

УДК 678.55 (075.8)

ПРИЛОЖЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ МЕЗОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ К ОПИСАНИЮ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

© 2024 г. С. Е. Закиев^{a,*}, С. А. Курочкин^{a,b}, Е. С. Сорин^a, Е. О. Перепелицина^a, Ю. П. Квурт^a,
Г. И. Джардималиева^{a,c}

^aФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

^bМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

^cМосковский авиационный институт, Москва, Россия

*e-mail: serzh_zakiev@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 09.07.2024 г.

Принята к публикации 11.07.2024 г.

В работе представлено конструктивное обобщение идеи С.Я. Френкеля о модельном определении молекулярно-массового распределения полимера и собственно процесса его получения при помощи двух величин — обобщенных способностей роста и обрыва цепей. Предложено соответствующее уравнение, и рассмотрен сравнительный анализ с экспериментальными результатами.

Ключевые слова: неравновесная мезоскопическая термодинамика, молекулярно-массовое распределение

DOI: 10.31857/S0040357124040104 EDN: AVPWTК

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярно-массовое распределение (ММР), как отмечалось в классической монографии [1], с одной стороны, входит в число важнейших характеристик полимера, напрямую связанных с его свойствами, а с другой — является не менее важной характеристикой самого процесса получения полимера (полимеризации). Несомненным его достоинством является возможность непосредственного экспериментального определения. Поэтому ММР всегда было в центре внимания исследователей.

В середине прошлого века методы для оценки ММР, предложенные в [1], были применены к большей части из тогда рассматриваемых полимеров. Базу этих методов составили химико-кинетические гипотезы П. Флори и концепция, предложенная С.Я. Френкелем, — статистическое построение ММР, опираясь только на обобщенные константы роста и обрыва цепей. Указанная концепция по своим потенциальным возможностям значительно опередила свое время, однако на тот момент она целиком опиралась на гипотетические принципы П. Флори [2], которые впоследствии стали заменяться на их более сложные модификации ввиду интенсивного

изучения полимеров [3–4], уже не сочетающиеся с методиками из [1].

Хотя работа [1] иногда продолжает цитироваться и поныне, предложенная в ней методология имеет довольно ограниченное применение. В настоящее время сложилась практика теоретической оценки ММР, опираясь на кинетические константы процесса полимеризации [5] и на результаты имитационного (симуляционного) моделирования, однако такой опосредованный подход к его нахождению ведет к недооценке гносеологических возможностей этой характеристики. Непосредственная ее теоретическая оценка на основе феноменологических рассуждений исключительно полезна, поскольку, как упоминалось выше, ММР экспериментально определяемо.

В конце XX в., опираясь на теорию неравновесной термодинамики [6], введение внутренних параметров [7], статистико-физический постулат Гиббса об энтропии [8] и введение обобщенного химического потенциала, была построена общая термодинамическая концепция, получившая название “неравновесная мезоскопическая термодинамика” (НМТ) [9]. Как оказалось, идея использования для процесса полимеризации

всего двух обобщенных констант роста и обрыва цепей [1] удивительно легко и естественно вписывается в НМТ.

Целью данной работы как раз и являлась разработка подхода, позволяющего как находить ММР по известным обобщенным константам роста и обрыва, так и по известному ММР определять их значения. Для этих задач было выбрано ММР образца сополимера акриламида и акриловой кислоты с добавлением акрилового металлокомплекса фенилтерпиридина, схожего с полимерами, описанными в работе [10]. Подобные полимерные системы, обладающие самоорганизующимися свойствами, часто оказываются сверхсшитыми. Это затрудняет определение их молекулярно-массового распределения, которое также может влиять на эффективность восстановления, благодаря чему моделирование ММР по известным k_p и k_t является интересным и перспективным решением данной проблемы.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Под молекулярно-массовым распределением (или иначе – распределением макромолекул по молекулярной массе) обычно понимается дискретная функция весовой доли $w(M_j) = w_j$, заданная для некоторых масс $M_1 < M_2 < \dots < M_{N_{\max}}$ в образовавшемся полимере:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_{j=1}^{N_{\max}} N_j M_j}, \quad 1 \leq i \leq N_{\max}, \quad (1)$$

