}$$

$$\mathcal{F}_{i_1 \dots i_k}^{(0)}(\tau_1, \dots, \tau_k; [\boldsymbol{\theta}]) \equiv \left. \frac{\delta^k \mathcal{F}^{(0)}[\mathbf{u}]}{\delta u_{i_1}(\tau_1) \dots \delta u_{i_k}(\tau_k)} \right|_{\mathbf{u}=\boldsymbol{\theta}}$$

величины $\lambda^{(k)}$ и ν , которые определяют основные параметры топологической структуры сетки

$$\begin{aligned} \omega_g &= 1 - \lambda^{(0)} = \sum_{k=1}^f \lambda^{(k)} & \omega_{ge}\omega_g &= 1 - \lambda^{(0)} - \lambda^{(1)} = \sum_{k=2}^f \lambda^{(k)} \\ \mu\omega_g &= 1 - \lambda^{(0)} - \lambda^{(1)} - \lambda^{(2)} = \sum_{k=3}^f \lambda^{(k)} & \nu\omega_g &= \frac{1}{2} \sum_{k=3}^f k\lambda^{(k)} \\ N_e &= \frac{\omega_{ge}}{\nu} & \mathcal{R} &= \nu - \mu. \end{aligned}$$

Разработанная в диссертации теория позволяет изучить влияние конфигурации мономера заданной функциональности f на статистические характеристики полимерной сетки. Поскольку такие эффекты проявляются только при $f \geq 4$, то наиболее просто проиллюстрировать влияние этих эффектов можно, сравнив результаты расчётов поликонденсации тетрафункциональных мономеров, имеющих конфигурацию тетраэдра и квадрата (Рис. 1а и 1б). При поликонденсации

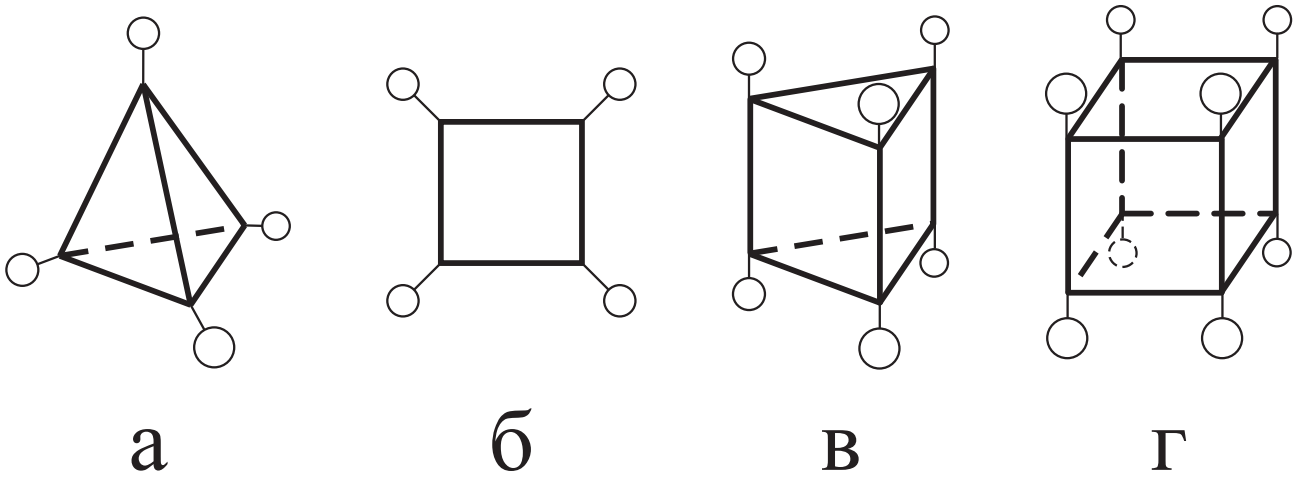


Рис. 1. Примеры конфигураций мономеров RA^4 (а – тетраэдр, б – квадрат), RA^6 (в – треугольная призма) и RA^8 (г – куб).

мономеров первого типа функциональные группы в любой монаде химически эквивалентны, так что общая кинетическая модель ЭЗ совпадает с традиционной. Это означает, что конфигурационные эффекты в такой поликонденсации отсутствуют. Эти эффекты, однако, имеют место при поликонденсации мономеров второго типа, поскольку в монаде с тремя непрореагировавшими группами две из них имеют одинаковую реакционную способность, отличающуюся от третьей.

Для того, чтобы проанализировать влияние конфигурационных эффектов, достаточно рассмотреть упрощённую кинетическую модель,

