ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXX 1988 № 11

УДК 541.64:542.952

ПРИНЦИПЫ ОПИСАНИЯ ДИНАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Кучанов С. И.

Приведены основные теоретические результаты динамического описания сополимеризации в многокомпонентных системах, позволяющие с помощью элементарных расчетов предсказывать общие качественные закономерности изменения состава и композиционного распределения сополимеров в области глубоких степеней превращения.

Многокомпонентные полимерные системы находят все большее практическое применение, поскольку обладают уникальными потенциальными возможностями придания полимеру широкого спектра различных свойств. Однако эмпирический поиск оптимальных условий получения полимерного материала с нужными характеристиками путем прямого перебора вариантов требует огромной рутинной экспериментальной работы, объем которой непомерно возрастает с увеличением числа компонентов. Особое значение для преодоления указанных трудностей приобретает разработка теоретических подходов, позволяющих прогнозировать расчетным путем некоторые свойства многокомпонентных сополимеров на стадии их синтеза.

Многие из этих свойств существенно зависят от степени композиционной неоднородности сополимеров, которая формируется в ходе его получения. Она количественно характеризуется функцией композиционного распределения (КР)$\langle f_w(\zeta)\rangle$, равной по определению доле мономерных звеньев сополимера, входящих в макромолекулы с составом ζ, где компоненты ζ_i ($i=1,\ldots,m$) вектора ζ равны мольным долям звеньев мономера M_i в молекуле. Для практических целей обычно достаточно ограничиться лишь набором из m одномерных распределений [1] по каждому компоненту

$$\langle f_w^{(i)}(\zeta_i)\rangle=\frac{1}{p}\sum_{p'}\left|\frac{dX_i}{dp}\right|^{-1}_{x_i=\zeta_i}\quad(i=1,2,\ldots,m),\qquad(1)$$

где суммирование проводится по всем тем значениям конверсии $p=p'$, при которых i-я компонента X_i мгновенного состава сополимера $\mathbf{X}(p)$ имеет заданную величину ζ_i. В отличие от бинарной сополимеризации таких точек может быть несколько, так как зависимости $X_i(p)$ при $m\geqslant 3$, вообще говоря, не являются монотонными. В этих случаях при конверсиях $p=p^+$, где функция $X_i(p)$ достигает своих экстремальных значений, в распределении (1) появляются новые моды. Даже при монотонном характере изменения X_i с конверсией возможны бимодальные распределения (1), один из максимумов которых соответствует сополимеру начального состава $\zeta_i=X_i(0)$, а другой – конечного состава $\zeta_i=X_i(1)$. Весьма существенно, что величина $X_i(1)$ для одной и той же полимерной системы может принимать несколько разных значений в зависимости от состава $\mathbf{x}^0$ исходной мономерной смеси [1]. При этом возможны системы, где даже сравнительно небольшие изменения $\mathbf{x}^0$ могут приводить к существенным различиям в свойствах сополимеров, полученных при глубоких степенях превращения [2]. Причиной таких отличий служит заметная разница в КР этих сополимеров, связанная с совершенно различным характером изменения с конверсией их мгновенного состава $\mathbf{X}(p)$, который эволюционирует к разным

значениям $\mathbf{X}(1)$. Следовательно, изучение общих закономерностей эволюции состава сополимера $\mathbf{X}(p)$ и мономерной смеси $\mathbf{x}(p)$ в ходе сополимеризации, определяющих ее динамику, позволяет предсказывать характерные особенности КР образующегося сополимера, такие, как интервал его изменения и число мод.