где N_j – число молекул массы M_j . Тем самым формально w задана на наборе точек $\{M_j\}$ ($1 \leq j \leq N_{\max}$) из отрезка $[M_1, M_{N_{\max}}]$, причем, как правило, величина M_1 бывает порядка нескольких десятков единиц измерения, в то время как величина $M_{N_{\max}}$ имеет порядок 10^5 и более. Такая большая разность $M_{N_{\max}} - M_1$ очень неудобна для проведения численных расчетов и требует нормировки отрезка. Однако этому вопросу не уделено внимание в НМТ [9], где этот вопрос, видимо, отнесен к разряду чисто технических. Немаловажно и то обстоятельство, что НМТ развивалась в тесном взаимодействии с исследованиями по нуклеации (образованию и росту зародышей, например при фазовых превращениях), где фактически интересен не весь отрезок $[M_1, M_{N_{\max}}]$, а лишь его подотрезок $[M_1, M_*]$, где M_* – величина чуть большая так называемой критической молекулярной массы зародыша (порядка $10^2 \sim 10^3$), и значения $M_{N_{\max}}$ часто даже не интересуются [11].

Для проводимых далее рассуждений вопрос о нормировке $[M_1, M_{N_{\max}}]$ принципиален. В каче-

стве единицы масштаба выбирается *средневесовая молекулярная масса* полимера $M_w \in [M_1, M_{N_{\max}}]$, которая, будучи разделенной на массу мономерного звена M_0 , превращается в *средневесовую степень полимеризации полимера*. Определив эту величину с помощью дискретного ММР – функции w :

$$M_w = \sum_{j=1}^{N_{\max}} M_j w_j, \quad (2)$$

можно перейти к переменной, которую в соответствии с НМТ можно называть *внутренним параметром*:

$$\gamma_i = \frac{M_i}{M_w}, \quad 1 \leq i \leq N_{\max}. \quad (3)$$

Как легко видеть, дискретная функция ММР естественным образом переносится на нормированный отрезок $[\gamma_1, \gamma_{N_{\max}}]$:

$$\begin{aligned} w'(\gamma_i) &= \rho'_i = \frac{N_i \gamma_i}{\sum_{j=1}^{N_{\max}} N_j \gamma_j} = \frac{N_i M_i}{\sum_{j=1}^{N_{\max}} N_j M_j} = \\ &= w_i = w(M_i), \quad 1 \leq i \leq N_{\max}, \end{aligned} \quad (4)$$

где выделяется особая точка $\gamma_w = 1$ ($\gamma_1 < 1 < \gamma_{N_{\max}}$), являясь нормированной средневесовой молекулярной массой. Теперь дискретную функцию w' , определенную на точках $\{\gamma_j\}$ ($1 \leq j \leq N_{\max}$), можно доопределить значением $\rho(0) = \rho_0 = 0$ и продолжить по непрерывности до функции ρ' , определенной во всех точках отрезка $[0, \gamma_{N_{\max}}]$, которую после нормировки удобно обозначить ρ :

$$\begin{aligned} \rho(\gamma) &= \frac{\rho'(\gamma)}{\int_0^{\gamma_{N_{\max}}} \rho'(\gamma) d\gamma}, \quad 0 \leq \gamma \leq \gamma_{N_{\max}}, \\ \int_0^{\gamma_{N_{\max}}} \rho(\gamma) d\gamma &= 1. \end{aligned} \quad (5)$$

Проведенный процесс можно назвать *норм-преобразованием* ММР – дискретной функции w , заданной на некотором наборе точек из отрезка $[M_1, M_{N_{\max}}]$, в непрерывную функцию ρ , определенную во всех точках отрезка $[0, \gamma_{N_{\max}}]$ и удовлетворяющую условию (вероятностной) нормировки (правое равенство в (5)). Здесь следует отметить, что традиционно ММР продолжают на весь отрезок $[M_1, M_{N_{\max}}]$ без всякой последующей нормировки.