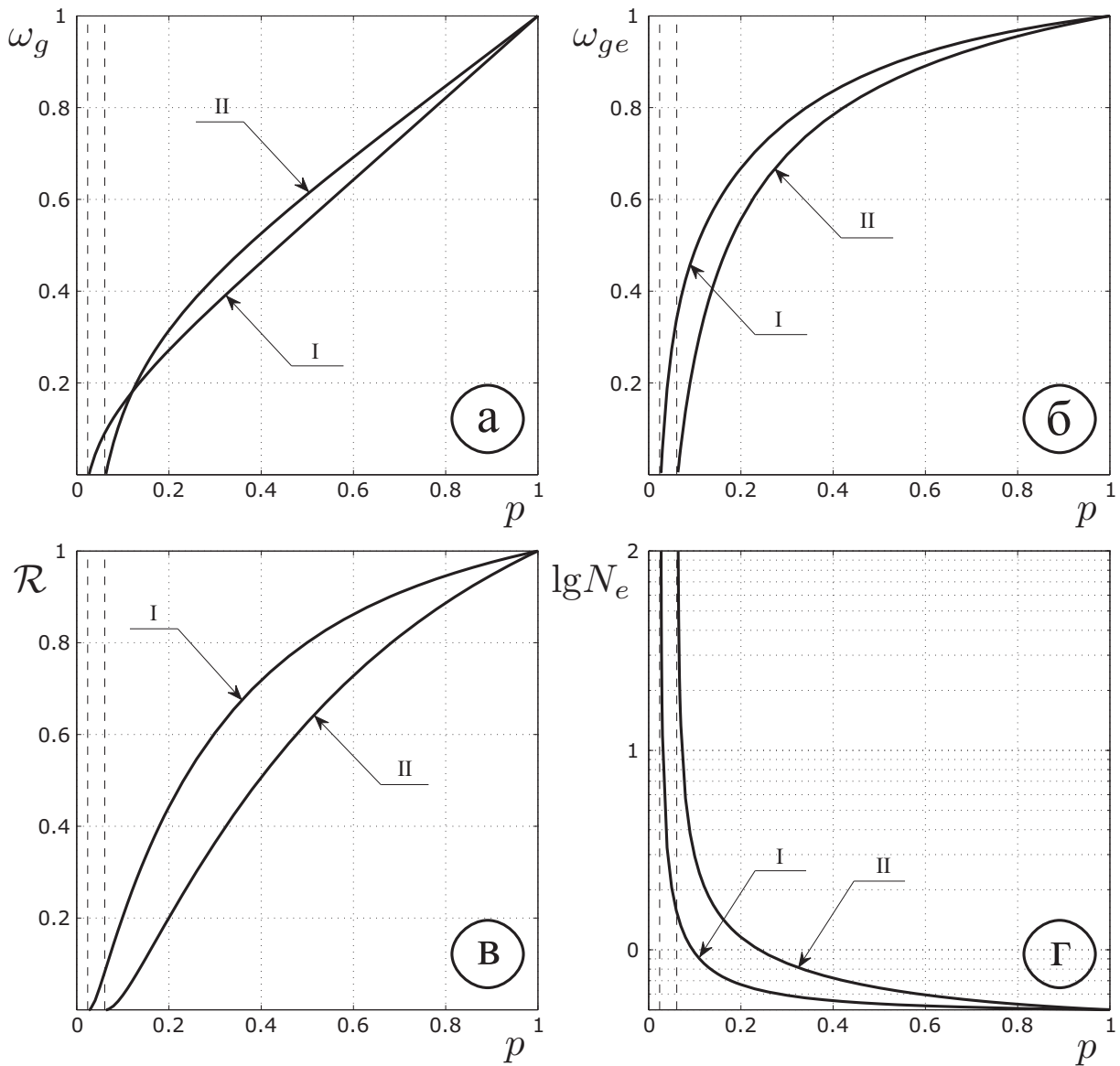


Рис. 2. Зависимости от конверсии p весовой доли геля (а), весовой доли эластически эффективного материала (б), циклического ранга молекулярного графа сетки геля (в) и десятичного логарфма средней длины эластически активных цепей (г), полученные при расчёте процесса неслучайной поликонденсации мономера RA^4 , имеющего конфигурацию квадрата, описываемой факторизуемой моделью при значениях кинетических параметров $(\kappa_0 = 1, \kappa_1 = \kappa_2 = 10, \kappa_3 = \kappa_4 = 100, \kappa_5 = 100)$ (I) и $(\kappa_0 = 1, \kappa_1 = 10, \kappa_2 = 1, \kappa_3 = 10, \kappa_4 = 100, \kappa_5 = 100)$ (II). Каждая вертикальная пунктирная линия обозначает границы области гелеобразования.

в которой элементы кинетической матрицы \mathbf{k} факторизуются. Такая кинетическая модель, где $k_{ij} = k_i k_j$, характеризуется набором безразмерных кинетических параметров $\kappa_i = k_i/k_0$, число которых равно четырём и шести для мономера с конфигурацией тетраэдра и квадрата соответственно. Заметим, что для мономера второго типа общая модель ЭЗ сводится к традиционной, если их кинетические параметры κ_i ($i = 0, \dots, 5$) удовлетворяют двум условиям $\kappa_1 = \kappa_2$ и $\kappa_3 = \kappa_4$. Оставшиеся четыре независимых параметра κ_i совпадают с теми, которые характеризуют тетраэдр в рамках факторизуемой модели ЭЗ. В поликонденсационных системах, где выше указанные условия не выполняются, можно ожидать проявления конфигурационного эффекта, причём тем более заметного, чем сильнее отличаются κ_1 от κ_2 и κ_3 от κ_4 . Как следует из Рис. 2, такое отличие может быть достаточно существенным для того, чтобы обнаружить его экспериментально.

Третья глава посвящена применению разработанной теории неслучайной поликонденсации к описанию золь-гель полимеризации алкоксисиланов. Наиболее изученной среди таких процессов формирования неорганических сеток является золь-гель полимеризация тетраэтоксисилана (ТЭОС). На основании анализа результатов многих экспериментальных данных, в настоящее время установлена ярко выраженная неидеальность гелеобразования при формировании силоксановой полимерной сетки. Так, помимо сильного замедляющего эффекта замещения, наблюдается интенсивное образование циклов в молекулах золя. Последнее заключение подтверждается, в частности, тем, что экспериментально наблюдаемое значение конверсии в гель-точке $p_g^* \approx 0.8$ значительно превышает то $p_u^* = 1/3$, которое даёт идеальная модель поликонденсации, следовательно, в этой системе кардинально нарушаются оба постулата применимости идеальной кинетической модели.

Опубликованные в литературе экспериментальные данные убедительно свидетельствуют о том, что циклизация в ходе полимеризации алкоксисиланов является неслучайной. В этих процессах наблюдается значительное преобладание малых циклов, формирующихся в результате реакции, протекающей между силиконовыми единицами, разделёнными лишь несколькими силоксановыми мостиками. Такие циклы, будучи энергетически благоприятными, оказываются намного предпочтительнее тех, которые обычно формируются при поликонденсации органических мономеров. Очевидно, что используемый для описания подобных

процессов перколяционный подход, предполагающий случайный характер циклизации, не пригоден при рассмотрении гидролитической поликонденсации силиконовых алкоксидов.

В настоящее время экспериментально установлено, что процесс формирования силановой полимерной сетки в ходе золь-гель полимеризации алкоксисиланов протекает в две стадии. На первой из них образуются промежуточные полициклические структуры, называемые прекурсорами, последующая поликонденсация которых в ходе второй, медленной стадии приводит к формированию бесконечной полимерной сетки. Роль мономеров здесь играют прекурсоры, имеющие форму многогранников с различным числом f вершин. Такого рода прекурсоры схематически изображены на Рис. 1а,в,г, где вершины и рёбра многогранников ассоциируются с атомами кремния Si и кислородными мостиками $-O-$, в то время как белые кружки отвечают гидроксильным функциональным группам OH . Таким образом, для описания гелеобразования силиконовых алкоксидов можно воспользоваться результатами разработанной в диссертации теорией неслучайной поликонденсации мономера RA^f с f функциональными группами A одинаковой реакционной способности.

Для того, чтобы применить на практике эту теорию, нужно иметь в распоряжении полный набор всех констант k_{ij} элементарных реакций. Поскольку в литературе отсутствует информация о значениях этих констант, то для их определения в диссертации была использована экспериментальная зависимость конверсии p от времени t (Рис. 3). Для сопоставления этой зависимости с теоретическими результатами был использован простейший вариант общей кинетической модели ЭЗ, характеризуемый лишь двумя кинетическими параметрами. В основе этого варианта лежит допущение о факторизуемости элементов k_{ij} кинетической матрицы \mathbf{k} , а также предположение о том, что относительная активность κ_i функциональной группы $A^{(i)}$ зависит только от числа i соседних с ней в монаде прореагировавших групп $(0, 1, 2, 3)$. Такое допущение лежит в основе так называемой модели “эффект соседа”, широко применяемой в теории макромолекулярных реакций. Поскольку экспериментальная кривая зависимости $p(t)$ стремится при $t \rightarrow \infty$ к предельному значению $p^\infty < 1$, то естественно положить $\kappa_3 = 0$. Что касается остальных относительных активностей κ_i , то при расчётах они полагались равными a^i , где в случае замедляющего ЭЗ величина параметра a меньше единицы. Его численное значение, найденное при обработке методом наименьших

