

Фазовое поведение продуктов радикальной сополимеризации, описываемой предконцевой моделью

Богданов А.Н.

студент

Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Москва, Россия

bogdanovartem@polly.phys.msu.ru

Значительную часть промышленных полимеров получают методом радикальной сополимеризации. Последнее обстоятельство обуславливает, очевидно, важность теоретического изучения радикальной сополимеризации с целью прогнозирования эксплуатационных свойств образующихся продуктов этого процесса. Чтобы достигнуть этой цели необходимо решить две фундаментальные теоретические проблемы. Первая из них относится к статистической химии полимеров и заключается в нахождении количественных зависимостей статистических характеристик химической структуры продуктов сополимеризации от кинетических и стехиометрических параметров этого процесса. Решение второй из теоретических проблем предполагает установление зависимостей физических свойств продуктов сополимеризации от статистических характеристик химической структуры их макромолекул.

Большая часть теоретических работ, посвящённых статистической химии радикальной сополимеризации, основана на использовании её концевой кинетической модели. Последняя предполагает, что реакционная способность макрорадикала зависит только от типа его концевой звена. Хотя большинство процессов радикальной сополимеризации достаточно хорошо описывается концевой моделью, известны такие системы, в которых на реакционную способность макрорадикала оказывают заметное влияние звенья непосредственно предшествующие концевому.

Для построения фазовой диаграммы несжимаемого расплава макромолекул, которые образуются в процессе радикальной сополимеризации, описываемой предконцевой моделью, мы воспользовались теорией слабой сегрегации. В её основе лежит выражение для разложения функционала свободной энергии Ландау F в ряд по степеням параметра порядка $\psi(\mathbf{r})$, который пропорционален отклонению локальной плотности звеньев какого-либо из типов в точке Γ от его среднего значения. Минимизация этого функционала позволяет определить, какая из возможных пространственно-периодических мезофаз является термодинамически устойчивой при заданной температуре и химической структуре сополимера. Последняя определяет коэффициенты разложения функционала F , которые называются вершинными функциями. Их можно найти, воспользовавшись общим алгоритмом [1], пригодным для линейных сополимеров произвольной химической структуры. Применительно к бинарным сополимерам, чьи молекулы состоят из большого числа достаточно длинных блоков, этот алгоритм позволяет вывести универсальное выражение для разложения свободной энергии Ландау. В данное выражение в качестве параметров входят помимо отклонения τ параметра Флори χ от его спиноподального значения χ_{sp} также шесть численных коэффициентов, значения которых зависят от статистических характеристик макромолекул рассматриваемого мультиметаксополимера. Для тех из них, чья химическая структура описывается цепью Маркова, выражения для τ и указанных шести коэффициентов были найдены ранее в работе [2], где также была построена фазовая диаграмма несжимаемого расплава сополимера.

В настоящей работе аналогичные результаты получены для мультиметаксополимеров, которые могут формироваться в процессах сополимеризации, описываемой предконцевой моделью.

1. M.A.Aliev, S.I.Kuchanov, *Eur.Phys.J.*, ser. B, v.43, #2, 251-269 (2005)
2. S.I.Kuchanov, S.V.Panyukov, *J.Phys: Condensed Matter*, v.18, L43-L48 (2006)