Нелинейная мезоскопическая термодинамика (НМТ), обзорно представленная в [9], обобщает подход неравновесной термодинамики [6] на мезоуровень. Переход от макромасшта-

бов к качественно меньшим по времени и пространству мезомасштабам приводит к увеличению степеней свободы. Так, образование одной макромолекулы полимера определенной молекулярной массы — событие мезоуровня, неразличимое в макромасштабах. Более того, оно изначально должно быть неразличимо при химико-кинетическом моделировании полимеризации, так как в противном случае сама модель должна иметь огромное число уравнений и тем самым полностью потерять конструктивность ввиду необходимости изначального знания такого же количества кинетических констант. Собственно, поэтому, начиная с П. Флори, при моделировании химической кинетики был выбран путь отождествления между собой больших групп кинетических констант [3]. Этот способ безусловно продемонстрировал большую продуктивность, но по своей внутренней конструкции не лучшим образом подходит для сколько-нибудь простого и феноменологически прозрачного определения ММР, так как указанное отождествление ведет к упрощению оценок усредненных величин (например, средневесовой молекулярной массы полимера) и к потере деталей геометрии ММР на всем отрезке $[M_1, M_{N_{\max}}]$, определяемых как раз неравенством соответствующих кинетических констант.

Переход на мезоуровень с вышеописанным введением внутреннего (мезо) параметра $\gamma \in [0, \gamma_{N_{\max}}]$ переводит вопрос о молекулярной массе образующихся макромолекул в разряд центральных. После этого можно сразу воспользоваться одним из базовых уравнений НМТ. Однако прежде уместно коснуться двух вопросов — терминологии и уже разработанного в НМТ подхода к описанию активированных процессов, куда бесспорно относится кинетическое описание химических реакций.

Авторы настоящей работы считают неправомерным называть главное уравнение НМТ уравнением Фоккера—Планка, как это делается в [9] (мезопараметр в общем случае никак не связан с пространственной переменной). И так как в НМТ это уравнение “обросло” своей собственной спецификой, то представляется, что лучше его называть, скажем, *базовым уравнением НМТ*.

К числу хорошо разработанных приложений НМТ относится раздел, посвященный “активированным процессам”. Здесь за внутренний параметр выбрана известная в химической термодинамике глубина превращения, или иначе — *координата реакции*, что позволяет элегантно встроить теорию активированного комплекса в кинетическое описание химического превраще-

ния в виде интерпретационной картины диффузии инициированной системы сквозь энергетический барьер вдоль координаты реакции из начального в конечное состояние. Такой подход позволяет глубже понять природу кинетических констант реакции и, в частности, очень лаконично вывести закон действующих масс [11, 12]. Выбор в качестве внутреннего параметра нормированной молекулярной массы $\gamma \in [0, \gamma_{N_{\max}}]$, предлагаемый в настоящей работе, приводит к принципиально иной картине полимеризации, которая ранее нигде не рассматривалась. Это лишний раз демонстрирует специфику самой термодинамики, где сам выбор круга рассматриваемых параметров задает формальное описание состояния (или его изменения на пути к равновесию) термодинамической системы.

Итак, рассмотрим феноменологию процесса радикальной полимеризации винилиденовых мономеров, не заостряя внимание на способе поступления в систему первичных радикалов, инициирующих полимеризацию. Система состоит из молекул полимера (уже химически не активных), молекул мономера (еще химически не активных) и радикалов (всех возможных длин). При этом число первичных радикалов каким-то образом постоянно пополняется. Рост одного радикала очень скоротечен. Описание этого роста легко привязывается к отрезку $[0, \gamma_{N_{\max}}]$. Пронаблюдаем за ростом и гибелью одного такого радикала. Так как величина $1/M_w$ мала и близко расположена к нулю, то рост радикала можно интерпретировать как движение точки на отрезке $[0, \gamma_{N_{\max}}]$ в сторону его правого конца — от нуля, где естественно расположить вход в систему новых первичных радикалов, до максимально возможного значения $\gamma_{N_{\max}}$. Равнодействующую всех “сил”, обеспечивающих это “движение”, можно охарактеризовать *обобщенной способностью роста цепи* $k_p(t, \gamma)$. В противовес ей логично ввести равнодействующую всех “сил торможения”, действующую в противоположную сторону и характеризующуюся *обобщенной способностью обрыва цепи* $(-k_t(t, \gamma))$.