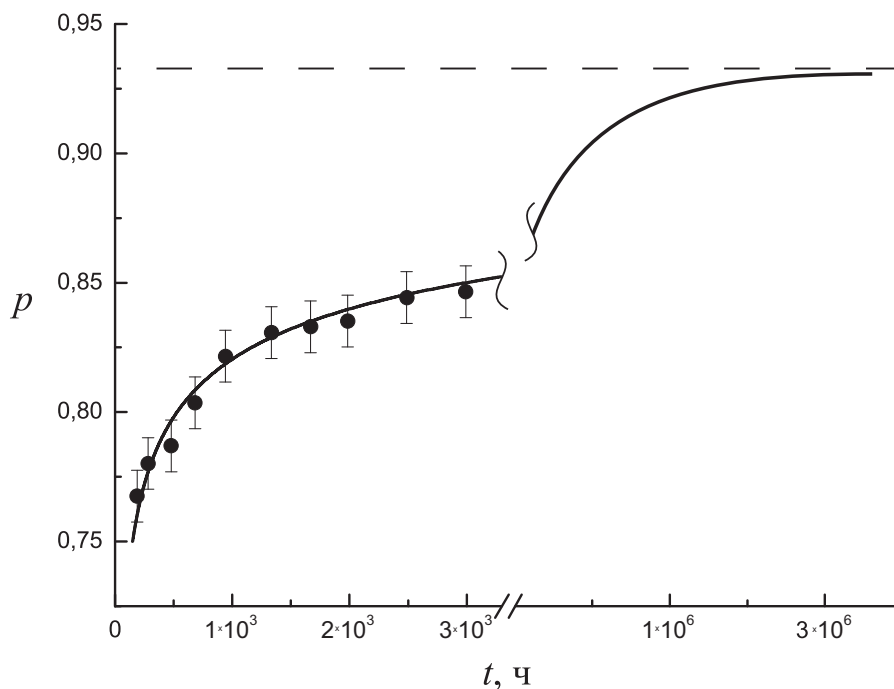


Рис. 3. Сопоставление теоретической зависимости конверсии p функциональных групп А от времени полимеризации t , при значении кинетического параметра $a = 0.46$ (сплошная кривая) с экспериментальными данными.

квадратов экспериментальных данных, приведённых на Рис. 3, равно 0.46. Значение второго кинетического параметра $k_{00} = 6.4 \cdot 10^{-4} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{ч})$, позволяющее определить величины констант элементарных реакций k_{ij} , не используется, в отличие от a , ни в нахождении величин p^* и p^∞ , ни в расчёте статистических характеристик полимерной сетки, приведённых на Рис. 4. Из этого рисунка видно, что зависимость каждой статистической характеристики полимерной сетки от конверсии имеет одинаковый вид при различных значениях функциональности прекурсоров. Последняя, однако, оказывая заметное влияние на значение p^* , практически не влияет на p^∞ . Специфической особенностью золь-гель полимеризации

	f = 4	f = 6	f = 8
p^*	0.86	0.81	0.79
p^∞	0.94	0.93	0.92

алкоксисиланов является достаточно узкий диапазон конверсий, внутри которого происходит гелеобразование. Размер этой области сужается с ростом f . Как видно из Рис. 4в, зависимость циклического ранга \mathcal{R} от конверсии на большей части области гелеобразования описывается прямой линией, наклон которой увеличивается с ростом функциональности

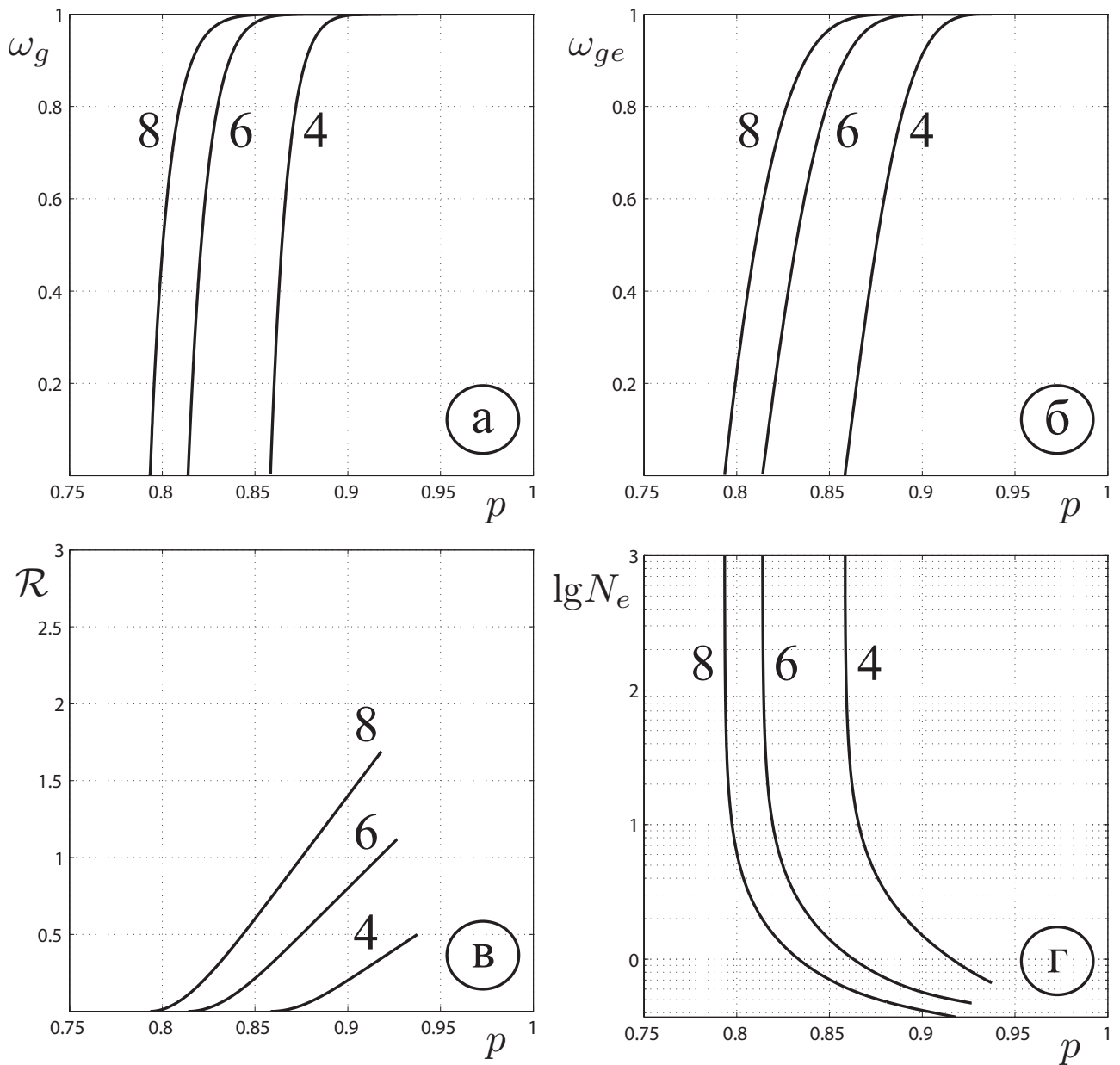


Рис. 4. Зависимости от конверсии p весовой доли геля (а), весовой доли эластически эффективного материала (б), циклического графа молекулярного графа сетки геля (в) и десятичного логарфма средней длины эластически активных цепей (г), рассчитанные в рамках простейшего варианта общей модели ЭЗ, описанного в тексте. Цифры у кривых означают функциональность прекурсора f .

