

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2001, том 43, № 11, с. 1893–1898

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ

УДК 541.64.536.7

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНОЙ РЕАКЦИИ И ВЗАИМОДИФФУЗИИ В СМЕСИ СОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ¹

© 2001 г. Я. В. Кудрявцев*, Е. Н. Говорун**, А. Д. Литманович*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

Поступила в редакцию 20.12.2000 г.
Принята в печать 06.03.2001 г.

Развиты новые подходы к теоретическому описанию полимераналогичных превращений в неоднородной по составу смеси полимеров. Выведены диффузионные уравнения, описывающие эволюцию состава смеси при произвольном распределении звеньев в цепях сополимера – продукта реакции. Показано, что расчет свободной энергии смеси значительно упрощается при использовании величины информационной энтропии. В качестве примера получено выражение для свободной энергии в переменных, описывающих распределение триад разных типов в реагирующих цепях.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] впервые теоретически исследовали взаимное влияние взаимодиффузии и полимераналогичной реакции в смеси совместимых полимеров. Исходная модельная система состояла из двух гомополимеров А и В, разделенных узкой межфазной границей. Принимали, что в ходе реакции в смеси протекает реакция превращения звеньев А в В, а также происходит диффузионное перемешивание компонентов. Учитывали эффект соседних по цепи звеньев и межцепной эффект [5, 6], т.е. зависимость реакционной способности звена А от его микроокружения. В ходе этих процессов изучаемая система представляет собой многокомпонентную неоднородную смесь гомополимер А–гомополимер В–статистические сополимеры АВ различного состава.

Описание процессов диффузии и реакции проводили методами линейной неравновесной термоди-

намики в предположении о существовании локального равновесия в системе. Для расчета свободной энергии смеси применяли метод квазиравновесного статистического оператора [7]. В качестве параметров, описывающих локальную структуру смеси, использовали переменные ϕ , ρ_1 , ρ_2 – объемные доли звеньев реагирующих цепей, звеньев А и диад АА соответственно (величина ρ_2 есть отношение числа диад АА к общему числу звеньев). После достаточно громоздких выкладок получили выражение (в расчете на одно звено)

$$\begin{aligned} \frac{f(\phi, \rho_1, \rho_2)}{k_B T} = & \frac{\phi}{N_c} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_h} \ln (1-\phi) - \rho_1 \ln \rho_1 - \\ & - (\phi - \rho_1) \ln (\phi - \rho_1) + \rho_2 \ln \rho_2 + \quad (1) \\ & + 2(\rho_1 - \rho_2) \ln (\rho_1 - \rho_2) + \\ & + (\phi - 2\rho_1 + \rho_2) \ln (\phi - 2\rho_1 + \rho_2) + \chi \rho_1 (1 - \rho_1), \end{aligned}$$

где N_c и N_h – степени полимеризации реагирующих цепей (в начальный момент времени – гомополимера А) и гомополимера В соответственно, χ – параметр взаимодействия Флори–Хаггинса, k_B – постоянная Больцмана, T – термодинамическая температура.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-33193а и 00-15-97358 – поддержка научных школ).

E-mail: yar@ips.ac.ru (Кудрявцев Ярослав Викторович).

В работах [1–4] вычислили также кинетические коэффициенты Онзагера. Оказалось, что эти коэффициенты представимы в виде суммы двух различных вкладов. Одно из слагаемых описывает взаимодиффузию гомополимера В и реагирующих цепей, а другое, найденное впервые, возникает вследствие композиционной неоднородности сополимера и отвечает перемешиванию цепей сополимера разного состава. В общем случае эти вклады сопоставимы по величине.

Расчет свободной энергии и кинетических коэффициентов позволил получить реакционно-диффузионные уравнения, описывающие эволюцию структуры смеси в терминах переменных ϕ , ρ_1 , ρ_2 . Движение фронтов диффузии и реакции в модельной системе исследовали численными методами.

Несмотря на то, что в выбранном приближении задача описания взаимодиффузии в реагирующей смеси была решена, способ ее решения соображен ограничений.