Теперь, пользуясь общей теорией [9], можно выписать базовое уравнение НМТ для рассматриваемой интерпретации:

$$\frac{\partial \rho(t, \gamma)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \gamma} \left\{ D(t, \gamma) \left[\frac{\partial \rho(t, \gamma)}{\partial \gamma} - \left(\frac{k_p(t, \gamma)}{-k_t(t, \gamma)} \right) \rho(t, \gamma) \right] \right\}, \quad (6)$$

где t — время, $\rho(t, \gamma)$ — функция, которая по истечении некоторого времени (формально при $t \rightarrow t_1$ или $t \rightarrow \infty$) превращается в стационарную функцию $\rho(\gamma)$, определенную (5), т.е. в непрерывное

нормированное ММР. Коэффициент “диффузии” D определяет специфику перехода: от $\rho(t, \gamma)$, для которой имеет место:

$$\int_0^{\gamma_{N_{\max}}} \rho(t, \gamma) d\gamma < 1, \quad (7)$$

к ММР $\rho(t, \gamma)$ из (5). Математические исследования уравнения (6) в контексте стохастических задач проводились неоднократно (см., например, [13]). В принципе, с учетом (5) его можно рассматривать и как детерминистскую модель, к которым часто приходят в приложениях НМТ. Однако для этого необходимо указывать соответствующие граничные и начальные условия, не привязывая их к граничным и начальным условиям стохастической задачи.

Заканчивая обсуждение теоретической части, остается заметить, что, безусловно, и способности k_p , k_t и D зависят не только от переменных t и γ , но и от термодинамических параметров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Было решено проиллюстрировать возможности (6) путем его численного решения с помощью программ из пакета MatLab с последующим сравнением с нормированным ММР образца сополимера акриламида и акриловой кислоты с добавлением акрилового металлокомплекса фенилтерпиридина.

Образец полимера был синтезирован методом свободнорадикальной полимеризации водного раствора прекурсора, содержащего определенное количество мономеров акриламида и акриловой кислоты (в соотношении 15:85) и третьего сомономера с лигандом фенилтерпиридина. Полимеризацию проводили в полипропиленовых ампулах с плотно закручивающийся крышкой при температуре 60°C с добавлением персульфата калия ($K_2S_2O_8$) в качестве инициатора. Пленку формировали из водного раствора полимера в специальной открытой стеклянной форме путем сушки на воздухе при комнатной температуре, после чего полимерные образцы растворяли в NMP + LiCl (концентрация 20 ÷ 40 мг/мл) и раствор фильтровали через 0,2 мкм PTFE фильтр Anatop25 (Whatman).

Анализ молекулярно-массового распределения проводили на жидкостном хроматографе Waters, оснащенном дифференциальным рефрактометрическим детектором Waters2414 и спектрофотометрическим детектором на диодной матрице PDA 996 (Waters Corporation, Milford, НЮ, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример и сравнение с экспериментом. Существенным моментом НМТ является то обстоятельство, что при стационарных (т.е. не зависящих от времени) k_p , k_t и D можно выписать решения (6) для широкого набора различных граничных и начальных условий (в нашей интерпретации это и будет ММР) в уже готовом виде:

$$\rho(\gamma) = \rho(\gamma_1) \chi_{\gamma_1}(\gamma) \exp \left\{ - \int_0^{\gamma} [k_p(\gamma) - k_t(\gamma)] d\gamma \right\}, \quad (8)$$

$$0 \leq \gamma \leq \gamma_{N_{\max}},$$

где функция, непрерывно связывающая точку ноль с единицей:

$$\chi_{\gamma_1}(\gamma) \begin{cases} 0, & \gamma = 0 \\ \in (0, 1), & 0 < \gamma < \gamma_1, \\ 1, & \gamma_1 \leq \gamma \end{cases} \quad (9)$$

подчеркивает то обстоятельство, что ρ не продолжается в ноль по непрерывности, а, как это и было отмечено выше, полагается равной нулю. Этот момент может оказаться важным при сравнении $\rho(\gamma)$ с нормированным ММР, полученным из эксперимента (см., например, ниже замечания к выбору граничных условий).