прекурсора f . Что касается средней длины эластически активной цепи N_e , то она, согласно Рис. 4г, очень резко меняется в окрестности гел-точки таким образом, что изменение конверсии на 1% может привести к изменению N_e на порядок и больше.

В четвёртой главе приводится обзор литературы по теории слабой сегрегации, а также обзор по диаграммной технике, позволяющей находить вершинные функции любого порядка для произвольных линейных и гребнеобразных сополимеров с любым числом типов мономерных звеньев.

В диссертации рассматриваются два типа сополимеров, чьи макромолекулы имеют архитектуру, изображённую на Рис. 5.

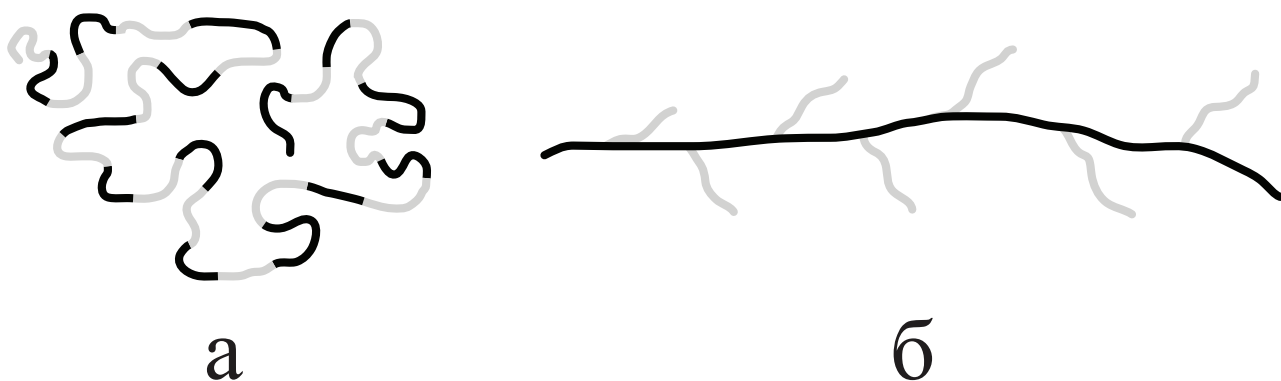


Рис. 5. Схематическое изображение макромолекул мультиметного сополимера (а) и мультиметного сополимера (б).

Полимерные материалы, в состав макромолекул которых входят длинные последовательности однотипных звеньев, обладают рядом уникальных эксплуатационных свойств. Важнейшим из них является способность образовывать в расплавах и растворах таких блок сополимеров равновесные мезофазы, в которых плотность мономерных звеньев периодически изменяется в пространстве. Эти термодинамически устойчивые мезофазы могут состоять из ламелл, цилиндрических или сферических микродоменов (Рис. 6). Благодаря тому, что их размеры лежат в нанометровом диапазоне, открываются широкие возможности создания на основе блок и графт сополимеров материалов нового поколения с перспективой использования их в нанотехнологии.

При разработке таких материалов важное значение приобретает проблема предсказания фазового поведения сополимеров, для решения которой может быть успешно использована термодинамическая теория слабой сегрегации (ТСС). В её основе лежит выражение для разложения свободной энергии Ландау $\mathcal{F}[\psi]$ в ряд по степеням параметра

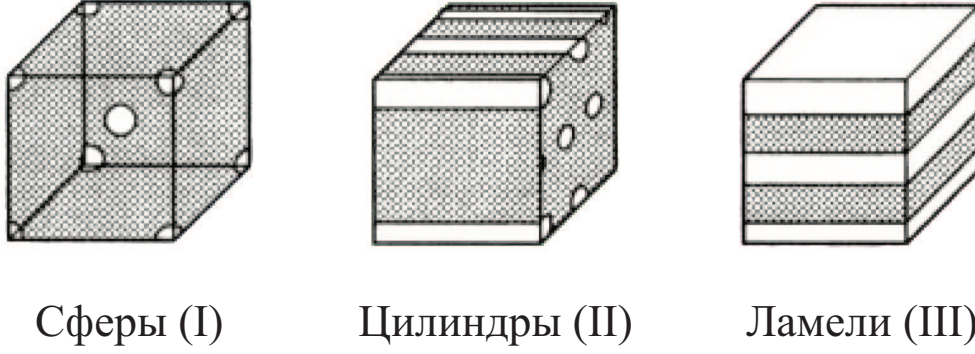


Рис. 6. Возможные морфологии в расплавах блок и графт сополимеров.

порядка $\psi(\mathbf{r})$, пропорционального отклонению $\Delta\rho_\alpha(\mathbf{r})$ локальной плотности $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ звеньев какого-либо из типов α в точке \mathbf{r} от его среднего значения $\bar{\rho}_\alpha$. Минимизация этого функционала, записанного в импульсном представлении, позволяет определить, какая из возможных пространственно-периодических мезофаз является термодинамически устойчивой при заданной температуре и структуре макромолекул.

Теория слабой сегрегации полидисперсных полимеров качественно отличается от теории монодисперсных образцов появлением в разложении свободной энергии Ландау $\mathcal{F}[\psi]$ так называемых “нелокальных” вкладов. Они играют особую роль в термодинамике гетерополимерных жидкостей, поскольку отвечающие этим вкладам вершинные функции расходятся на нулевом волновом векторе \mathbf{q} . Аргументами любой из этих функций являются безразмерные переменные $y_i = R_G^2 q_i^2$, где $R_G^2 = l_b a^2 / 6$ – средний квадрат радиуса инерции фрагмента макромолекулы, состоящего из l_b мономерных звеньев с размером a . Величина l_b представляет собой сумму средних длин блоков разных типов. Если интересоваться лишь мезофазами с периодами значительно большими R_G , то достаточно рассматривать выражения для вершинных функций только в длинноволновом пределе $y_i \rightarrow 0$. Разлагая эти функции по степеням переменных $y_i \ll 1$ и оставляя основные члены, можно получить следующее выражение для свободной энергии Ландау $\mathcal{F}_L[\tilde{\psi}]$ на одно мономерное звено

$$\begin{aligned}
l_b \mathcal{F}[\tilde{\psi}] \equiv l_b \frac{\mathcal{F}_L[\tilde{\psi}]}{T} = & \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{q}} (K_{2d}^{loc} + K_{2s}^{loc} y) \tilde{\psi}(\mathbf{q}) \tilde{\psi}(-\mathbf{q}) - \\
& - \frac{K_{3d}^{loc}}{3!} \sum_{\{\mathbf{q}_i\}} \delta_K \left(\sum_{i=1}^3 \mathbf{q}_i \right) \prod_{i=1}^3 \tilde{\psi}(\mathbf{q}_i) + \frac{K_{4d}^{loc}}{4!} \sum_{\{\mathbf{q}_i\}} \delta_K \left(\sum_{i=1}^4 \mathbf{q}_i \right) \prod_{i=1}^4 \tilde{\psi}(\mathbf{q}_i) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4!} \sum_{\{\mathbf{q}_i\}} \delta_K(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \delta_K(\mathbf{q}_3 + \mathbf{q}_4) \left(\frac{K_{4d}^{nl}}{y_1 + y_3} + K_{4s}^{nl} \right) \prod_{i=1}^4 \tilde{\psi}(\mathbf{q}_i) + \\
& + \frac{K_{6d}^{nl}}{6!} \sum_{\{\mathbf{q}_i\}} \frac{\delta_K(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3) \delta_K(\mathbf{q}_4 + \mathbf{q}_5 + \mathbf{q}_6)}{(y_1 + y_4)(y_3 + y_6)} \prod_{i=1}^6 \tilde{\psi}(\mathbf{q}_i),
\end{aligned}$$