Во-первых, вывод уравнений требует громоздких расчетов. Объем вычислений еще больше возрастает, если нужно детализировать описание эволюции структуры смеси, т.е. увеличить число переменных. Это может быть необходимо для сравнения с экспериментальными данными: для описания кинетики и строения цепи продуктов полимераналогичных реакций обычно определяют содержание триад разных типов [5, 6]. Вывести соответствующее выражение для свободной энергии с помощью метода квазиравновесного статистического оператора не удалось.

Во-вторых, известно, что производные свободной энергии смеси по объемным долям компонентов равны обменным химическим потенциалам последних. Градиенты этих величин входят в диффузионные уравнения. При использовании переменных ρ_1 , ρ_2 соответствующие производные не имеют буквального физического смысла, поскольку звенья неотделимы от полимерных цепей. В связи с этим возникают сомнения в применимости уравнений неравновесной термодинамики для переменных типа ρ_1 , ρ_2 .

В настоящей работе предлагаются новые подходы к описанию взаимодиффузии в реагирующих полимерных смесях. Прежде всего представлен очень простой и естественный способ вывода уравнений для переменных ϕ и ρ_1 , основанный на использовании стандартного выражения для изменения свободной энергии при смешении n различных полимеров. Обменные химические потенциалы (цепей, а не звеньев), вводимые в этом случае, имеют ясный физический смысл. Далее показано, что с помощью понятия информационной энтропии достаточно просто выводится выра-

жение для свободной энергии, необходимое для детального описания строения продуктов в терминах параметров распределения звеньев, в частности триад. Полученные результаты снимают отмеченные выше ограничения и могут быть использованы для дальнейшего развития теории реакционно-диффузионных процессов в смесях полимеров.

ТЕОРИЯ

Уравнения взаимодиффузии

Рассмотрим несжимаемую совместимую смесь статистического сополимера АВ степени полимеризации N_c и гомополимера В степени полимеризации N_h . Будем различать цепи сополимера по содержанию в них звеньев типа А. Примем для простоты, что объемы звеньев А и В равны. Обозначим через ϕ_i объемную долю цепей с i звеньями А. Набор переменных $\{\phi_i\}$, $0 \leq i \leq N_c$ описывает распределение цепей сополимера по составу. В ансамбль цепей сополимера входят и цепи гомополимеров А и В степени полимеризации N_c (т.е. реагирующие цепи со степенью превращения 0 и 1), их объемные доли равны ϕ_{N_c} и ϕ_0 соответственно.

В рамках линейной неравновесной термодинамики уравнения диффузионной релаксации состава смеси имеют вид [8]

$$\dot{\phi}_i = \nabla \left(\sum_{k,m} \frac{\Lambda_{ik}}{k_B T} \frac{\partial \mu_k}{\partial \phi_m} \nabla \phi_m \right) \quad (2)$$

Эти уравнения справедливы на больших пространственно-временных масштабах, когда движение отдельной цепи вполне характеризуется диффузией ее центра масс.

В общем случае химические потенциалы μ_k и кинетические коэффициенты Λ_{ik} , входящие в формулу (2), зависят не только от переменных $\{\phi_i\}$, но и от их градиентов. Для совместимой смеси естественно предположить, что ее состав не меняется на масштабах полимерной цепи. Тогда величины μ_k и Λ_{ik} будут зависеть только от $\{\phi_i\}$, и их можно вычислять так же, как и для однородной смеси с заданными значениями $\{\phi_i\}$.

Тогда соотношение (2) представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка относительно $\{\phi_i(r, t)\}$, где переменная r характеризует положение рассматриваемой области в пространстве. Для ее решения необходимо задать начальные условия $\{\phi_i(r, 0)\}$, описывающие неоднородность смеси по составу, и граничные условия, характеризующие геометрию задачи. Найдем явный вид уравнений (2) для

смеси статистического сополимера АВ и гомополимера В.

Свободная энергия смешения (в расчете на 1 звено) имеет следующий простой вид:

$$\begin{aligned} \frac{f(\{\phi_i\})}{k_B T} = \\ = \sum_{i=0}^{N_c} \frac{\phi_i \ln \phi_i}{N_c} + \frac{(1-\phi) \ln(1-\phi)}{N_h} + \chi \rho_1 (1-\rho_1), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\rho_1 = \sum_{i=0}^{N_c} \frac{i \phi_i}{N_c}$ – доля звеньев А, $\phi = \sum_{i=0}^{N_c} \phi_i$ – доля цепей сополимера.

Вычислим входящий в формулу (2) обменный химический потенциал μ_i , равный изменению свободной энергии смеси при замене цепи гомополимера В на цепь сополимера АВ, содержащую i звеньев типа А:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \frac{\partial f}{\partial \phi_i} = \\ = \text{const} + \frac{\ln \phi_i}{N_c} - \frac{\ln(1-\phi)}{N_h} - 2\chi \sum_{i=0}^{N_c} \phi_i \frac{i^2}{N_c^2} \end{aligned} \quad (4)$$

Для кинетических коэффициентов Λ_{ij} в плотной смеси (расплаве) существуют два альтернативных выражения. Согласно модели “быстрой” диффузии, в которой предполагается, что в смеси мгновенно устанавливается механическое равновесие [3, 9, 10],

$$\Lambda_{ij}^f = \sum (\delta_{ik} - \phi_i) \Lambda_{km}^0 (\delta_{mj} - \phi_j) \quad (5)$$

В нашем случае суммирование проводится от 0 до N_c , при этом в матрице Λ^0 отличны от нуля только диагональные элементы

$$\Lambda_{km}^0 = \begin{cases} \delta_{km} \phi_k N_c D_c, & k = m = 1, \dots, N_c \\ (1-\phi) N_h D_h, & k = m = 0, \end{cases} \quad (6)$$

где D_c , D_h – коэффициенты самодиффузии цепей сополимера и гомополимера В соответственно.

Рассчитав химический потенциал по формуле (4) и кинетические коэффициенты по формуле (5), запишем систему диффузионных уравнений (2) в виде

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_i = \nabla(D_c \nabla \phi_i + (\phi_i/\phi)(D^f - D_c) \nabla \phi - \\ - 2\chi \phi_i ((\rho_1/\phi)(\Lambda^f/\phi - N_c D_c) + i D_c) \nabla \rho_1), \end{aligned} \quad (7)$$

где $D^f = \Lambda^f \left(\frac{1}{\phi N_c} + \frac{1}{(1-\phi) N_h} \right)$, $\Lambda^f = \phi(1-\phi)((1-\phi)N_c D_c + \phi N_h D_h)$.

Очевидно, что уравнения (7) не могут быть решены аналитически. Для численных расчетов желательно уменьшить число уравнений, перейдя к сокращенному описанию взаимодиффузии. В качестве переменных сокращенного описания выберем ϕ и ρ_1 , как это делалось в работе [1]. Учитывая, что $\phi = \sum_{i=0}^{N_c} \phi_i$ и $\dot{\rho}_1 = \sum_{i=0}^{N_c} i \dot{\phi}_i / N_c$, нетрудно вывести из системы (7) уравнения для переменных ϕ и ρ_1 :

$$\begin{aligned} \dot{\phi} = \nabla(D^f \nabla \phi - 2\chi(\rho_1/\phi) \Lambda^f \nabla \rho_1) \\ \dot{\rho}_1 = \nabla((\rho_1/\phi)(D^f - D_c) \nabla \phi - \\ - 2\chi(\rho_1/\phi)^2 \Lambda^f \nabla \rho_1 + D_c(1 - 2\chi N_c \sigma^2 \phi) \nabla \rho_1), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\sigma^2 = \sum (\phi_i/\phi)(i/N_c)^2 - (\rho_1/\phi)^2$ – дисперсия доли звеньев типа А в сополимере.

Для модели “медленной” диффузии [3, 9, 11], в которой корреляции между подвижностью различных компонентов смеси учитываются с помощью условия несжимаемости, кинетические коэффициенты имеют вид

$$\Lambda_{ij}^s = \frac{\sum_{km} \Lambda_{ik}^0 \Lambda_{mj}^0}{\sum_{km} \Lambda_{km}^0}, \quad (9)$$

где матрица Λ^0 задается формулой (6).

Расчеты по формулам (4) и (9) приводят к следующей системе диффузионных уравнений для переменных ϕ_i :

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_i = \nabla \left(D_c \nabla \phi_i + \frac{\phi_i (D_h - D_c)}{\phi(1-\phi) N_h D_h} \Lambda^s \nabla \phi + \right. \\ \left. + 2\chi \phi_i D_c \left(\frac{\rho_1 N_c \Lambda^s}{\phi(1-\phi) N_h D_h} - i \right) \nabla \rho_1 \right) \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $D^s = \Lambda^s \left(\frac{1}{\phi N_c} + \frac{1}{(1-\phi) N_h} \right)$, $\Lambda^s = ((\phi N_c D_c)^{-1} + ((1-\phi) N_h D_h)^{-1})^{-1}$.

Уравнения для переменных ϕ и ρ_1 принимают вид

$$\begin{aligned} \dot{\phi} = \nabla(D^s \nabla \phi - 2\chi(\rho_1/\phi) \Lambda^s \nabla \rho_1) \\ \dot{\rho}_1 = \nabla((\rho_1/\phi)(D^s - D_c) \nabla \phi - \\ - 2\chi(\rho_1/\phi)^2 \Lambda^s \nabla \rho_1 + D_c(1 - 2\chi N_c \sigma^2 \phi) \nabla \rho_1) \end{aligned} \quad (11)$$

и при заменах $D^s \rightarrow D^f$, $\Lambda^s \rightarrow \Lambda^f$ в точности переходят в уравнения (8), полученные выше для модели быстрой диффузии.

Выведенные ранее диффузионные уравнения в переменных ϕ и ρ_1 для реагирующих смесей гомополимера В с бернуллиевым сополимером АВ [1] и с сополимером АВ, строение которого полностью определяется его диадным составом [2, 3], являются частными случаями уравнений (8) и (11). Это нетрудно проверить, подставляя в соотношения (8) и (11) выражения для дисперсии σ^2 , приведенные в работах [1] и [2, 3] соответственно.

Заметим, что в настоящей работе уравнение для ρ_1 было получено без использования производной $d\rho/d\phi$, а в работах [1–3] такая производная вводилась. Это означает, что данную величину можно использовать в уравнениях линейной неравновесной термодинамики, хотя она и не является в буквальном смысле обменным химическим потенциалом.

Таким образом, в данной работе выведены диффузионные уравнения в терминах переменных ϕ и ρ_1 для смеси гомополимер В–статистический сополимер АВ с любым распределением звеньев. Отметим, что эти уравнения являются замкнутыми только для смеси, содержащей бернуллиев сополимер; в данном случае $\sigma^2 = \sigma^2(\phi, \rho_1) = (\rho_1/\phi)(1 - \rho_1/\phi)$. В общем случае для расчета дисперсии σ^2 необходимо использовать функцию распределения $\{\phi_i\}$.

Свободная энергия реагирующей смеси

Как показано в работах [5, 6, 12], строение цепи статистического сополимера – продукта полимераналогичной реакции, протекающей в однородной равновесной смеси, может быть описано точно. Однако в общем случае параметры распределения звеньев нельзя выразить через конечное число переменных – вероятностей последовательностей звеньев заданной длины (диад, триад, тетрад и т.д.). Используя конечный набор переменных, можно получить приближенное решение. Так, если предположить, что строение цепи слева и справа от произвольной последовательности из n звеньев нескоррелировано, то распределение звеньев в такой цепи называется марковским распределением n -го порядка. Можно показать, что при этом вероятности последовательностей не более, чем из n звеньев, совпадают с точным решением, а более длинных – нет.

В неоднородной системе необходимо учитывать взаимодиффузию, и в этом случае точное решение для параметров распределения звеньев неизвестно. В работах [1–4] были выведены реак-

ционно-диффузионные уравнения для наборов переменных сокращенного описания, а именно: $\{\phi, \rho_1\}$ для реакции только с межцепным эффектом и $\{\phi, \rho_1, \rho_2\}$ для реакции с межцепным эффектом и аддитивным эффектом соседних звеньев. Существенную трудность при этом составляло нахождение выражения для свободной энергии смеси (а точнее, для структурной энтропии) в терминах выбранных переменных. Теперь мы покажем, что эту задачу можно существенно упростить, пользуясь результатами, полученными для марковских приближений.

Структуру марковских сополимеров можно охарактеризовать информационной энтропией h_{inf} . Эта величина вводится в теории информации [13] как мера упорядоченности случайных последовательностей

$$h_{inf} = -\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k} \sum_{U_k} p_{U_k} \log_m p_{U_k}, \quad (12)$$

где p_{U_k} – вероятность выборочной последовательности U_k длиной k , m – число возможных состояний элемента последовательности.

Выражение для информационной энтропии одномарковского сополимера, состоящего из звеньев двух типов А и В, имеет вид [12]

$$h_{inf} = -p_{AA} \log_2 p_{AA} - 2p_{AB} \log_2 p_{AB} - p_{BB} \log_2 p_{BB} + p_A \log_2 p_A + p_B \log_2 p_B \quad (13)$$

Здесь $p_A = \rho_1/\phi$, $p_B = 1 - p_A$ – вероятности того, что наугад выбранное звено сополимера имеет тип А или В соответственно, p_{AA} , p_{AB} , p_{BB} – аналогичные вероятности для диад АА, АВ и ВВ.

В работе [3] было показано, что смесь, в которой сополимер АВ образуется в ходе полимераналогичной реакции, является термодинамической системой. Как известно, структурная составляющая энтропии термодинамической системы однозначно связана с информационной энтропией этой системы. Действительно, из формулы (1) следует, что структурная энтропия при описании смеси в терминах переменных ϕ, ρ_1, ρ_2 имеет вид

$$S_{str}(\phi, \rho_1, \rho_2)/k_B = \rho_1 \ln \rho_1 + (\phi - \rho_1) \ln(\phi - \rho_1) - \rho_2 \ln \rho_2 - 2(\rho_1 - \rho_2) \ln(\rho_1 - \rho_2) - (\phi - 2\rho_1 + \rho_2) \ln(\phi - 2\rho_1 + \rho_2) \quad (14)$$

Сравнивая выражения (13) и (14), легко обнаружить, что они связаны простым соотношением

$$S_{str}/k_B = \phi h_{inf} \ln 2 \quad (15)$$

Следовательно, описание реагирующей смеси в терминах переменных ϕ, ρ_1, ρ_2 в точности соответствует одномарковскому приближению. Таким образом, этот результат, достаточно очевидный для однородной смеси, обобщается на неоднородную систему, в которой протекают процессы взаимодиффузии.

Отметим, что получить выражение (14) для информационной энтропии значительно проще, чем формулу (13) для термодинамической структурной энтропии. Исходя из этого, можно предположить, что понятие информационной энтропии удобно использовать для расчета структурной составляющей энтропии в любой термодинамической системе, содержащей статистические сополимеры. Покажем это на примере следующей задачи.

Реакционно-диффузионные уравнения в двумарковском приближении

Для большого числа полимераналогичных реакций в растворе принимают [5, 6, 12], что константы скорости превращения звеньев в реакции $A \rightarrow B$ зависят от сорта только ближайших по цепи звеньев. В этом случае можно показать [14], что в любой момент времени вероятности последовательностей звеньев слева и справа от диады непрореагировавших звеньев AA независимы. Данное утверждение сохраняет силу и в расплаве, где нужно учитывать межцепной эффект [6, 15]. Кинетика такой реакции в смеси гомополимер B-статистический сополимер AB полностью описывается с помощью переменных $\phi, \rho_1, \rho_2, \rho_{3A}$, где первые три переменные введены ранее, а ρ_{3A} – отношение числа триад AAA к общему числу звеньев [5, 6, 12].

В неоднородной системе конечного числа переменных недостаточно, чтобы точно описать кинетику реакции. Действительно, в диффузионные уравнения (8) и (11) для переменной ρ_1 входит дисперсия доли звеньев A в сополимере. Эта величина вычисляется, исходя из функции распределения сополимера по составу, которую нельзя выразить через конечное число переменных, используя, например, марковские приближения.

В двумарковском приближении распределение звеньев в цепях сополимера определяется вероятностями шести типов триад: $p_{AAA}, p_{AAB}, p_{ABA}, p_{ABB}, p_{BAB}, p_{BBB}$. Используя соотношения $p_A + p_B = 1, p_A = p_{AB} + p_{AA}, p_B = p_{AB} + p_{BB}, p_{AA} = p_{AAA} + p_{AAB}, p_{AB} = p_{ABA} + p_{ABB}, p_{BB} = p_{BBB} + p_{BAB}$ можно выразить эти вероятности через переменные $\{\rho_i\} = \{\phi, \rho_1, \rho_2, \rho_{3A}, \rho_{3B}\}$, где $\rho_1 = p_A/\phi, \rho_2 = p_{AA}/\phi, \rho_{3A} = p_{AAA}/\phi, \rho_{3B} = p_{ABA}/\phi$.

Реакционно-диффузионные уравнения для переменных $\{\rho_i\}$ в двумарковском приближении имеют вид

$$\dot{\rho}_i = \nabla \left(\sum_m D_{im} \nabla \rho_m \right) + g_i, \\ D_{im} = \sum_k \Lambda_{ik} \frac{1}{k_B T} \frac{\partial^2 f}{\partial \rho_k \partial \rho_m} \quad (16)$$

Здесь $\{g_i(\{\rho_i\})\} = \{0, g_1, g_2, g_{3A}, g_{3B}\}$ – реакционные источники, вид которых определяется механизмом реакции. Эти уравнения применимы только для локально-равновесной системы, т.е. при относительно небольших значениях констант скорости реакции.

Влияние межцепных взаимодействий можно учесть, вводя соответствующие члены в выражения для $f, \Lambda_{ik}, \{g_i\}$. Задача такого рода была решена в работе [16], где описано протекание полимераналогичной реакции в смеси статистических сополимеров, между цепями которых могут образовываться водородные связи.

Кинетические коэффициенты Онзагера можно рассчитать по формуле Грина–Кубо [7]. В данной работе мы остановимся на выводе выражения для свободной энергии f .

В двумарковском приближении выражение для информационной энтропии имеет вид

$$h_{inf} = -p_{AAA} \lg_2 p_{AAA} - 2p_{AAB} \lg_2 p_{AAB} - \\ - p_{ABA} \lg_2 p_{ABA} - 2p_{ABB} \lg_2 p_{ABB} - p_{BAB} \lg_2 p_{BAB} - \\ - p_{BBB} \lg_2 p_{BBB} + p_{AA} \lg_2 p_{AA} + 2p_{AB} \lg_2 p_{AB} + \\ + p_{BB} \lg_2 p_{BB}, \quad (17)$$

где $p_{AAA}, p_{AAB}, p_{ABA}, p_{ABB}, p_{BAB}, p_{BBB}$ – вероятности нахождения соответствующих триад. Используя формулу (15) и выражая вероятности триад и диад через переменные $\{\rho_i\}$, получаем формулу для термодинамической структурной энтропии:

$$S_{str}/k_B = -\rho_{3A} \ln \rho_{3A} - 2(\rho_2 - \rho_{3A}) \ln (\rho_2 - \rho_{3A}) - \\ - \rho_{3B} \ln \rho_{3B} - 2(\rho_1 - \rho_2 - \rho_{3B}) \ln (\rho_1 - \rho_2 - \rho_{3B}) - \\ - (\rho_1 - 2\rho_2 + \rho_{3A}) \ln (\rho_1 - 2\rho_2 + \rho_{3A}) - \\ - (\phi - 3\rho_1 + 2\rho_2 + \rho_{3B}) \ln (\phi - 3\rho_1 + 2\rho_2 + \rho_{3B}) + \\ + \rho_2 \ln \rho_2 + 2(\rho_1 - \rho_2) \ln (\rho_1 - \rho_2) + \\ + (\phi - 2\rho_1 + \rho_2) \ln (\phi - 2\rho_1 + \rho_2) \quad (18)$$

Два других вклада в свободную энергию смеси $f(\{\rho_i\})$, трансляционная энтропия цепей и энергия взаимодействия звеньев (посредством ван-дер-ва-

альсовых сил), будут такими же, как и при описании в терминах переменных ϕ , ρ_1 , ρ_2 . Используя формулу (1), находим явное выражение для свободной энергии в двумарковском приближении

$$\frac{f(\phi, \rho_1, \rho_2, \rho_{3A}, \rho_{3B})}{k_B T} = \frac{\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) - \frac{S_{str}}{k_B} + \chi \rho_1 (1-\rho_1)}{N_c} \quad (19)$$

Подставляя это выражение в уравнения (16), можно описать кинетику реакции и распределение звеньев в реагирующих цепях точнее, чем в одномарковском приближении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предложен новый способ вывода уравнений взаимодиффузии для смеси гомополимер В—статистический сополимер АВ, в которой сополимер является продуктом необратимой полимераналогичной реакции $A \rightarrow B$. Впервые рассмотрен сополимер с произвольным распределением звеньев.

Показано, что свободную энергию реагирующей смеси проще вычислять не методом квазивынновесного статистического оператора, а расчитывая информационную энтропию системы. В качестве примера получено выражение для свободной энергии в двумарковском приближении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кудрявцев Я.В., Яшин В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 8. С. 139.

2. Говорун Е.Н., Яшин В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 8. С. 116.
3. Yashin V., Kudryavtsev Ya., Govorun E., Litmanovich A. // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 1. P. 247.
4. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Яшин В.В., Ермаков И.В., Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 8.
5. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
6. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reactions. Chichester: Wiley, 1995.
7. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
8. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.
9. Akcasu A.Z. // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 4. P. 679.
10. Kawasaki K., Sekimoto K. // Physica. A. 1988. V. 148. № 3. P. 361.
11. Kawasaki K., Sekimoto K. // Physica. A. 1987. V. 143. № 3. P. 349.
12. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
13. Яглом А.М., Яглом И.М. Вероятность и информация. М.: Наука, 1973.
14. Митюшин Л.Г. // Проблемы передачи информации. 1973. Т. 9. № 2. С. 81.
15. Litmanovich A.D. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 11. P. 269.
16. Kudryavtsev Ya.V., Litmanovich A.D., Makeev A.G., Bogomolov S.V. // Macromol. Theory Simul. 1999. V. 8. № 2. P. 161.

A New Approach to the Description of a Polymer-Analogous Reaction and Interdiffusion in a Blend of Compatible Polymers

Ya. V. Kudryavtsev*, E. N. Govorun**, and A. D. Litmanovich*

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia

**Faculty of Physics, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract—A new approach was developed to the theory of polymer-analogous transformations in a compositionally inhomogeneous polymer blend. Diffusion equations describing the evolution of blend composition were derived for an arbitrary distribution of units in the chains of copolymer produced in the course of reaction. The calculation of the free energy of the blend was shown to be much simplified by using information entropy. As an example, an expression for the free energy was obtained in terms of variables describing a distribution of triads of various types in reacting chains.