Как следует из (6), решая обратную задачу по известным D и ρ , можно найти не сами обобщенные способности роста и обрыва цепей, а только их разность:

$$\beta(\gamma) = k_p(\gamma) - k_t(\gamma), \quad (10)$$

и тем самым ρ будет достигать максимума (11) в точке, где выполняется (12):

$$\frac{\partial \rho(\gamma_{\max})}{\partial \gamma} = 0, \quad (11)$$

$$\beta(\gamma_{\max}) = 0. \quad (12)$$

Как следует из описания процедуры норм-преобразования, $\gamma_{\max} = 1$. Так как мы рассматриваем ситуацию, когда у ρ имеется только один максимум, то вместо понятных с физико-химической точки зрения k_p и k_t мы можем обойтись абстрактными *условными обобщенными способностями роста и обрыва цепей*, определяемыми как:

$$k_p(\gamma) = \begin{cases} \beta(\gamma), & 0 < \gamma \leq 1 \\ 0, & 1 \leq \gamma \end{cases}, \quad (13)$$

$$k_t(\gamma) = \begin{cases} 0, & 0 < \gamma \leq 1 \\ -\beta(\gamma), & 1 \leq \gamma \end{cases}.$$

Везде ниже под k_p and k_t мы будем подразумевать именно эти условные обобщенные способности.

Отметим, что в формулу (8) как частный случай входит известное распределение П. Флори, широко используемое в [1].

Квазинормальное распределение является обобщением общеизвестного статистического нормального распределения, которое в рассматриваемом контексте будет иметь вид:

$$\rho(\gamma) = C \chi_{\gamma_1}(\gamma) \exp \left\{ -\frac{(\gamma - 1)^2}{2a} \right\}, \quad (14)$$

где $a > 0$ и константа C выбирается исходя из требования выполнения правого равенства в (5). Сравнивая между собой (14) и (8), легко увидеть, что для (14) обобщенные способности будут следующими линейными функциями:

$$k_p(\gamma) = \begin{cases} \frac{1-\gamma}{a}, & 0 < \gamma \leq 1 \\ 0, & 1 \leq \gamma \end{cases}, \quad k_t(\gamma) = \begin{cases} 0, & 0 < \gamma \leq 1 \\ \frac{\gamma-1}{a}, & 1 \leq \gamma \end{cases}. \quad (15)$$

Легко видеть, что способность обрыва цепи для уже упоминавшегося распределения П. Флори содержит в нижней строке определения $k_t(\gamma)$ даже не линейную функцию, как (15), а константу, что негативно сказалось на возможности охвата им реальных ситуаций. Квазинормальное распределение предлагается строить исходя из общего вида его интенсивностей:

$$k_p(\gamma) = \begin{cases} \beta(\gamma), & 0 < \gamma \leq 1 \\ 0, & 1 \leq \gamma \end{cases}, \quad (16)$$

$$k_t(\gamma) = \begin{cases} 0, & 0 < \gamma \leq 1 \\ -\beta(\gamma), & 1 \leq \gamma \end{cases}.$$

где a_p, a_t, b_p, b_t принимают положительные значения.

Применяя к (16) формулу (8), мы получим функцию, график которой изображен на рис. 1.