где T – абсолютная температура в энергетических единицах. Верхний индекс стоит для того, чтобы отличать локальные вершины от нелокальных. Назначение нижнего индекса (d или s) состоит в том, чтобы указать, является ли соответствующий член доминантным или субдоминантным в асимптотическом разложении вершинной функции соответствующего порядка. Среди всех вершин только одна $K_{2d}^{loc} = 2l_b(\chi_{sp} - \chi)$, пропорциональная отклонению параметра Флори χ от его спиноподального значения χ_{sp} , зависит от температуры. Экспериментально для многих полимерных систем установлено, что величина χ возрастает с понижением температуры. Все остальные вершины и величина $l_b\chi_{sp}$ определяются исключительно параметрами химической структуры блок или графт сополимера, которыми в рассматриваемом нами случае будут его состав X и параметры химической структуры макромолекул.

Стандартная процедура, используемая обычно в ТСС, состоит в разложении Фурье-образа $\tilde{\psi}(\mathbf{q})$ параметра порядка $\psi(\mathbf{r})$ в ряд Фурье, в котором вблизи линии фазового перехода оставляют лишь первые гармоники. Так, для ламеллярной, гексагональной и объёмно-центрированной кубической мезофаз функцию $\tilde{\psi}(\mathbf{q})$ можно представить в виде суперпозиции $2n$ плоских волн, где n равно, соответственно, 1, 3 и 6. Эти обозначения мезофаз эквивалентны обозначениям III, II, I на Рис. 6.

$$\tilde{\psi}(\mathbf{q}) = \frac{A_n}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^n \left[\delta_K(\mathbf{q} - \mathbf{q}_j^{(n)}) + \delta_K(\mathbf{q} + \mathbf{q}_j^{(n)}) \right] \quad \left| \mathbf{q}_j^{(n)} \right| = q^{(n)}$$

В результате подстановки этого выражения в функционал $\mathcal{F}[\tilde{\psi}]$, получается функция $F_n(A_n, q^{(n)})$ амплитудного разложения свободной энергии Ландау для мезофазы n -го типа. Эта функция имеет вид

$$l_b F_n = (K_{2d}^{loc} + K_{2s}^{loc} y_n) A_n^2 - \frac{K_{3d}^{loc} \alpha_n}{6} A_n^3 + \frac{K_{4d}^{loc} \beta_n}{24} A_n^4 + \frac{K_{4d}^{nl} A_n^4}{12 y_n} + \frac{K_{4s}^{nl}}{6} A_n^4 + \frac{K_{6d}^{nl} \alpha_n^2 A_n^6}{2880 y_n^2},$$

где коэффициенты α_n и β_n зависят только от симметрии мезофаз. В рамках ТСС рассматриваются только мезофазы с малым максимальным отклонением плотности мономерных звеньев от их среднего значения и с периодом, значительно превышающим характерный радиус гирации R_G

блока, т.е. мезофазы для которых $A_n \ll 1$ и $y_n \ll 1$. При анализе фазового поведения системы в диссертации рассмотрение ограничивается тремя мезофазами с ламелярной ($n = 1, \alpha_1 = 0, \beta_1 = 6$), гексагональной ($n = 3, \alpha_3 = 4/\sqrt{3}, \beta_3 = 10$) и объёмно-центрированной кубической ($n = 6, \alpha_6 = 8/\sqrt{6}, \beta_6 = 15$) морфологиями (см. Рис. 6). Свободная энергия двухфазного состояния

$$\begin{aligned} F_{mn} \left(A_m, A_n, q^{(m)}, q^{(n)}, \phi_m \right) &= \phi_m F_m + \phi_n F_n + \phi_n \phi_m \Delta F_{nm}, \\ l_b \Delta F_{nm} &= \frac{K_{4d}^{nl}}{6} \left(\frac{2A_n^2 A_m^2}{y_n + y_m} - \frac{A_n^4}{2y_n} - \frac{A_m^4}{2y_m} \right) - \frac{K_{4s}^{nl}}{6} (A_n^2 - A_m^2)^2 + \\ &+ \frac{K_{4s}^{nl}}{360} \left[\frac{\alpha_n \alpha_m A_n^3 A_m^3}{(y_n + y_m)^2} - \frac{\alpha_n^2 A_n^6}{8 y_n^2} - \frac{\alpha_m^2 A_m^6}{8 y_m^2} \right], \quad \phi_m + \phi_n = 1 \end{aligned}$$

зависит от пяти переменных. Абсолютный минимум этой функции по указанным переменным соответствует термодинамически равновесному фазовому состоянию, в то время как остальные локальные минимумы отвечают метастабильным состояниям. Минимум свободной энергии F_{nm} может достигаться как при $\phi_n = 1$, так и при $\phi_n < 1$, что отвечает, соответственно, однофазному и двухфазному состояниям.

В пятой главе приведены оригинальные результаты, полученные в диссертации по теоретическому прогнозированию фазового поведения расплавов мультиблок и мультиграфт сополимеров.

В выражение для свободной энергии Ландау входят коэффициенты, носящие название вершин, которые определяются химической структурой рассматриваемого полимерного образца. Полный набор этих коэффициентов в литературе приведён только для бинарных мультиблок сополимеров, с экспоненциальными распределениями $f_1^b(l_1)$ и $f_2^b(l_2)$ блоков по длинам l_1 и l_2 . В диссертации приведены выражения вершин через параметры химической структуры для некоторых других сополимеров. Среди них мультиблок сополимеры, у которых каждая из функций $f_1^b(l_1)$ и $f_2^b(l_2)$ описывается Γ -распределением. Последнее широко используется в теории макромолекулярных реакций, где оно носит название “распределение Шульца-Зимма”. Оно задаётся двумя параметрами. Первый из них \bar{l} равен среднему числу звеньев в блоке, а второй \mathcal{K} характеризует ширину распределения $f^b(l)$. В частных случаях $\mathcal{K} = 1$ и $\mathcal{K} = 2$ вышеуказанное распределение сводится, соответственно, к монодисперсному и экспоненциальному. Выведены аналитические формулы для коэффициентов разложения свободной энергии расплава мультиблок сополимера, которые, помимо его состава X , зависят