Основы динамического описания многокомпонентной сополимеризации и приложение их к тройным системам можно найти в предшествующих публикациях [1, 3–6]. Здесь мы приведем дальнейшие результаты в этой области и сформулируем общие принципы теоретического анализа систем с любым m. Динамика m-компонентной сополимеризации описывается системой m дифференциальных уравнений [1]

$$\frac{dx_i}{d\tau} = x_i - \pi_i(\mathbf{x}),\ x_i(0) = x_i^0 (i=1,\ldots,m),\ p = 1-e^{-\tau}, \qquad (2)$$

в которых зависимость мгновенного состава сополимера $\boldsymbol{\pi}$ от состава мономерной смеси $\mathbf{x}$ определяется из рассмотрения кинетической схемы реакций роста цепи. В рамках традиционной «концевой» модели общее решение этой задачи было дано в работе Уоллинга и Бриггса [7]

$$\pi_i = \Pi_i/\Pi,\ \Pi = \sum_{i=1}^{m}\Pi_i,\ \Pi_i = x_i B_i(\mathbf{x})\sigma_i(\mathbf{x}),\ \sigma_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^{m} a_{ij}x_j, \qquad (3)$$

где $a_{ij}=1/r_{ij}$ – обратные относительные активности, а функции $B_i(\mathbf{x})$ заданы в виде некоторых определителей $m-1$-порядка. Они, однако, имеют несимметричный громоздкий вид, что не позволяет провести аналитический анализ и значительно затрудняет численное решение на ЭВМ системы (2). В работе [8] был предложен свободный от указанных недостатков простой конструктивный алгоритм, позволяющий элементарно написать явные выражения для состава сополимера при любом числе m его компонент. Для этого нужно нарисовать полный набор всех m-вершинных «входящих деревьев» с корнем в i-й вершине. К ним по определению относятся графы без циклов, любая из вершин которых соединена последовательностью (маршрутом) стрелок (дуг), одинаково ориентированных в направлении вершины с номером i [9, с. 232]. Далее каждой из этих дуг $\{ij\}$, соединяющей стрелкой вершину i с вершиной j, приписывается «вес» $a_{ij}x_j$, произведение которых по всем $m-1$-дугам дерева составляет его «вес». Их сумма по всему набору входящих в вершину i деревьев, оказывается равной $x_iB_i(\mathbf{x})$, что позволяет сразу выписать функции $\pi_i(\mathbf{x})$ (3), которые представляют собой отношения однородных полиномов m-й степени переменных $x_1, x_2, \ldots, x_m$. Этот предложенный в работе [8] способ является достаточно конструктивным, поскольку на ЭВМ несложно организовать нахождения всех указанных наборов орграфов при заданном m.

Эволюция $x(p)$ состава m-компонентной мономерной смеси с конверсией изображается, согласно условию $x_1+x_2+\ldots+x_m=1$, траекторией внутри некоторой ограниченной области $(m-1)$-мерного пространства, называемой m-симплексом. Так, например, 2-симплексом является отрезок прямой единичной длины, а для трехкомпонентных систем 3-симплексом служит известный треугольник Гиббса [1, 2]. Траектории $\mathbf{x}(p)$ полностью определяют динамику изменения мгновенного и среднего состава сополимера

$$X_i(p) = \pi_i(\mathbf{x}(p)),\quad \langle X_i(p)\rangle = [x_i^0 - (1-p)x_i]/p, \qquad (4)$$

а следовательно, и эволюцию композиционного распределения (1). В аналитическом виде зависимость $\mathbf{x}(p)$ может быть найдена лишь для бинарной сополимеризации, а для $m\geqslant 3$ уравнения (2) могут быть решены только численно. Однако приведенный далее анализ, основанный на подходах теории динамических систем, позволяет выявить основные качественные особенности решений $\mathbf{x}(p)$, ограничиваясь элементарными арифметическими расчетами на микрокалькуляторе. При этом исходной информацией для m-компонентной системы служит лишь матрица обратных

относительных активностей $a_{ij}=1/r_{ij}$ для всех m $(m-1)/2$ ее бинарных подсистем. В литературе приведены табличные значения для более чем тысячи пар этих параметров r_{ij} [10, 11], что позволяет теоретически анализировать, не проводя дополнительных экспериментов, необозримое число многокомпонентных систем.

В простейшем случае все траектории $\mathbf{x}(p)$ оканчиваются при $p\to 1$ $(\tau\to\infty)$ в стационарной точке $\mathbf{x}=\mathbf{x}^*$, которая, согласно (2), находится как решение нелинейной системы алгебраических уравнений

$$x_i=\pi_i(\mathbf{x})\ (i=1,2,\ldots,m),\qquad \sum_{i=1}^{m}\omega_i a_{ij}=1 \tag{5}$$

Внутри m-симплекса такое решение существует при условии, что определители D_i $(i=1,\ldots,m)$ всех матриц, которые получаются из матрицы $\{a_{ij}\}$ в результате замены элементов ее i-й строки на единицу, имеют одинаковый знак. При этом такой же знак будет иметь определитель D матрицы $\{a_{ij}\}$, а величины $\omega_i=D_i/D$ при всех $i=1,\ldots,m$ будут лежать в интервале $0<\omega_i<1$. По найденным значениям ω_i, которые являются решениями системы линейных уравнений (5), можно сразу найти азеотропный состав $\mathbf{x}^*=\mathbf{X}^*$, для чего в формулах (3) для π следует положить все $\sigma_i=1$, заменить x_i на ω_i и поменять местами индексы i и j у каждого из a_{ij}. Наряду с таким внутренним азеотропом m-симплекса могут существовать азеотропы на его границах, которыми служат n-симплексы с $2\leqslant n\leqslant m-1$. Для каждого из этих граничных n-азеотропов $m-n$-компонентов вектора $\mathbf{x}^*$ равны нулю, так что он является внутренним азеотропом в системе из остальных n мономеров. Кроме того, система (5) всегда имеет m решений $x_i=\delta_{is}$ (δ_{is} – символ Кронекера, равный единице при $i=s$ и 0 при $i\neq s$), соответствующих гомополимеру мономера M_s. Такие решения вместе со всеми азеотропами внутри и на границах m-симплекса составляют полный набор стационарных точек динамической системы (2).

Ее качественный анализ предполагает установление типов этих точек, что определяет характер поведения траекторий $\mathbf{x}(p)$ в их окрестностях. В частности, подобный анализ позволяет выявить среди них все устойчивые, что очень важно практически, поскольку лишь к таким стационарным точкам подходят траектории $\mathbf{x}(p)$ при $p\to 1$. Каждая из этих точек имеет свою область притяжения, попадание в которую начального состава $\mathbf{x}^0$ гарантирует последующую эволюцию $\mathbf{x}(p)$ и $\mathbf{X}(p)$ именно в данной устойчивой стационарной точке. Следовательно весь m-симплекс в соответствии с числом таких точек разбивается на их области притяжения. Положения и тип неустойчивых точек также имеют важное значение, поскольку они входят в границы указанных областей.

Тип любой стационарной точки $\mathbf{x}^*$ определяется набором корней отвечающего ей характеристического уравнения

$$\lambda^{m-1}+\alpha_1\lambda^{m-2}+\ldots+\alpha_{m-1}=0,\qquad \alpha_k=(-1)^k S_k^{(m)}, \tag{6}$$

каждый из коэффициентов α_k которого с точностью до знака представляет собой сумму $S_k^{(m)}$ всех главных миноров [13, с. 93] порядка k матрицы с элементами $\delta_{ij}-c_{ij}$ с m строками и m столбцами. Элементы матрицы $\mathbf{c}$ определяются формулами

$$c_{ij}=\pi_{ij}+\frac{1}{m},\qquad \pi_{ij}\equiv\left.\frac{\partial\pi_i}{\partial x_j}\right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}^*}=\omega_i a_{ij}-x_i^*+$$

$$+\left[B_i^*\sigma_i^*\delta_{ij}-x_i^*B_j^*\sigma_j^*+x_i^*\left(\sigma_i^*B_{ij}^*-\sum_{s=1}^{m}x_s^*\sigma_s^*B_{sj}^*\right)\right]\Big/\Pi^*,$$

$$B_{ij}(\mathbf{x})\equiv\frac{\partial B_i}{\partial x_j}, \tag{7}$$

где σ_i^*, B_i^*, B_{ij}^*, Π^* – значения этих функций в стационарной точке $\mathbf{x}=\mathbf{x}^*$.

Язык теории графов позволяет сформулировать простой алгоритм для получения выражений коэффициентов α_k характеристического уравнения (6) через c_{ij}. Для этого надо рассмотреть «выходящие» деревья, которые получаются из использованных выше при нахождении $\pi(\mathbf{x})$ «входящих» деревьев заменой в них направлений всех стрелок (дуг) на противоположные. Совокупность нескольких деревьев в теории графов называется «лесом» [9]. Более точно (m, k)-лесом будем называть граф (вообще говоря, несвязный) с m вершинами и k дугами, все связные компоненты которого являются деревьями. Каждой дуге $\{ij\}$ припишем вес c_{ij}, а весом леса будем считать произведение весов всех его дуг. Тогда определяющий значение коэффициента α_k фактор $S_k^{(m)}(6)$ оказывается равным суммарному весу всех возможных (m, k)-лесов выходящих корневых деревьев.

Нахождение коэффициентов α_k уравнения (6) для стационарных точек, лежащих на границе m-симплекса, сводится к анализу внутренних азеотропов в системах с меньшим числом компонент. Рассмотрим, например, одну из таких граничных точек $\mathbf{x}^*$, у которой $x_1^*>0$, $x_2^*>0, \ldots, x_l^*>0$, $x_{l+1}^*=0, \ldots, x_m^*=0$. Эта точка является, очевидно, внутренним азеотропом на l-симплексе $(12\ldots l)$, где ее положение и соответствующее характеристическое уравнение степени $l-1$ находятся в результате рассмотрения сополимеризации мономеров $M_1, M_2, \ldots, M_l$. Найденные при этом решения $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{l-1}$ указанного уравнения будут являться также корнями характеристического уравнения (6) m-компонентной системы, а остальные $m-l$ его корней рассчитываются по формуле

$$\lambda_{i-1}=D_i(12\ldots li)/D(12\ldots l) \qquad (i=l+1, \ldots, m) \tag{8}$$

Обозначения D_i и D для соответствующих определителей уже использовались выше, а цифры в скобках указывают набор мономеров в системе, для которой эти определители вычисляются. Для граничной стационарной точки $x_i^*=\delta_{i1}$, которая находится в вершине (1) m-симплекса, отвечающей гомополимеру мономера M_1, формула (8) дает $\lambda_{i-1}=D_i(1i)/D(1)=1-a_{1i}$ при всех $i=2, \ldots, m$. Для граничного азеотропа, лежащего в m-симплексе на его ребре (12), которое отвечает бинарному сополимеру мономеров M_1 и M_2, корни характеристического уравнения (6) равны

$$\lambda_1 = -\frac{D_1(12)D_2(12)}{D(12)} = \frac{(a_{12}-1)(a_{21}-1)}{a_{12}a_{21}-1} \tag{9}$$

$$\lambda_{i-1} = \frac{D_i(12i)}{D(12)} = \frac{(a_{12}-a_{1i})(a_{21}-a_{2i})-(a_{11}-1)(a_{2i}-1)}{a_{12}a_{21}-1} \qquad (3\leqslant i\leqslant m)$$

Стационарная точка системы (2) является по определению устойчивой, если все корни ее характеристического уравнения (6) имеют отрицательные действительные части. Метод Раусса — Гурвица [12, с. 238] позволяет, не вычисляя этих корней, указать простые соотношения между коэффициентами α_k, выполнение которых обеспечивает устойчивость системы (2). Например, для терполимера критерием такой устойчивости будет положительность α_1 и α_2, а для четырехкомпонентного сополимера помимо этого требуется еще выполнение неравенства $\alpha_3<\alpha_1\alpha_2$. При произвольном числе компонентов m необходимым (но недостаточным) условием устойчивости служит положительность всех α_k. Для устойчивости граничной стационарной точки m-компонентной системы, лежащей внутри некоторого ее граничного l-симплекса мономеров $M_1, M_2, \ldots, M_l$, требуется устойчивость ее в этом симплексе и отрицательность всех величин λ_{i-1} формулы (8).

Для устойчивости стационарной точки $x_i^*=\delta_{is}$, лежащей в вершине (s) m-симплекса, необходимо и достаточно, чтобы при всех $i\neq s$ выполнялось неравенство $r_{si}<1$. Оказывается, что наличие хотя бы одной такой устойчивой точки в системе исключает возможность существования в ней устойчивого внутреннего азеотропа. Это важное свойство следует непосредственно из сопоставления выражения для коэффициента α_l уравнения (6)

внутреннего азеотропа

$$\alpha_1 = \sum_{i=1}^{m} \omega_i - 1 - \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{m} (d_{ij}^* - d_{ii}^*) x_i^* x_j^*$$

$$d_{ij}(\mathbf{x}) = \frac{\sigma_i B_{ij}}{\Pi} \qquad (10)$$

со второй из формул (5). Следовательно, на практике внутренние азеотропы следует проверять на устойчивость лишь в системах, где отсутствуют устойчивые гомополимерные стационарные точки и, кроме того, сумма всех ω_i больше единицы. Выражение (7) в случае указанных азеотропов имеет вид

$$\pi_{ij} = \omega_i a_{ij} - 2x_i^* + \delta_{ij} + x_i^* \left(d_{ij}^* - \sum_{s=1}^{m} x_s^* d_{sj}^* \right) \qquad (11)$$

Как показывает анализ, устойчивые стационарные точки в основном находятся в вершинах m-симплекса $x_i^* = \delta_{is}$, и поэтому важно знать, какие продукты образуются в системе в их окрестности. Это определяется числом ν относительных активностей $r_{si} > 1/2$. Если $\nu = 0$, то при $p \to 1$ в КР появится мода, отвечающая гомополимеру мономера M_s. При $1 \leqslant \nu \leqslant m-2$ продуктом сополимеризации на ее заключительной стадии будет статистический $(\nu+1)$-компонентный сополимер мономера M_s с теми ν мономерами M_i, чьи параметры $r_{si} > 1/2$. Наконец в случае $\nu = m-1$, когда все $r_{si} > 1/2$, новая мода у распределений (1) при $p \to 1$ вообще не появляется, и при глубоких конверсиях образуется статистический сополимер, содержащий все m типов мономерных звеньев.

Многокомпонентные системы можно топологически классифицировать по родам в соответствии с числами в них стационарных точек разных типов внутри m-симплекса и на всех его граничных n-симплексах ($n = 1, 2, \ldots, m-1$). При этом оказывается, что отнюдь не все наборы таких чисел могут реализоваться в действительности, а только те из них, которые удовлетворяют условию

$$\sum_{n=1}^{m} 2^n (N_n^+ - N_n^-) = 1 + (-1)^{m-1} \qquad (12)$$

известному в теории ректификации как «правило азеотропии» [13]. Входящие в формулу (12) величины N_n^+ и N_n^- представляют собой числа стационарных точек в n-симплексах, имеющих топологический индекс Пуанкаре соответственно $(+1)$ и (-1). Значение этого индекса $\mathrm{Ind}(\mathbf{x}^*)$ в любой стационарной точке $\mathbf{x}^*$ равно $(-1)^q$, где q – число отрицательных корней ее характеристического уравнения (6), так что знак $\mathrm{Ind}(\mathbf{x}^*)$ совпадает со знаком величины $S_{m-1}^{(m)}$ в формуле (6).

Соотношение (12) лежит в основе классификации многокомпонентных систем, каждая из которых характеризуется своим набором пар чисел $\{N_n^+, N_n^-\}$ при $n = 1, 2, \ldots, m$, определяющим род этой системы. Перебором всех таких наборов с учетом $N_1^+ + N_1^- = N_1 = m$ и условия $N_n^+ + N_n^- = N_n \leqslant C_m^n$ $(2 \leqslant n \leqslant m)$, исключающего существование более одного внутреннего азеотропа на каждом n-симплексе, можно найти все потенциально возможные по топологическим соображениям рода́ m-компонентных систем. Однако не все они непременно реализуются в действительности, поскольку некоторые из них могут быть запрещены в рамках рассматриваемой кинетической модели сополимеризации. Выявить все такие кинетические запрещенные диаграммы не всегда просто, а поэтому некоторые из них могут входить в классификационный перечень, как это имело место для систем под номерами 3, 15, 16 при классификации терполимеров [1, с. 275; 4].

Можно предложить следующую общую классификацию произвольных многокомпонентных систем с точки зрения их динамики. Вначале, исходя

только из знаков величин $1-a_{ij}$, элементарно устанавливаются направления движения системы вдоль всех ребер m-симплекса, которому после этого можно поставить в соответствие определенный орграф, содержащий вершины степеней $m-1$ и 2. Первым из них отвечают вершины m-симплекса, а вторым — бинарные азеотропы на его ребрах. Все полимерные системы, приводящие к одинаковым (изоморфным) орграфам, мы будем относить к одному и тому же типу. При этом системы одного типа могут иметь несколько подтипов, отличающихся, например, пространственной топологией подобно стереоизомерам. Чтобы не усложнять классификацию, подтипы далее можно не различать. Однотипные системы могут отличаться по родам в соответствии со значениями топологических индексов всех их стационарных точек, а также характером расположения последних в m-симплексе. И наконец, в пределах одного рода возможны системы различных видов, каждый из которых определяется указанием типов всех стационарных точек и разделяющих области притяжения элементов, таких как сепаратрисы и сепаратрисные поверхности.

Проведенная указанным способом классификация будет исчерпывающей для наиболее распространенных на практике простых (с точки зрения их динамики) многокомпонентных систем, где все траектории $\mathbf{x}(p)$ и $\mathbf{X}(p)$ заканчиваются лишь в устойчивых стационарных точках. Однако уже при терполимеризации возможны такие значения относительных активностей, при которых в системе нет ни одной подобной точки, что означает отсутствие стационарных решений уравнений (2). В этом случае с ростом τ система будет все более точно описываться периодическим решением $\mathbf{x}_{\text{пц}}^*(\tau)$, так что составы мономерной смеси и сополимера осциллируют при возрастании конверсии. Принципиальная возможность существования в ходе терполимеризации таких автоколебательных режимов впервые была показана в работе [5]. Подобные режимы в настоящее время хорошо изучены теоретически и экспериментально в каталитических и биохимических реакциях [14—16], таких, например, как знаменитая реакция Белоусова — Жаботинского [15]. Однако кинетические модели, приводящие к химическим осцилляциям в этих системах, существенно более сложные и химически менее обоснованные, чем используемая нами традиционная модель радикальной сополимеризации, адекватность которой показана на многих сотнях конкретных наборов различных мономеров [10, 11].

Итак, в ходе трехкомпонентной сополимеризации траектории системы при $p\to 1$ $(\tau\to\infty)$ могут притягиваться не только к стационарным точкам, но и к предельным циклам $\mathbf{x}_{\text{пц}}^*(\tau)$ — замкнутым траекториям в 3-симплексе, являющемся математическим образом автоколебаний. К таким траекториям можно также отнести замкнутый контур самого этого 3-симплекса в случае неустойчивости всех трех его вершин. Возникает естественный вопрос, не существуют ли помимо указанных двух типов притягивающих множеств (стационарных точек и предельных циклов) еще какие-либо другие аттракторы. Теория для тройной сополимеризации дает на этот вопрос отрицательный ответ, но допускает такие аттракторы в системах с числом компонент $m\geqslant 4$. Простейшими из них являются двумерные поверхности торов, на которых система совершает сложные колебания, являющиеся суперпозицией двух простых периодических колебаний с разными периодами. Другим подобным аттракторам отвечают суперпозиции нескольких простых колебаний, число которых может быть произвольно. И наконец, самому сложному среди известных типу динамического поведения системы с $m\geqslant 4$ отвечают хаотические колебания, математическим образом которых служит так называемый странный аттрактор [16].

Все указанные выше типы нетривиального динамического поведения исключены в системах, константы сополимеризации r_{ij} в которых удовлетворяют выражениям известной Q—e-схемы Алфрея — Прайса [10, с. 65]. В этих системах вследствие выполнимости при всех i и j соотношений $B_i(\mathbf{x})/B_j(\mathbf{x})=a_{ji}/a_{ij}$ функции $\pi_i(\mathbf{x})$ в выражениях (3) представляют собой отношение однородных полиномов второй степени, а для коэффициентов α_k уравнения (6) имеются простые формулы через определители D_i и D

[1, с. 265]. Теоретический анализ показывает, что в таких системах не возможны предельные циклы, а все азеотропы обязательно неустойчивы. Поэтому любая траектория $\mathbf{x}(p)$ и $\mathbf{X}(p)$ непременно приходит при $p \to 1$ в устойчивую вершину, число которых в системе в зависимости от ее типа может быть от 1 до m. Классификационный набор систем в рамках Q—e-схемы естественно обедняется по сравнению с общим случаем концевой модели сополимеризации, поскольку некоторые виды систем в принципе не могут реализоваться в условиях ограничений этой схемы на параметры r_{ij}.

При исследовании композиционной неоднородности продуктов многокомпонентной сополимеризации специальное рассмотрение требуется в случаях, когда состав $\mathbf{x}^0$ исходной мономерной смеси лежит близко от какой-либо особой траектории или поверхности, которые обычно разделяют области притяжения устойчивых стационарных точек. Поскольку такая траектория приходит в неустойчивую стационарную точку $\mathbf{x}_н^*$, то на близких к особой траекториях система задерживается в окрестности $\mathbf{x}_н^*$ практически до полной конверсии и лишь затем уходит в устойчивую стационарную точку $\mathbf{x}_у^*$. Поэтому композиционную неоднородность образовавшегося на подобных траекториях сополимера определяют главным образом значения корней λ_i уравнения (6) не для точки $\mathbf{x}_у^*$, а для $\mathbf{x}_н^*$, в окрестности которой может формироваться соответствующая мода КР с заметным содержанием сополимера. Все сказанное относится также к траекториям, начинающимся вблизи особой поверхности, поскольку на ней самой траектории могут приходить в неустойчивую точку, через которую эта поверхность проходит.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кучанов С. И.* Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. 367 с.
2. *Slocombe R. J.* // J. Polymer Sci. 1957. V. 26. P. 9.
3. *Брун Е. Б., Кучанов С. И.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 488.
4. *Кучанов С. И., Брун Е. Б.* // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 5. С. 1106.
5. *Кучанов С. И., Ефремов В. А., Слинько М. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 964.
6. *Кучанов С. И.* Реакции в полимерных системах/Под ред. Иванчева С. С. Л., 1987. С. 107.
7. *Walling C., Briggs E. R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 10. P. 1774.
8. *Кучанов С. И.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 234.
9. *Харрари Ф.* Теория графов. М., 1973. 300 с.
10. *Хэм Д.* Сополимеризация. М., 1971. 616 с.
11. *Greenley R. Z.* // J. Macromolec. Sci. A. 1980. V. 14. № 4. P. 445.
12. *Мишина А. П., Проскуряков И. В.* Высшая алгебра. М., 1965. 300 с.
13. *Жаров В. Т., Серафимов Л. А.* Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л., 1975. 239 с.
14. Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics/Ed. by Vydal C., Pacault A. N. Y.; Berlin, 1981. 285 p.
15. Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems/Ed. by Field R. J., Burger M. N. Y., 1985. 675 p.
16. Non-Equilibrium Dynamics in Chemical Systems/Ed. by Vidal C., Pacault A. N. Y.; Berlin, 1984. 258 p.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5.VI.1987

PRINCIPLES OF DESCRIPTION OF DYNAMICS OF MULTICOMPONENT COPOLYMERIZATION

Kuchanov S. I.

Summary

The main theoretical results of the dynamic description of copolymerization in multicomponent systems are presented permitting with the aid of elementary calculations to predict the general qualitative regularities of the change of composition and compositional distribution of copolymers at high degrees of conversion.