Сравнение с экспериментальными данными. Для численного анализа был выбран максимально простой и феноменологически прозрачный вариант стационарных обобщенных способностей $k_p = k_p(\gamma)$ и $k_t = k_t(\gamma)$, а “коэффициент диффузии” D брался в виде константы. Следует отметить, что в этом случае D превращается в дополнительный масштаб по времени (вдобавок к выбранному в используемом численном методе) и его без потери общности можно принять равным единице. Как показал проведенный численный анализ, слишком приближенный вид обобщенных способностей, например как (13) с соответствующи-

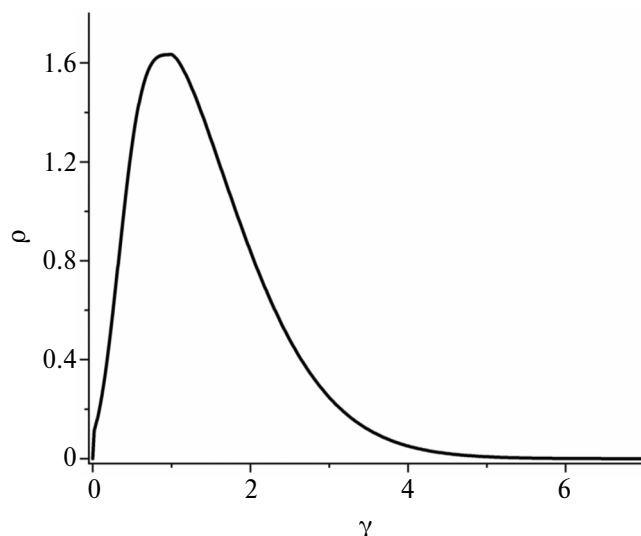


Рис. 1. График квазинормального распределения при значениях констант $\gamma_1 = 0.02$; $\gamma_{Nmax} = 7.0$; $a_1 = 0.3981$; $b_1 = 2.5$; $a_2 = 1.0$; $b_2 = 0.5$.

ми параметрами, приводит к довольно большим расхождениям с заданной $\rho(\gamma)$ (в данном случае экспериментально найденным и норм-преобразованным ММР). Поэтому в силу того, что в рассматриваемой ситуации выполняется (8), обобщенные способности были непосредственно найдены из этого выражения (фактически была решена обратная задача). Их вид представлен на рис. 2 и 3. Как и следовало ожидать, приближенное численное дифференцирование, которое проводилось при решении указанной обратной задачи, привело к небольшим неточностям, которые проявились при численном решении (6) с найденными обобщенными способностями. В силу того, что рассматривалось регулярное поступление в систему первичных радикалов, при решении были выбраны начальное условие:

$$\rho(0, \gamma) = 0, \quad (17)$$

и граничные условия:

$$\rho(t, 0) = 0.1; \quad \rho(t, \gamma_{Nmax}) = 0. \quad (18)$$

Можно пояснить выбор левого граничного условия. Как было отмечено при описании норм-преобразования ММР, величину $\rho'(0)$ мы положили равной нулю. Однако рассматриваемый реальный норм-преобразованный (точечный на рис. 4) график ММР позволяет утверждать, что имеет место

$$\int_0^{\gamma^*} \rho(\gamma) d\gamma \approx 0, \quad \rho(\gamma^*) = 0.1, \quad (19)$$

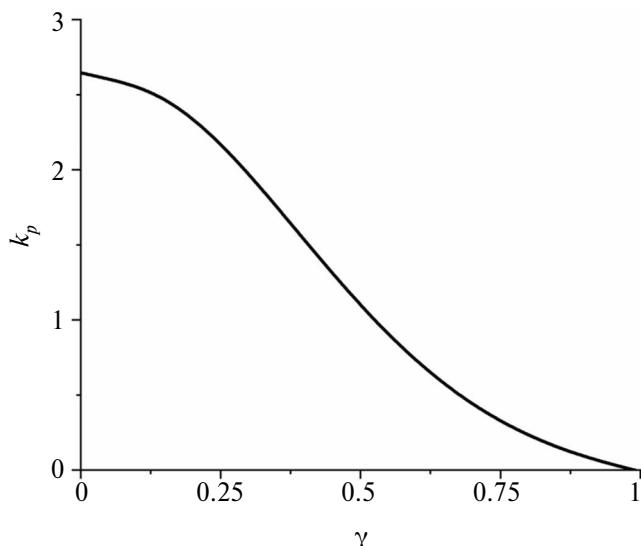


Рис. 2. График обобщенной способности роста цепей.