также от коэффициентов полидисперсности \mathcal{K}_1 и \mathcal{K}_2 распределений по длинам блоков обоих типов. Использование этих выражений позволяет построить фазовую диаграмму, а также найти температурную зависимость характеристик равновесных мезофаз. Некоторые примеры найденных таким образом фазовых диаграмм приведены на Рис. 7. Сопоставление диаграмм (а) и (б) на этом рисунке демонстрирует, что в симметричных системах, где $\mathcal{K}_1 = \mathcal{K}_2 = \mathcal{K}$, увеличение полидисперсности блоков, не меняя качественного вида фазовой диаграммы, приводит к понижению критического значения χ^* , а следовательно к повышению температуры T^* в критической точке. Значение состава X^* в этой точке в любой симметричной системе равно $1/2$. В несимметричных системах, где $\mathcal{K}_1 \neq \mathcal{K}_2$, не только ордината критической точки на фазовой диаграмме, но и её абсцисса будет зависеть от коэффициентов полидисперсности \mathcal{K}_1 и \mathcal{K}_2 (Рис. 7в). Важно отметить, что существуют такие мультиблок сополимеры, на фазовых диаграммах расплавов которых отсутствует критическая точка. Пример такой диаграммы приведён на Рис. 7г.

Для того, чтобы исчерпывающе теоретически описать термодинамическое поведение конкретной системы, следует найти температурные зависимости параметров мезофаз как в однофазных, так и в многофазных областях фазовой диаграммы. В диссертации была разработана компьютерная программа, позволяющая находить такие зависимости. На Рис. 8 приведён пример использования этой программы.

Следует отметить, что приведённое выше выражение для функционала свободной энергии Ландау отличается от традиционно используемого в статистической термодинамике блок-сополимеров наличием двух последних слагаемых. Они были впервые введены в работе (S. Kuchanov, S. Panyukov, J.Phys. Condensed Matter, v.18, L.43, 2006), где было показано, что учёт этих слагаемых приводит к заметному изменению вида фазовых диаграмм расплава бинарного мультиблок сополимера с экспоненциальным распределением блоков по длинам. В диссертации показано, что аналогичный вывод остаётся справедливым и для некоторых других сополимеров с иной химической структурой. В частности, учёт упомянутых выше членов приводит к расширению в несколько раз области сосуществования ламелярной и гексагональной мезофаз. Что касается их характеристик, то такой учёт приводит не только к количественным, но и к качественным отличиям. Так, в отличие от традиционного подхода, при котором $K_{4s}^{nl} = K_{6d}^{nl} = 0$, в областях сосуществования мезофаз их амплитуды возрастают с уменьшением температуры (Рис. 8а). Кроме того,

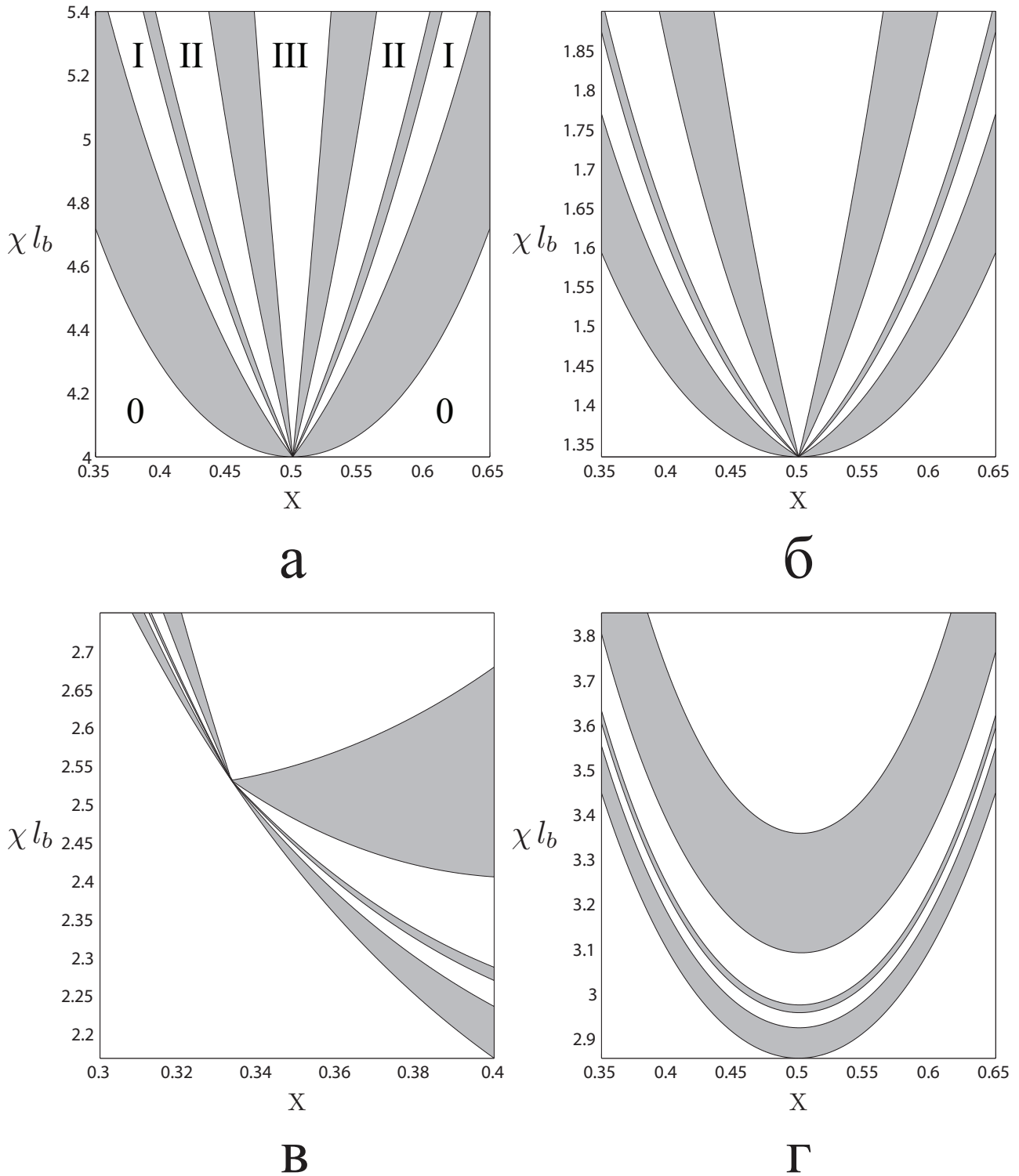


Рис. 7. Фазовые диаграммы расплава бинарного мультиблок сополимера, блоки которого характеризуются распределением Шульца-Зимма с параметрами $\mathcal{K}_1 = 2$, $\mathcal{K}_2 = 2$ (а); $\mathcal{K}_1 = 4$, $\mathcal{K}_2 = 4$ (б); $\mathcal{K}_1 = 2$, $\mathcal{K}_2 = 4$ (в); $\mathcal{K}_1 = 2.2$, $\mathcal{K}_2 = 2.6$ (г). Римскими цифрами обозначены области термодинамической устойчивости объёмно-центрированной кубической (I), гексагональной (II) и ламеллярной (III) морфологии. Нулём отмечена неупорядоченная мезофаза. Серым цветом закрашены области сосуществования двух мезофаз. По оси абсцисс откладывается мольная доля X звеньев первого типа.

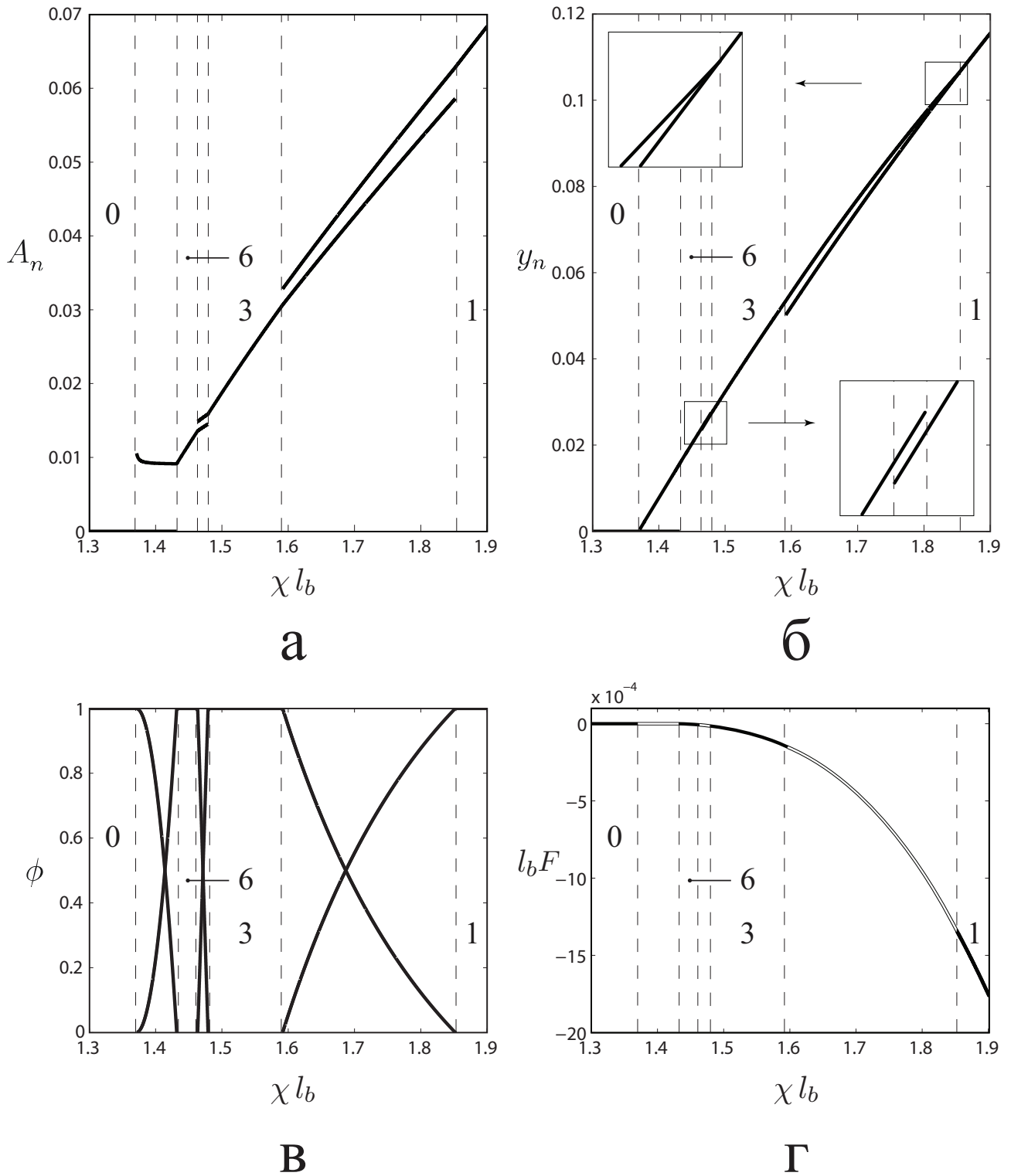


Рис. 8. Зависимость от параметра Флори (т.е. от температуры) амплитуды A_n (а) и безразмерного квадрата волнового вектора y_n (б) для ламеллярной ($n = 1$), гексагональной ($n = 3$) и объёмно-центрированной кубической ($n = 6$) мезофаз, а также их объёмных долей ϕ (в) внутри двухфазных областей и свободной энергии $l_b F$ (г) для расплава мультиблок сополимера, чья фазовая диаграмма изображена на Рис. 7б, при значении доли прореагировавших звеньев первого типа $X = 0.44$.

как это видно на Рис. 8б, периоды сосуществующих мезофаз различаются, в то время как при традиционном подходе они одинаковые. Согласно этому рисунку, температурные изменения таких периодов могут качественно отличаться. Так, в области сосуществования ламелярной и гексагональной мезофаз разница в значениях этих периодов с понижением температуры уменьшается и исчезает на границе ламелярной мезофазы. Однако, во всей области сосуществования гексагональной и объёмно-центрированной кубической мезофаз их периоды различаются.

При теоретическом изучении влияния полидисперсности мультиблок сополимеров на их фазовое поведение в диссертации в качестве функции $f_1^b(l_1)$ и $f_2^b(l_2)$, помимо Г-распределения, были рассмотрены и другие распределения блоков по длинам. В частности, был проведён теоретический анализ фазового поведения расплавов мультиблок сополимеров, когда функция $f_1^b(l_1)$ представляет собой сумму двух распределений, которыми могут быть монодисперсное и экспоненциальное. Что касается функции $f_2^b(l_2)$, то она описывается одним из этих распределений. Расчёт многих систем такого рода не обнаружил фазовых диаграмм, вид которых качественно отличается от тех, которые приведены на Рис. 7, хотя количественные отличия в значениях температур фазовых переходов между мезофазами могут быть достаточно существенными.

В заключительной части главы осуществлён теоретический анализ фазового поведения расплавов полидисперсных мультиграфт сополимеров в рамках теории слабой сегрегации. В длинноволновом приближении выражение для функционала свободной энергии, приведённое выше, сохраняет свой вид и в случае привитых сополимеров. Поэтому для прогнозирования фазового поведения их расплавов можно воспользоваться той же самой компьютерной программой, которая использовалась для аналогичной цели при рассмотрении мультиблок сополимеров. В предположении случайного характера прививки боковых цепей ($\mathcal{K}_1 = 2$), в диссертации были выведены выражения, описывающие зависимость коэффициентов разложения свободной энергии от состава X мультиграфт сополимера и коэффициента полидисперсности \mathcal{K}_2 распределения $f_2^b(l_2)$ привитых цепей по их длине l_2 . Сравнение Рис. 9 с Рис. 7 показывает, что при одних и тех же значениях коэффициентов полидисперсности изменение архитектуры макромолекул, не оказывая влияния на последовательность мезофаз, при фазовых переходах приводит к очень существенному сужению гомофазных областей.