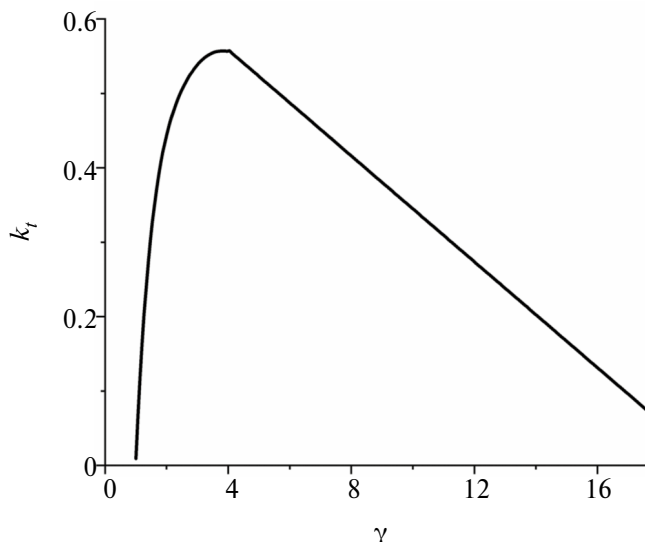


Рис. 3. График обобщенной способности обрыва цепей.

ввиду малости γ_* . Говоря строго, мы пользуемся тем обстоятельством, что для реального норм-преобразованного ММР (точный график на рис. 4; обозначим его ρ_{real}), для которого имеет место $\rho_{\text{real}}(0) \approx 0$ и стационарное решение нашей задачи ρ с левым граничным условием (18), выполняется:

$$\|\rho - \rho_{\text{real}}\|_{L_2([0, \gamma_{N_{\text{max}}})]} \sim 0, \quad (20)$$

где $L_2([0, \gamma_{N_{\text{max}}})]$ — гильбертово пространство квадратично интегрируемых функций на отрезке $[0, \gamma_{N_{\text{max}}}]$. Это чисто формальное (математическое) обстоятельство и тот факт, что ищется стационарное решение (6), позволяют при численных расчетах пользоваться (18), не вдаваясь в тонкости физико-химического смысла граничных условий. В связи с этим также нужно отметить, что замена $\chi_{\gamma_1}(\gamma)$ на единицу практически не влияет на окончательный результат, в отличие от непосредственного применения формулы (8), как это и было отмечено выше.

Итак, рассматривалась детерминистская постановка задачи, и это еще раз указывает на то обстоятельство, что НМТ предоставляет широкую возможность выбора в построении как стохастических, так и детерминистских моделей. Численный счет, некоторые результаты которого изображены на рис. 4, был остановлен, когда стало выполняться равенство:

$$\int_0^{\gamma_{N_{\text{max}}}} \rho(\gamma) d\gamma = 0.92. \quad (21)$$

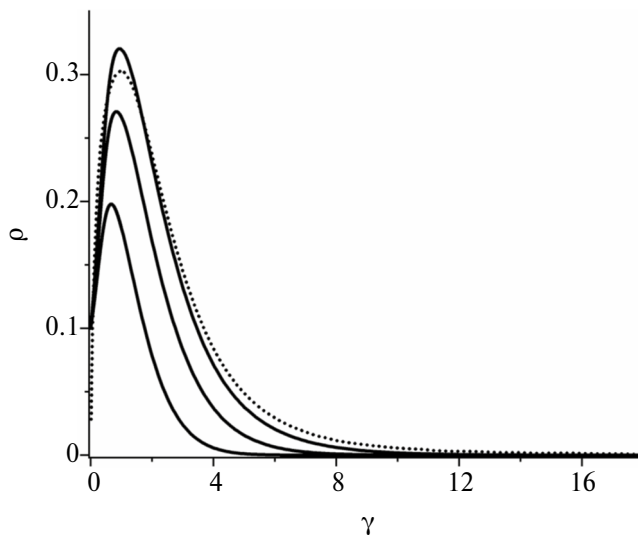


Рис. 4. Графики решений норм-преобразованных ММР в разные моменты времени — сплошные линии и экспериментально найденное норм-преобразованное ММР — точечный пунктир.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный в работе подход с одинаковым успехом позволяет рассматривать как прямую задачу: поиск ММР $\rho(\gamma)$ по известным k_p , k_t , и D , так и обратную задачу определения k_p , k_t по известным нормированному ММР и D . Он позволяет взглянуть на процесс полимеризации с совершенно иной точки зрения, чем это делают модели, описывающие ее химическую кинетику. Понятно, что этот взгляд будет тем глубже, чем более сложные уравнения (6) (с нестационарными коэффициентами) будут востребованы. (Так, в предложенной работе вопрос об адекватности

вида рассчитываемых промежуточных нормированных ММР (функций $\rho(t, \gamma)$) не рассматривался. В противном случае, судя по всему, требуется знать соответствующий вид $D(t, \gamma)$. Представляется, что такое пополнение подходов к моделированию процессов полимеризации окажется полезным как при исследовании соответствующих химически и физически сложных систем, так и для технологических поисков оптимальных решений.

Работа выполнена по темам гос. заданий № гос. регистрации 124013000722-8, 124013000757-0, 124020700089-3 с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a, b, C	произвольные константы
D	коэффициент базового уравнения неравновесной мезоскопической термодинамики
K_p	обобщенная способность роста цепи
K_t	обобщенная способность обрыва цепи
L_2	гильбертово пространство квадратично интегрируемых функций
M	молекулярная масса, Да
M_w	средневесовая молекулярная масса, Да
N	число молекул
t	время, с
w	весовая доля
β	разность обобщенных способностей роста и обрыва цепей
γ	внутренний параметр
ρ	непрерывная функция ММР
χ	функция обрезки

ИНДЕКСЫ

i, j	номера молекул полимера
max	максимальное значение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С.Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965.
2. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953.
3. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1976.
4. Кучанов С.И. Теоретические подходы к предсказанию свойств полимеров // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. LIII. № 6. С. 93.
5. Manuiko G.V., Aminova G.A., Bashkurov D.V., Dyakonov G.S., Farakshina E.I., Semenova I.O., Gerke R.A. Calculating and analyzing the molecular weight distribution of a polymer synthesized over a multisite catalyst in a cascade of stirred reactors // Theor. Found. Chem. Eng. 2012. V. 46. № 1. P. 55.
6. de Groot S.R., Mazur P. Non-equilibrium thermodynamics. New York: Dover Publications, 1984.
7. Prigogine I., Mazur P. Sur l'extension de la thermodynamique aux phenomenes irreversibles lies a aux degres de liberte internes // Physica. 1953. V. 19. P. 241.
8. van Kampen N.G. Stochastic processes in physics and chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2007.
9. Reguera D., Rubi J.M., Vilar J.M.G. The mesoscopic dynamics of thermodynamic systems // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 21502.
10. Sorin E.S., Baimuratova R.K., Uflyand I.E., Perepelitsina E.O., Anokhin D.V., Ivanov D.A., Dzhardimalieva G.I. New self-healing metallosupramolecular copolymers with a complex of cobalt acrylate and 4'-Phenyl-2,2':6',2''-terpyridine // Polymers. 2023. V. 15. № 6. P. 1472.
11. Kelton K.F., Greer A.L. Nucleation in condensed matter. Amsterdam: Elsevier, 2010.
12. Pagonabarraga I., Perez-Madrid A., Rubi J.M. Fluctuating hydrodynamics approach to chemical reactions // Physica A. 1997. V. 237. P. 205.
13. Akhmadiev F.G., Nazipov I.T. Stochastic modeling of the kinetics of processing of heterogeneous systems. // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 2. P. 136.