В семи Приложениях содержатся математические детали вывода

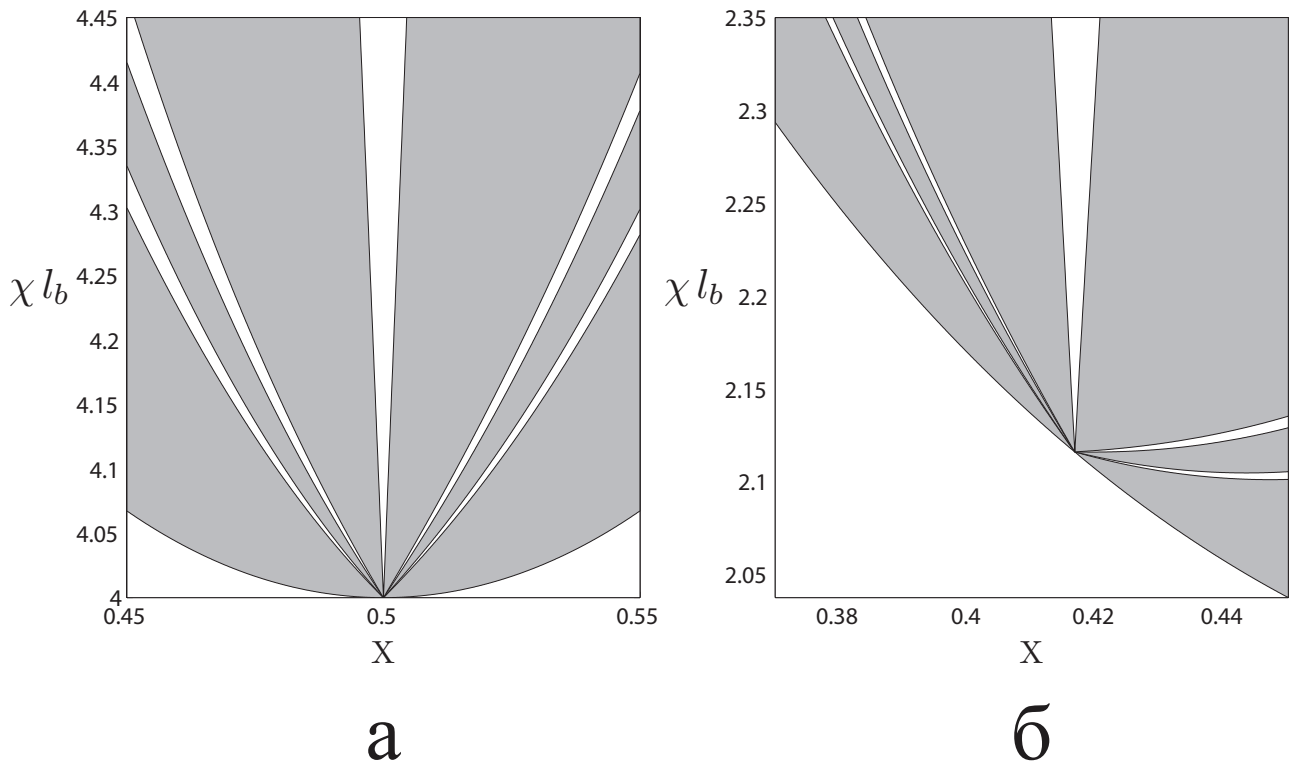


Рис. 9. Фазовые диаграммы расплава мультиграфт сополимера, построенные при значениях $\mathcal{K}_1 = 2$, $\mathcal{K}_2 = 2$ (а); $\mathcal{K}_1 = 2$, $\mathcal{K}_2 = 4$ (б). Порядок следования мезофаз на диаграммах такой же, как на Рис. 7. По оси абсцисс откладывается мольная доля X звеньев первого типа.

некоторых важных утверждений, используемых в диссертации, а также описание компьютерной программы для расчёта фазовых диаграмм и характеристик мезофаз.

Основные результаты и выводы диссертации

1. Развита теория разветвлённой неслучайной поликонденсации, впервые учитывающая конфигурацию исходного мономера. Исходя из теоретического анализа, сделано заключение о необходимости учёта конфигурационных эффектов при рассмотрении поликонденсационных процессов.
2. Развита теория применена для прогнозирования важнейших свойств полимерной сетки, формируемой на стадии гелеобразования в ходе золь-гель полимеризации алкоксисилана.
3. Выведены формулы для коэффициентов разложения свободной энергии Ландау расплавов полидисперсных бинарных мультиблок и мультиграфт сополимеров, а также разработана компьютерная программа минимизации этой свободной энергии.

4. Использование этой программы и выведенных в диссертации формул позволило провести теоретический анализ влияния полидисперсности и архитектуры указанных сополимеров на фазовое поведение их расплавов. Результаты такого анализа позволили сделать вывод о том, что химическая структура этих сополимеров, не меняя последовательность фазовых переходов, может заметно влиять на значения температур этих переходов.

Список публикаций по теме диссертации

1. S.I. Kuchanov, K.V. Tarasevich and T.V. Zharnikov, *Configurational Effects in Statistical Theory of Branched Non-random Polycondensation*, J. Stat. Phys., 2006, vol. 122(5), pp. 875-908.
2. С.И. Кучанов, К.В. Тарасевич, *Теоретическое рассмотрение фазового поведения полидисперсных блок сополимеров*, Вестник Московского университета, Серия 3. Физика. Астрономия., 2007, №5, с. 46-48.
3. K.V. Tarasevich, S.I. Kuchanov, *The Theory of Nonrandom Polycondensation for the Description of Sol-Gel Polymerization of Alkoxisilanes*, J. Polym. Sci. B, 2007, vol. 45, pp. 3093-3116.
4. К.В. Тарасевич, *Учет конфигурационных эффектов в теории неидеальной разветвлённой поликонденсации*, VIII Конференция студентов и аспирантов, г. Солнечногорск, 16-17 сентября, 2004. Тезисы докладов, с. 71.
5. К.В. Тарасевич, С.И. Кучанов, *Учет конфигурационных эффектов в теории гелеобразования*, Ломоносовские чтения, г. Москва, 18-28 апреля, 2005. Тезисы докладов, с. 55.
6. K. Tarasevich, S. Kuchanov, *Configurational Effects in Statistical Theory of Branched Non-random Polycondensation*, European Polymer Congress, Moscow, June 27 - July 1, 2005. Book of Abstracts, p. 212.
7. Тарасевич К.В., Кучанов С.И., *Теоретический анализ фазового поведения расплавов бинарного марковского сополимера*, Малый полимерный конгресс, г. Москва, 29 ноября - 1 декабря, 2005. Тезисы докладов, с. 127.
8. Тарасевич К.В., *Одна нелинейная задача в теории образования полимерных сеток*, Математика. Компьютер. Образование., г. Дубна, 23-28 января, 2006. Тезисы докладов, с. 233.

Заказ № 76/08/08 Подписано в печать 10.09.2008 Тираж 130 экз. Усл. п.л. 1,5



ООО “Цифровичок”, тел. (495) 797-75-76; (495) 778-22-20
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru