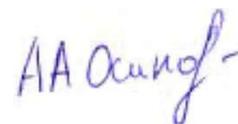


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

На правах рукописи



ОСИПОВ АНДРЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

**КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДА**

1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент К.А. Терещенко

Казань-2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИЗА И ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.....	12
1.1 Механизм и кинетические особенности свободнорадикальной полимеризации.....	12
1.1.1 Инициирование цепи.....	14
1.1.2 Рост цепи.....	22
1.1.3 Обрыв цепи.....	29
1.1.4 Передача цепи.....	31
1.2 Кинетические эффекты, связанные с диффузионным ограничением реакций радикальной полимеризации, и их математическое моделирование.....	33
1.3 Механизмы радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи.....	49
1.3.1 Полимеризация с участием стабильных радикалов.....	54
1.3.2 Радикальная полимеризация с переносом атома.....	62
1.3.3 Радикальная полимеризация с вырожденной передачей цепи.....	79
ГЛАВА 2 ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДА В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАМКАХ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	97
2.1 Вывод уравнений кинетической модели.....	97
2.2 Решение обратной кинетической задачи.....	152
ГЛАВА 3 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДА.....	168

3.1 Влияние условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата.....	169
3.2 Влияние конверсии метилметакрилата на функционирование радикальных и координационных активных центров в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида.....	194
3.3 Влияние условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора на скорость полимеризации и синдиотактичность полиметилметакрилата.....	201
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	213
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	216

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Свободнорадикальная полимеризация широко используется для синтеза полимеров из-за простоты ее организации. При добавлении в этот процесс так называемых контролирующих агентов радикально растущие цепи начинают обратимо деактивироваться, молекулярная масса полимера растет медленнее, и ее становится проще контролировать. Но открытым остается вопрос, как в радикальной полимеризации добиться контроля стереорегулярности, то есть упорядоченности чередования заместителей полимерной цепи. Ю.Б. Монаков и его ученики показали, что добавление металлоцена в процесс синтеза полиметилметакрилата приводит к появлению координационных активных центров, что увеличивает синдиотактичность¹ полиметилметакрилата и придает полиметилметакрилату макроиницирующую способность².

Синдиотактический полиметилметакрилат стеклуется при более высокой температуре, чем изотактический, а значит имеет более широкий температурный диапазон эксплуатации. Поэтому воздействие металлоценов на радикальную полимеризацию можно использовать в практических целях. Для прогноза этого воздействия нужно понять механизм каталитического действия металлоценов. Важно установить, как условия полимеризации влияют на способность металлоцена обратимо деактивировать радикальные активные центры и активировать координационные активные центры. Для ответа на этот вопрос

¹ Синдиотактичность в данной работе количественно выражается мольной долей синдиотактических триад.

² Цепи полиметилметакрилата, получаемого радикальной полимеризацией с участием металлоценов, содержат в качестве концевых групп фрагменты молекул металлоценов. Некоторые из этих концевых групп способны отщепляться от цепей полиметилметакрилата, оставляя на концах этих цепей радикальные активные центры полимеризации. Другие концевые группы являются координационными активными центрами полимеризации. Такие цепи полиметилметакрилата инициируют полимеризацию при добавлении их к новой порции метилметакрилата и входят в структуру получаемого при этом полиметилметакрилата. По определению такой полиметилметакрилат является макроинициатором. Макроиницирующая способность количественно определяется по тангенсу угла наклона временной зависимости конверсии метилметакрилата при его полимеризации с участием полиметилметакрилатного макроинициатора.

В.М. Янборисов, Н.В. Улитин и К.А. Терещенко в своих исследованиях моделировали кинетику радикальной полимеризации метилметакрилата, но с участием металлоцена только одного типа – ферроцена. Поэтому целостная картина о механизме каталитического действия всех, в том числе галогенсодержащих, металлоценов в радикальной полимеризации метилметакрилата еще не создана. Ее создание является актуальной научной задачей, так как формирует теоретический фундамент для обоснованного выбора типа металлоцена и условий синтеза полиметилметакрилата под конкретную область его применения: органическое стекло, искусственный акриловый камень или акриловый клей. Объектом исследования стала радикальная полимеризация метилметакрилата с участием галогенсодержащего металлоцена – цирконоцендихлорида. Предмет исследования – механизм каталитического действия цирконоцендихлорида³. Этот металлоцен выбран из-за его высокой активности в ионно-координационной полимеризации. Результаты данного исследования анализируются с точки зрения их практической значимости для технологии отверждения акрилового клея, что обусловлено востребованностью последнего в автомобилестроении, судостроении, машиностроении и электронике.

Цель работы – теоретическое описание кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и анализ механизма каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в этом процессе.

³ Действие металлоценов на радикальную полимеризацию сложное. С одной стороны, металлоцены способствуют образованию координационных активных центров, то есть выступают как классические катализаторы координационной полимеризации. С другой стороны, металлоцены могут как ускорить радикальный рост цепи за счет того, что они катализируют распад инициатора полимеризации, так и замедлить его за счет того, что они вступают в реакцию с радикально растущими цепями, обратимо деактивируя их. В результате скорость радикальной полимеризации с участием металлоценов может быть меньше, равной или больше скорости свободнорадикальной полимеризации в зависимости от типа металлоцена и его концентрации. То есть нельзя сказать, что металлоцены оказывают на радикальную полимеризацию однозначно каталитическое действие, но можно сказать, что есть реакции радикальной полимеризации, которые металлоценами однозначно катализируются. С учетом этой оговорки действие цирконоцендихлорида на радикальную полимеризацию метилметакрилата в данной работе называется каталитическим действием.

Для достижения поставленной цели в диссертации решены следующие задачи.

1. Обоснование механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования, установление наиболее значимых реакций этого механизма и температурных зависимостей констант скоростей этих реакций.

2. Установление влияния начальных условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на скорость полимеризации и молекулярные характеристики полиметилметакрилата.

3. Установление влияния конверсии метилметакрилата на функционирование радикальных и координационных активных центров в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида.

4. Установление влияния начальных условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на макроиницирующую способность полиметилметакрилата.

Научная новизна

В рамках кинетического моделирования обоснован механизм каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата, включающий в себя следующие реакции: взаимодействие цирконоцендихлорида с инициатором (ускоряющее распад инициатора); образование неактивного комплекса цирконоцендихлорида с метилметакрилатом; взаимодействие цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями, приводящее к образованию координационных активных центров двух типов и координационному росту цепи на них; распад цирконоцендихлорида с образованием свободных радикалов (при фотоиницировании). Установлены наиболее значимые реакции этого механизма. Установлено, что координационные активные центры образуются по реакциям с наименьшими стерическими затруднениями, в которых атом циркония в аддуктах цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями имеет не более 4-х лигандов.

В результате кинетических расчетов установлено влияние температуры полимеризации, отношения концентрации цирконоцендихлорида к концентрации инициаторов (пероксида бензоила, гидропероксида этилбензола и аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия) на соотношение скоростей радикального и координационного роста цепи, скорость полимеризации, молекулярные характеристики и макроиницирующую способность полиметилметакрилата.

Установлено, что в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида формируются не только радикальные и координационные активные центры, но и их спящие формы. Спящие формы координационных активных центров теряют стабильность и превращаются в их активные формы при увеличении конверсии метилметакрилата и уменьшении концентрации радикально растущих цепей.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты диссертации: 1. формируют представления о детальной кинетике радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и механизме каталитического действия цирконоцендихлорида на формирование и функционирование радикальных и координационных активных центров в данном процессе. 2. формируют теоретический фундамент для разработки технологий синтеза полиметилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, позволяющих контролировать его стереорегулярность. 3. позволяют оценивать время отверждения акриловых клеев, содержащих в своем составе цирконоцендихлорид или полиметилметакрилат, который получен с участием цирконоцендихлорида.

Методология и методы исследования

Кинетическое обоснование механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата осуществлялось по принципу выдвижения гипотезы и ее подтверждения.

Гипотеза заключалась в том, что цирконоцендихлорид в радикальной полимеризации метилметакрилата вступает в реакции согласно механизму, полученному А.К. Фризен с помощью квантово-химического моделирования и

опубликованному в открытых источниках. Квантово-химическое моделирование проводилось в программе Priroda 06 методом PBE/3z и в программе Gaussian'09 методом TPSS/TPSS/TZVP.

Верификация гипотезы осуществлялась путем построения такой кинетической модели радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, которая обеспечивает удовлетворительный уровень согласования следующих расчетных и экспериментальных данных:

1. временных зависимостей конверсии метилметакрилата (по данным дилатометрии);
2. конверсионных зависимостей средних молекулярных масс полиметилметакрилата (определенных методом гель-проникающей хроматографии);
3. значений доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата (определенных методами ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии).

Эти экспериментальные данные предоставлены лабораторией полимерной химии Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН и опубликованы в открытых источниках.

Успешное прохождение такой верификации означает, что результаты квантово-химического и кинетического моделирования, а также результаты экспериментального исследования кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, находятся во взаимном согласовании друг с другом, то есть выдвинутая гипотеза верифицирована по всем имеющимся данным, а данные не имеют внутренних противоречий.

Поскольку в использованных экспериментальных данных отсутствовала информация о статистических свойствах распределения погрешности измерений, гипотеза подтверждалась не в рамках статистического анализа. Вместо этого применен подход, заключающийся в расчете интервалов неопределенности по параметрам модели, каждая точка внутри которых описывает экспериментальные данные в пределах их погрешности. Количественно эти погрешности по каждому типу данных (в виде относительных погрешностей) оценены по

экспериментальным данным, полученным по тем же методологиям, из открытых источников. Так как экспериментальные данные оценивались относительными погрешностями, точность кинетической модели оценивалась средними абсолютными ошибками в процентах (mean absolute percentage error, MAPE). Таким образом, гипотеза считалась верифицированной, поскольку параметры кинетической модели имели ненулевые интервалы неопределенности, что соответствовало условию $MAPE < \text{относительной погрешности эксперимента}$ по всем типам экспериментальных данных.

Для записи уравнений кинетической модели использовался метод производящих функций. Температурные зависимости констант скоростей реакций определялись в результате решения обратной кинетической задачи. То есть параметры этих температурных зависимостей являлись переменными функционала расхождения между расчетными и экспериментальными данными и были установлены в результате его минимизации.

Положения, выносимые на защиту

1. Кинетически обоснованный механизм каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата.
2. Температурные зависимости констант скоростей радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и радикальной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора.
3. Кинетические закономерности радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и обоснованный с помощью кинетических расчетов механизм каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи (с учетом выделения в нем наиболее значимых реакций).
4. Закономерности влияния условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на скорость полимеризации, молекулярные характеристики полиметилметакрилата и его макроиницирующую способность.

Достоверность научных положений и результатов работы обусловлена их согласованием с экспериментальными данными и данными квантово-химического моделирования, опубликованными в открытых источниках.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения поставленных задач, анализе результатов, формулировании выводов и участии в написании и подготовке публикаций. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Соответствие специальности

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 2: «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных... каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических... и других методов исследования.»; п. 3 в части «усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций»; п. 6 в части «математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов».

Апробация результатов работы

Результаты работы обсуждались на XIII Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2023), XXXIV Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2024), IX Всероссийской (заочной) научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2024), II Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий (Материаловедение-2024)» (Казань, 2024).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и 5 публикаций в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 258 страницах, содержит 58 рисунков и 5 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, насчитывающего 362 наименования.

ГЛАВА 1 МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИЗА И ИНГИБИРОВАНИЯ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В главе 1 рассмотрены современные представления о механизмах катализа и ингибирования радикальной полимеризации. Рассмотрен классический механизм свободнорадикальной полимеризации. Рассмотрены различные механизмы радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи⁴ (от англ. Reversible-Deactivation Radical Polymerization, или RDRP), в которых под действием контролирующих агентов (в некоторых вариациях RDRP называемых катализаторами) происходит ускорение одних реакций и замедление других реакций классического механизма свободнорадикальной полимеризации. В заключении главы 1 на основании представленной в ней информации сформулирована гипотеза о механизме каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата.

1.1 Механизм и кинетические особенности свободнорадикальной полимеризации

Свободнорадикальная полимеризация – одна из наиболее распространенных разновидностей синтеза полимеров [1]. На это есть ряд причин.

Во-первых, свободнорадикальная полимеризация – некаталитический процесс, а значит при ее осуществлении нет опасности отравления катализатора. Поэтому кинетика свободнорадикальной полимеризации и молекулярные характеристики полимера, получаемого в процессе нее, слабо зависят от примесей в составе реакционной системы [1]. Дополнительных технологических операций для удаления примесей не требуется. Вследствие этого свободнорадикальную полимеризацию можно проводить с участием мономеров, неочищенных от

⁴ Здесь и далее под термином «цепь» понимается полимерная цепь, если специально не оговаривается что-то другое.

стабилизаторов, в присутствии следовых количеств кислорода или в неочищенных от примесей растворителях [2].

Во-вторых, свободнорадикальная полимеризация может быть проведена любым способом: в массе, в растворе, в суспензии или в эмульсии [1].

И наконец, в-третьих, при проведении свободнорадикальной полимеризации в массе получается высокочистый полимер, не содержащий остатки растворителя и катализатора [1]. Это особенно актуально при получении оптически прозрачных полимеров, таких как полиметилметакрилат (органическое стекло). Именно поэтому для полиметилметакрилата свободнорадикальная полимеризация в массе – основной способ синтеза [1].

Становление теории свободнорадикальной полимеризации пришлось на 1910-1950 гг. [3]. Было установлено, что механизм свободнорадикальной полимеризации включает в себя следующие основные реакции [2].

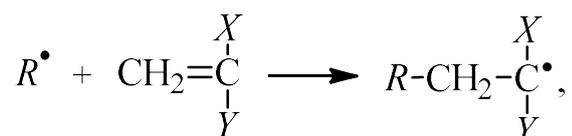
1. Инициирование цепи.

1.1. Распад инициатора:



где I – инициатор, R^{\bullet} – первичный радикал⁵.

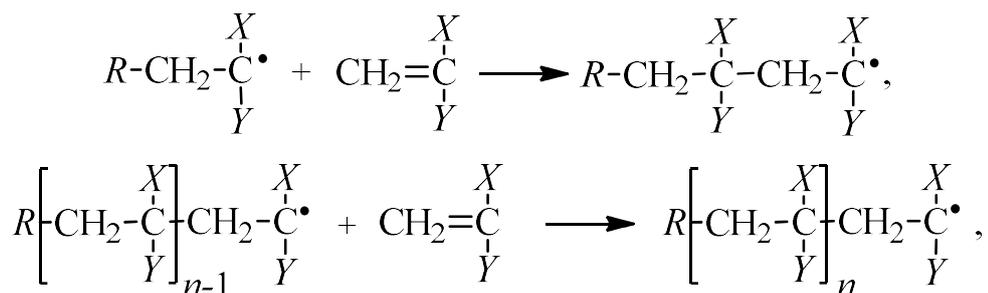
1.2. Образование радикально растущей цепи:



где $\text{CH}_2 = \text{CXY}$ – общая формула мономера свободнорадикальной полимеризации, X и Y – заместители [2]. Например, в случае полимеризации метилметакрилата $X = \text{CH}_3$, $Y = \text{COOCH}_3$. Фрагменты $=\text{CXY}$ и $-\text{CXY}-$ называются «головой», фрагменты $\text{CH}_2 =$ и $-\text{CH}_2-$ – «хвостом» [2].

⁵ Здесь и далее условные обозначения химических структур или их фрагментов записаны курсивом (общепринятые обозначения атомов записаны без курсива): I – молекула инициатора (но I без курсива – атом иода); M – молекула мономера; X, Y, Z, R, R', R'' (без индекса, либо с индексом 0) – фрагменты молекулы (но R в математических формулах – универсальная газовая постоянная), R, R', P (с подстрочным индексом) – радикально растущая, спящая и неактивная полимерные цепи соответственно (значение индекса равно степени полимеризации, но при записи суммарной концентрации R, R', P индекс не записывался), Ph – фенил, Mt – атом металла (надстрочный индекс показывает степень окисления), L – лиганд.

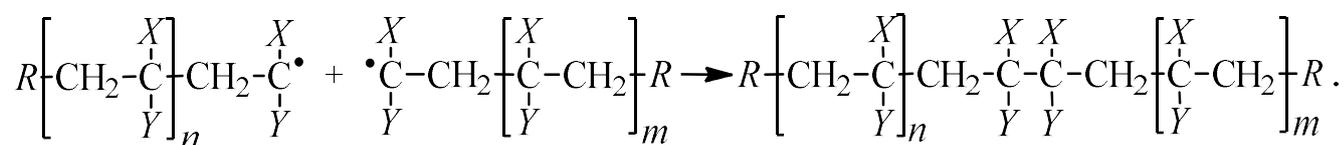
2. Рост цепи:



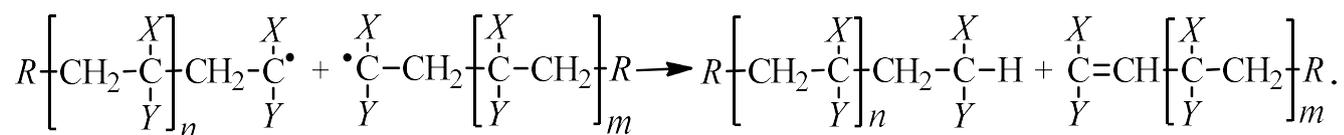
где $-\text{[CH}_2\text{-CXY]}-$ – мономерное звено цепи, n – степень полимеризации.

3. Обрыв цепи.

3.1. Рекомбинация:



3.2 Диспропорционирование:



1.1.1 Иницирование цепи

В наиболее общем виде иницирование цепи включает в себя распад инициатора с образованием первичных радикалов, распад первичных радикалов на вторичные и присоединение первичных или вторичных радикалов к молекуле мономера с образованием радикально растущей цепи (рис. 1) [2].

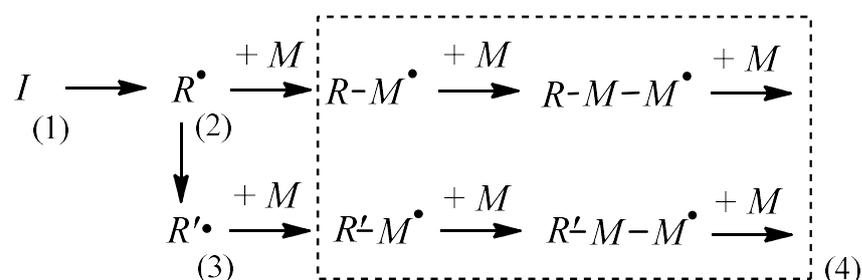
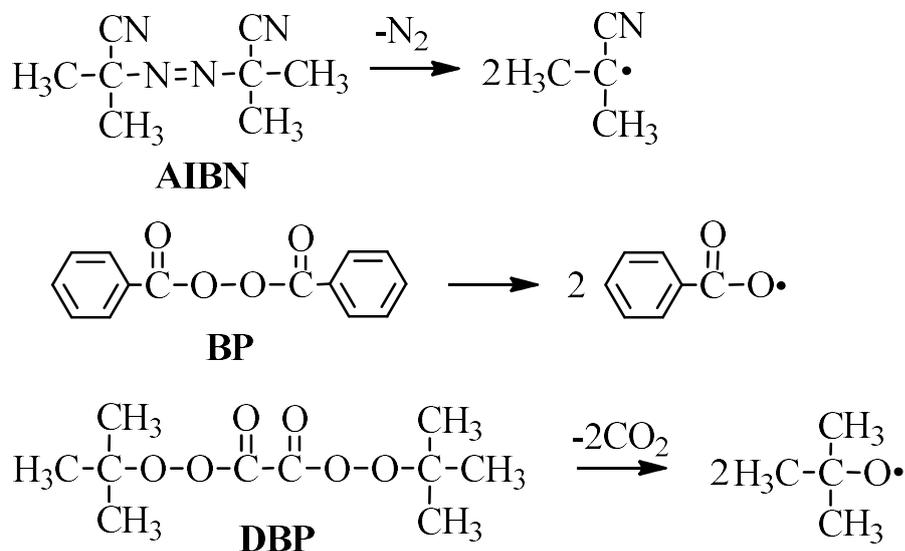


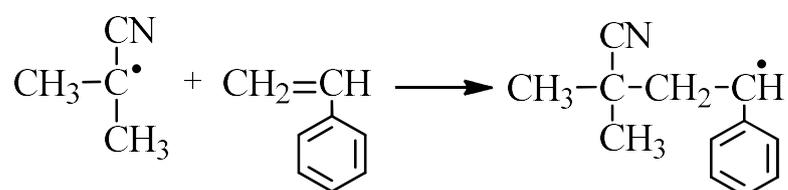
Рис. 1. Общая кинетическая схема иницирования цепи: 1 – инициатор, 2 – первичный радикал, 3 – вторичный радикал, 4 – радикально растущие цепи

Таким образом, фрагменты инициатора остаются в составе цепей, формируя так называемую «дефектную группу» [4]. Помимо инициирования к формированию «дефектных групп» также приводят некоторые типы присоединения молекул мономеров к радикально растущей цепи во время реакций роста цепи [5-7]. «Дефектные группы» ощутимо влияют на такие свойства полимеров, как устойчивость к термическому или фотохимическому разложению [2]. Существование «дефектных групп» объясняет, например, почему полиметилметакрилат, полученный свободнорадикальной полимеризацией, и полиметилметакрилат, полученный анионной полимеризацией, имеют разную температуру термодеструкции, отличающуюся на 50 К [8].

Тремя наиболее распространенными инициаторами свободнорадикальной полимеризации являются азобисизобутиронитрил (AIBN, АИБН) [2, 9], пероксид бензоила (ВРО, ПБ) [2] и ди-трет-бутилпероксид (DBP, ДТБП) [2]. Распад этих инициаторов на первичные радикалы (цианоизопропил, бензоилоксирадикал и трет-бутоксирадикал) происходит следующим образом [2]:



Первичные радикалы присоединяются в основном к «хвосту» мономера [10]:



С данной реакцией конкурируют присоединение первичного радикала к «голове» мономера (рис. 2), ароматическое замещение (например, при полимеризации стирола) (рис. 2), отщепление атомов водорода с образованием вторичных радикалов (рис. 3) и распад первичных радикалов с образованием вторичных фенильного (рис. 2) и метильного (рис. 3) радикалов.

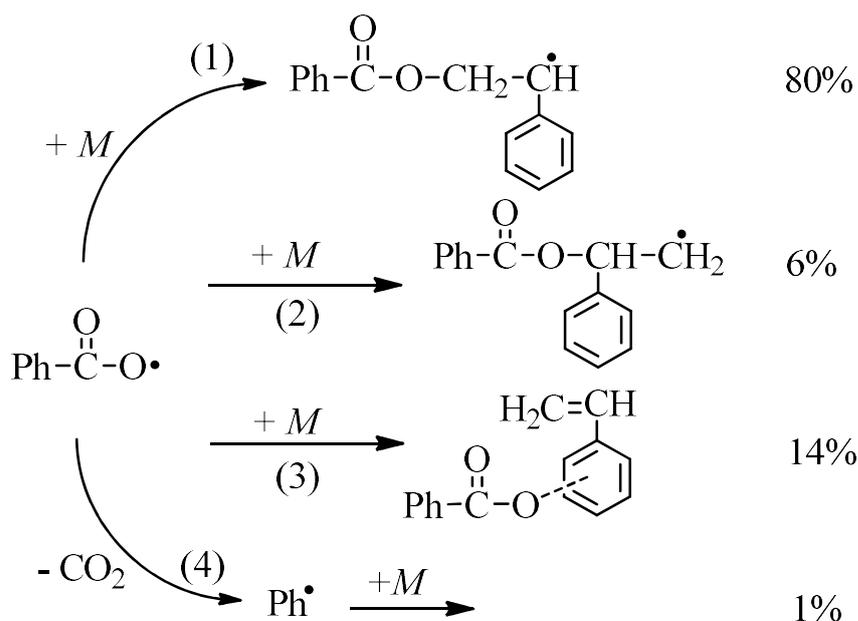


Рис. 2. Реакции бензоксирадикала в полимеризации стирола (M) и вероятности их протекания [11, 12] (вероятности даны с округлением до ближайшего целого, поэтому в сумме не дают 100%): 1 – присоединение к хвосту; 2 – присоединение к голове; 3 – ароматическое замещение; 4 – разрыв С-С связи

Региоселективность⁶ реакции присоединения радикала к «хвосту» метилметакрилата снижается в следующем ряду радикалов [2]:

1. цианоизопропил \approx метил (100% региоселективность);
2. фенил (возможно также присоединение к «голове» метилметакрилата);
3. бензоилоксирадикал (возможно также присоединение к «голове» метилметакрилата);
4. трет-бутоксирадикал.

⁶ Явление, при котором в химической реакции один путь разрыва и образования связей преобладает над остальными возможными путями. Явление возникает при синтезе изомеров.

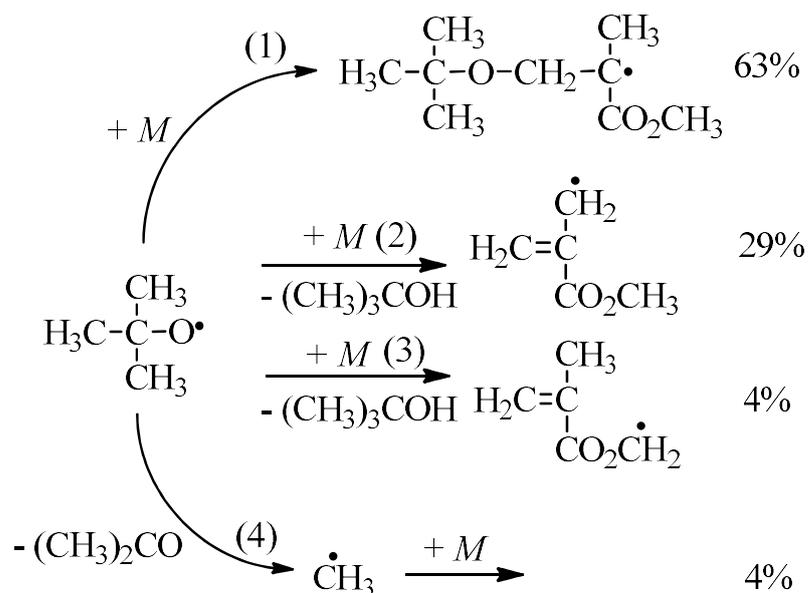
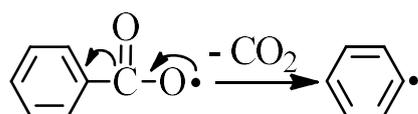


Рис. 3. Реакции трет-бутоксирадикала в полимеризации метилметакрилата (M) и вероятности их протекания [13]: 1 – присоединение к хвосту; 2, 3 – отщепление атома водорода от метилметакрилата; 4 – разрыв С-С связи

При иницировании полимеризации метилметакрилата ди-трет-бутилпероксидом (рис. 3) каждый вторичный радикал способен также присоединить молекулу метилметакрилата и образовать радикально растущую цепь. В этом случае значительная доля (33%) цепей полиметилметакрилата имеют двойную связь на конце цепи, что приводит к получению разветвленного полиметилметакрилата и ухудшает его свойства [2]. Поэтому ди-трет-бутилпероксид – нежелательный инициатор свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата.

Из двух оставшихся инициаторов образование вторичных радикалов при полимеризации метилметакрилата свойственно только пероксиду бензоила. Бензоилоксирадикал распадается на фенил и диоксид углерода:



Доля бензоилоксирадикалов, вступающих в эту реакцию, возрастает при снижении концентрации метилметакрилата, увеличении температуры и понижении давления [2].

Вторичные радикалы могут также образовываться при взаимодействии первичных радикалов с молекулами примесей и растворителя (рис. 4). Доля первичных радикалов, вступающих в эти реакции, возрастает при увеличении отношения концентрации примесей или растворителя к концентрации мономера. Таким образом, вклад вторичных радикалов в общую скорость инициирования полимеризации должен возрастать с увеличением конверсии мономера.

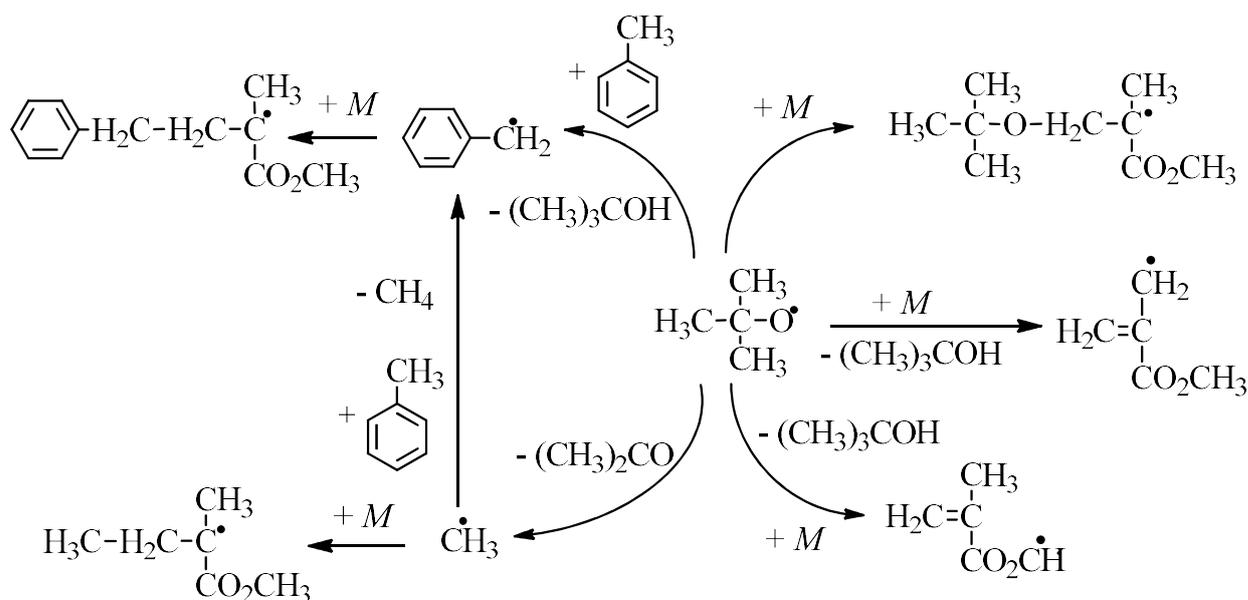


Рис. 4. Реакции первичных и вторичных радикалов при полимеризации метилметакрилата, иницированной ди-трет-бутилпероксидом в растворе толуола [14, 15]

Первичные радикалы также способны реагировать с кислородом, растворенным в мономере с образованием вторичных пероксидных радикалов, которые способны присоединяться к молекуле мономера или отщеплять атом водорода от молекулы мономера или мономерного звена (рис. 5). Общее количество радикалов в реакционной системе при этом не меняется. Однако дополнительные радикалы генерируются при распаде связей O–O образовавшихся пероксидов и гидропероксидов [2].

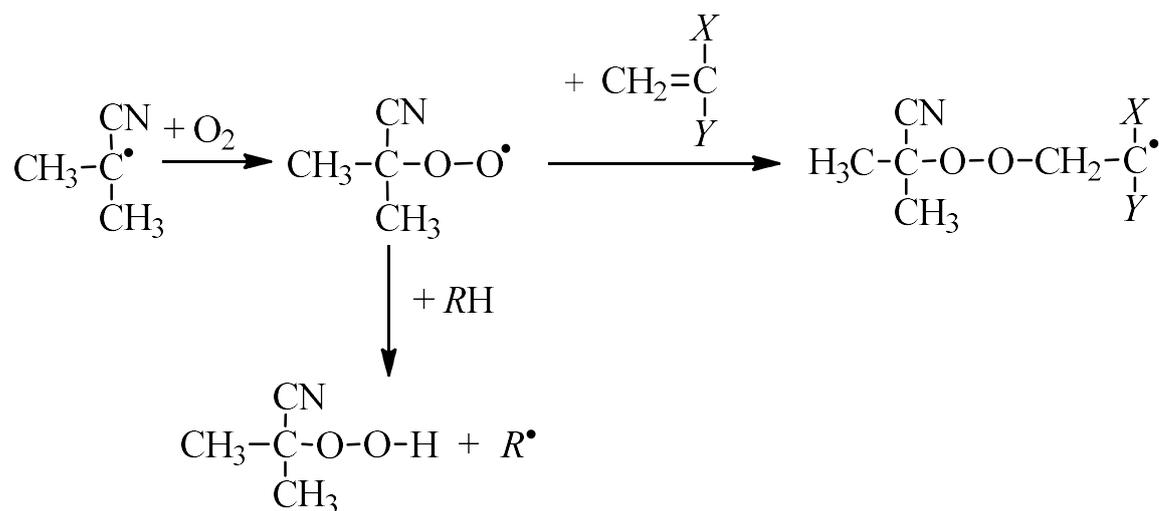


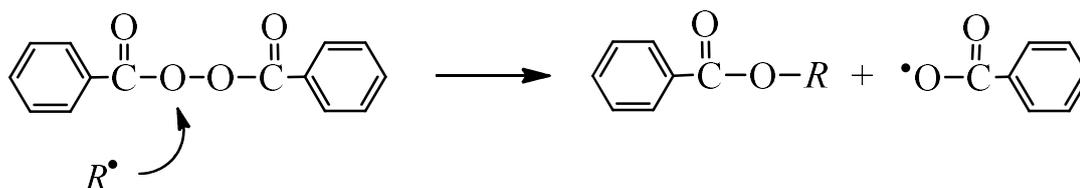
Рис. 5. Образование вторичных радикалов при взаимодействии цианоизопропила с молекулярным кислородом [16-18]

Не все первичные или вторичные радикалы в конечном итоге инициируют цепь. Этому препятствуют эффект клетки, первичный обрыв радикалов или перенос цепи на инициатор. Эффект клетки – это образное название для ситуации, в которую попадают первичные радикалы после распада инициатора [19]. Молекулы мономера или растворителя формируют «клетку», то есть создают диффузионные ограничения для разделения первичных радикалов [20]. В этой ситуации возможны два исхода: неблагоприятный – рекомбинация первичных радикалов, и благоприятный – разделение первичных радикалов в пространстве [19]. При благоприятном исходе первичные радикалы инициируют цепь, поэтому вероятность благоприятного исхода называется эффективностью инициирования [19].

При неблагоприятном исходе в реакционной системе образуются побочные продукты, которые могут ухудшать свойства полимера (рис. 6). Например, при инициировании AIBN метакрилонитрил (рис. 6, соединение 1) вступает в сополимеризацию с исходным мономером, создавая дефектные звенья цепи [10, 21], тетраметилсукцинонитрил (рис. 6, соединение 2) является токсичным, что ограничивает область применения полимера [22, 23].

Отношение скорости побочных реакций в «клетке» к скорости выхода первичных радикалов из клетки возрастает при увеличении вязкости реакционной

Из трех наиболее распространенных инициаторов передача цепи на инициатор наиболее свойственна для пероксида бензоила:



При высокой концентрации пероксида бензоила и высокой конверсии мономера эта реакция может быть доминирующей реакцией обрыва цепей, например, в полимеризации стирола [10, 24]. Перенос цепи на инициатор снижает молекулярную массу полимера, эффективность инициатора и увеличивает скорость расхода инициатора.

Помимо термического распада инициаторы (азосоединения и пероксиды) подвержены распаду под действием облучения светом (фотоиницирование), фотоиницирование происходит также при облучении светом некоторых мономеров [2]. Для инициирования полимеризации возможно также применение специальных фотоинициаторов, спектр поглощения которых не перекрывается со спектром поглощения мономера или растворителя [25, 26]. Фотоинициаторы свободнорадикальной полимеризации делятся на следующие 2 типа по механизму их разложения [27].

1. Фотоинициаторы типа I претерпевают разложение непосредственно после облучения с образованием радикалов, которые могут инициировать полимеризацию. Примеры: дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид, фенилбис(2,4,6-триметилбензоил) фосфин оксид, 2-гидрокси-2-метилпропиофенон [28].

2. Фотоинициаторы типа II (окислительно-восстановительного типа, общий механизм окислительно-восстановительных реакций представлен в работе [29]) генерируют радикалы в присутствии соинициаторов (доноров или акцепторов электронов [30]).

Примеры:

1. бензофенон, тиоксантон и их производные, и камфорхинон, соинициаторы – амины [27, 31];
2. полиимидный сетчатый полимер [32] с нанесенными атомами железа, соинициаторы – амины;
3. 2-изопропилтиоксантон, соинициаторы: этил 4-(N, N-диметиламино)бензоат, N-фенилглицин, бис-(4-трет-бутилфенил) иодония гексафторфосфат [28].

Для фотоинициирования в идеале следует выбирать монохроматический источник света. Все это делается для того, чтобы реакционная система не сильно поглощала свет (свет поглощался бы только молекулами инициатора) и скорость фотоинициирования, не зависела от глубины его проникновения в реакционную систему [2]. Из экзотических способов инициирования свободнорадикальной полимеризации можно отметить также применение магнитных инициаторов (Fe_3O_4 , FeCo , Co). В этом случае полимеризация инициируется за счет тепла, локально выделяемого вблизи этих магнитных частиц, вибрирующих в магнитном поле высокой частоты [33].

1.1.2 Рост цепи

Радикальный рост цепи осуществляется за счет присоединения конца радикально растущей цепи, содержащего радикал, к двойной $\text{C}=\text{C}$ связи мономера. В результате раскрытия $\text{C}=\text{C}$ связи радикал образуется на одном из атомов углерода. Таким образом, в каждом акте радикального роста цепи свободная валентность сохраняется. Преобладающей реакцией роста цепи является присоединение типа «голова-хвост» («голова» мономерного звена на конце радикально растущей цепи к «хвосту» молекулы мономера) [2]. Такая структура называется изорегической [34]. Рост цепи не является 100% региоселективной реакцией, возможны также присоединения «голова-голова» или «хвост-хвост» [2]. Структура полимера, в которой присоединения «голова-голова» и «хвост-хвост»

строго чередуются, называется синдиорегической, структура со случайным присоединением звеньев называется арегической [34].

Если в структурной формуле мономера $X \neq Y$, мономер обладает центром хиральности, а получающийся полимер будет характеризоваться величиной стереорегулярности. Выделяют изотактический (рис. 7, а), синдиотактический (рис. 7, б), гетеротактический (рис. 7, в) и атактический полимеры (рис. 7, г).

В ходе свободнорадикальной полимеризации концевое звено радикально растущей цепи имеет плоскую sp^2 гибридизацию (рис. 8), то есть он ахирален, в отличие от активных центров координационной и анионной полимеризации [2].

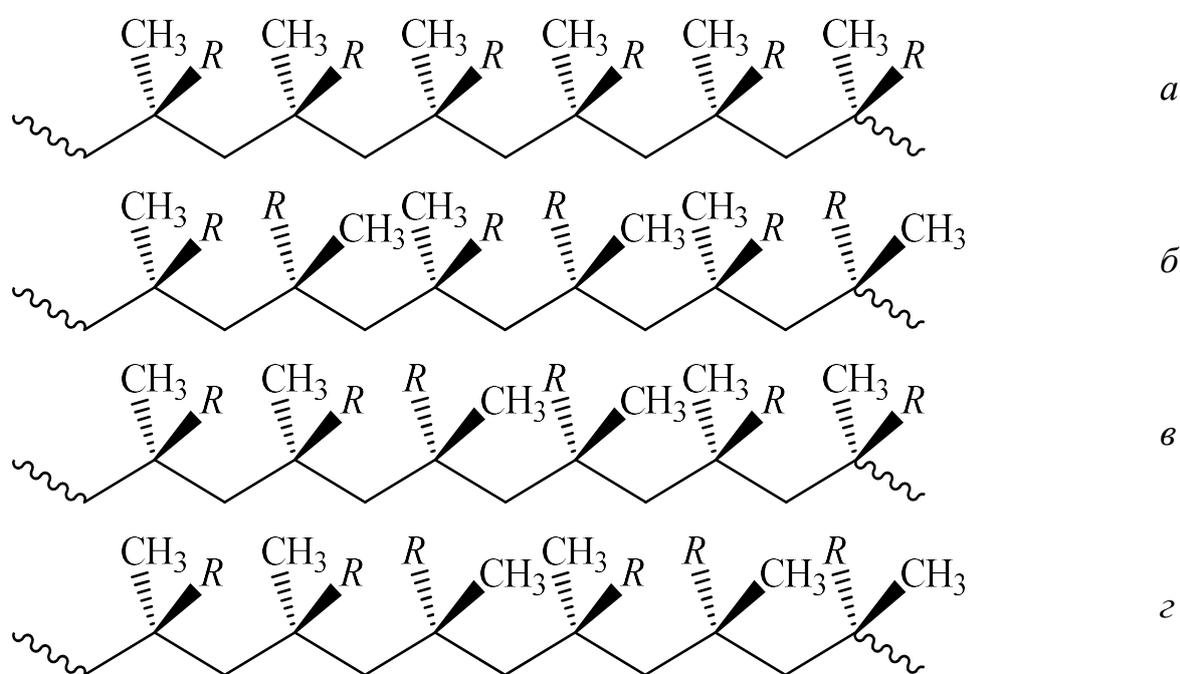


Рис. 7. Структура стереорегулярного полиметилметакрилата: а – структура изотактического полиметилметакрилата, б – структура синдиотактического полиметилметакрилата, в – структура гетеротактического полиметилметакрилата, г – структура атактического полиметилметакрилата (нерегулярная структура, в которой положение заместителей хаотично чередуется); $R - COOCH_3$

Структура, которая может быть охарактеризована показателем стереорегулярности, формируется в полимере при превращении концевого звена цепи в предконцевое звено цепи с тетраэдрической sp^3 гибридизацией.

В результате этого возможны три механизма стереорегулирования.

1. Различные варианты превращения концевое звено радикально растущей цепи в предконцевое звено радикально растущей цепи практически равновероятны:

$$P(m) = P(r) = 0.5,$$

где m – диада (пара мономерных звеньев), хиральные центры которой имеют одинаковую конфигурацию (mm – изотактическая триада), r – диада, хиральные центры которой имеют различную конфигурацию (rr – синдиотактическая триада, rm или mr – гетеротактическая триада), P – вероятность возникновения данной диады в каждом элементарном акте роста цепи. Данное равенство экспериментально наблюдается в свободнорадикальной полимеризации монозамещенных мономеров, то есть при $X = H$ [2].

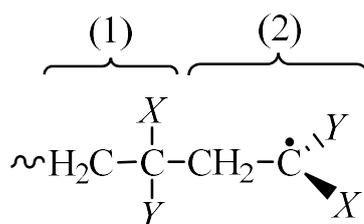


Рис. 8. Строение конца радикально растущей цепи в свободнорадикальной полимеризации: 1 – предконцевое звено, 2 – концевое звено

2. Различные варианты превращения концевое звено радикально растущей цепи в предконцевое звено радикально растущей цепи не равновероятны и зависят от строения предыдущего предконцевого звена радикально растущей цепи:

$$P(m) \neq P(r).$$

В этом случае стереорегулярность полимера подчиняется статистике Бернулли и может быть рассчитана, исходя из задания всего одного параметра $P(m)$ или $P(r)$, так как $P(m) = 1 - P(r)$. То есть частота встречаемости фрагмента любого размера в составе полимера равна удвоенному произведению вероятностей $P(m)$ и $P(r)$ в соответствующих степенях, показывающих количество данных диад в рассматриваемом фрагменте. Удвоение происходит по причине того, что

формирование этого фрагмента могло происходить в любом направлении, как от одного конца фрагмента ко второму концу, так и в обратном направлении.

3. Различные варианты превращения концевое звено радикально растущей цепи в предконцевое звено радикально растущей цепи не равновероятны и зависят от строения предыдущей диады. Стереорегулярность полимера подчиняется Марковской статистике 1-го порядка [34, 35].

Большинство полимеров, получаемых свободнорадикальной полимеризацией, подчиняется статистике Бернулли, причем $P(m) = 0.4-0.5$ для виниловых мономеров и $0.2-0.5$ для 1,1-дизамещенных мономеров. То есть в составе большинства полимеров, получаемых свободнорадикальной полимеризацией, незначительно преобладают синдиотактические триады, а в составе полиметилметакрилата они преобладают значительно [2]. Объяснение этому дали в работе [36]. Предполагается, что предконцевое и концевое звено цепи могут взаимно располагаться в разных конформациях (рис. 9).

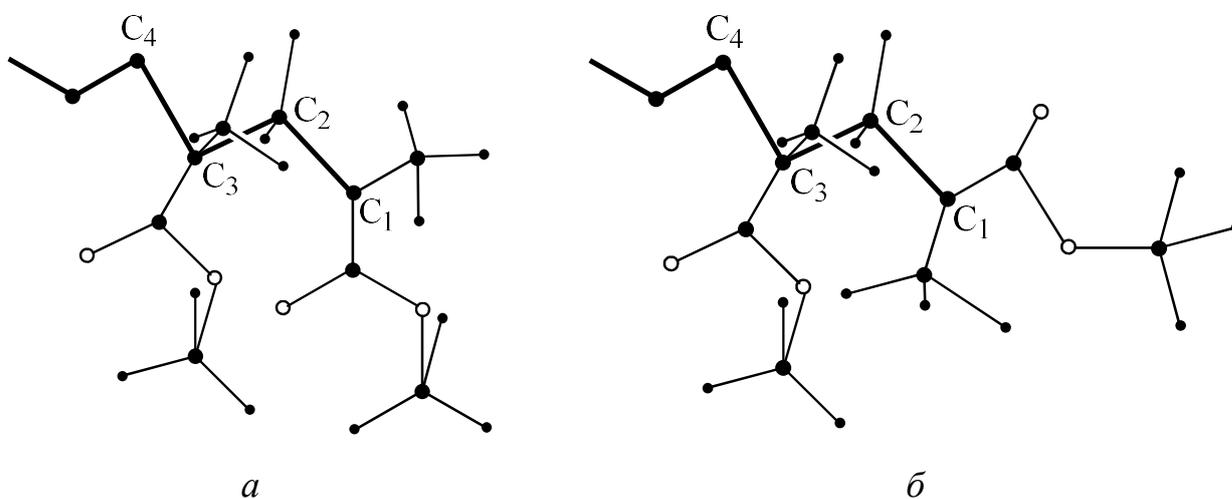


Рис. 9. Различные конформации концевое и предконцевого звена радикально растущей полиметилметакрилатной цепи [36]: *a* – стерически затрудненная конформация, *б* – стерически незатрудненная конформация: толстые линии (C_1-C_4) – С-С связи основной цепи, черные точки (крупные) – атомы углерода, черные точки (мелкие) – атомы водорода, белые точки – атомы кислорода

Разные конформации предконцевого и концевого звена обратимо переходят друг в друга. Равновесие в переходах между конформациями определяется стерическими затруднениями каждой конформации – чем они выше, тем менее вероятна эта конформация. Таким образом, предполагается, что, если все конформации стерически не затруднены, формирование любой диады при присоединении молекулы мономера равновероятно за счет свободного вращения концевого звена радикально растущей цепи вокруг связи С-С основной цепи между концевым и предконцевым звеном. Если одна из конформаций сильно стерически затруднена, более вероятно становится формирование диад типа r , в которых наиболее громоздкие заместители соседних звеньев максимально удалены друг от друга. Таким громоздким заместителем в случае метилметакрилата является COOCH_3 .

Обычно доля синдиотактических триад понижается с повышением температуры [37]. Это можно объяснить тем, что с увеличением температуры внутренняя энергия цепей становится достаточно большой для преодоления энергетического барьера перехода между стерически затрудненной и стерически незатрудненной конформациями концевого звена цепи. Также установлено, что, если проводить свободнорадикальную полимеризацию метилметакрилата в электрическом поле, с увеличением напряженности и с уменьшением частоты электрического поля в полиметилметакрилате возрастает доля изотактических триад [38]. Предполагается, что эффект связан с ориентацией полярных звеньев цепи в соответствии с направлением вектора напряженности электрического поля.

В отдельных исследованиях доказывается, что статистику Бернулли нельзя использовать для точного описания стереорегулярного состава полиметилметакрилата [39-41]. Точно это можно сделать только используя Марковскую статистику 1-го порядка. Это может быть связано с одной из двух причин: большая роль предконцевого звена в механизме стереорегулирования или низкая скорость перехода между различными конформациями концевого звена.

В большинстве случаев константа скорости роста цепи k_p имеет высокие значения более 10^2 л/(моль·с), а сама реакция является сильно экзотермической [2].

Традиционными методами измерения k_p являются метод вращающегося сектора [42, 43], пространственно-прерывистая полимеризация (spatially intermittent polymerization, ее частный случай – импульсная лазерная полимеризации) [44] и методы, основанные на применении электронного парамагнитного резонанса, при помощи которого точно измеряется концентрация радикально растущих цепей [45]. В методе импульсной лазерной полимеризации [46] мономер облучается серией коротких лазерных импульсов (время импульса менее 30 нс). При этом константа скорости роста цепи находится из равенства:

$$DP_n = k_p [M] t,$$

где DP_n – среднечисленная степень полимеризации полимера, $[M]$ – концентрация мономера, t – время между лазерными импульсами.

Константа скорости роста цепи в полимеризации метилметакрилата имеет следующую температурную зависимость [47]:

$$k_p = 2.67 \cdot 10^6 e^{-\frac{22400}{RT}}, \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}$$

В случае полимеризации метилметакрилата энтальпия реакции роста цепи ΔH_p равна 56 кДж/моль [2], энтропия реакции роста цепи ΔS_p равна 118 Дж/(моль·К) [48, 49]. Предельная температура полимеризации равна 471 К [50]. При этой температуре скорости полимеризации и деполимеризации сравниваются, поэтому полимеризация выше этой температуре невозможна. При температуре полимеризации метилметакрилата менее 373 К константа равновесия реакции роста цепи $R(i) + M \xrightleftharpoons{K_p} R(i+1)$

$$K_p = e^{\frac{\Delta H_p - \Delta S_p}{RT}} = \frac{1}{[M]_p} < 0.01,$$

и реакцией деполимеризации можно пренебречь. Здесь R – радикально растущая цепь, M – молекула метилметакрилата, i – степень полимеризации, R – универсальная газовая постоянная, $[M]_p$ – концентрация мономера, соответствующая установлению равновесия между процессами полимеризации и деполимеризации.

Для достаточно длинных цепей (при $DP > 20$) константа скорости роста цепи не зависит от степени полимеризации [43]. Для более коротких цепей константа скорости роста цепи больше [51].

Помимо различных вариантов роста цепи, передачи цепи на другие молекулы или обрыва цепи, возможна реакция внутримолекулярной перегруппировки [52], приводящая к образованию короткоцепочечного разветвления (рис. 10), цикла, появлению ненасыщенного мономерного звена и фрагментации цепи (рис. 11). Допускается миграция радикала, полученного в результате внутримолекулярной перегруппировки, вдоль цепи [2, 53].

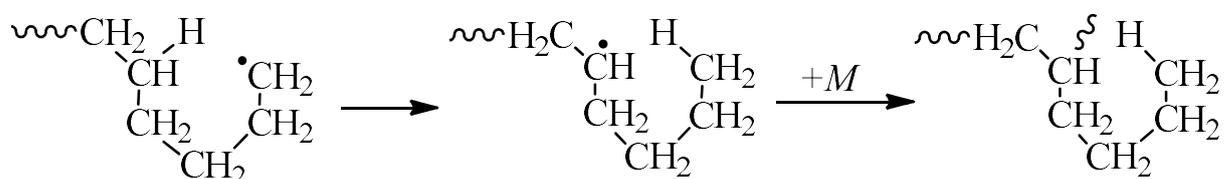


Рис. 10. Внутримолекулярная перегруппировка, приводящая к образованию короткоцепочечного разветвления цепи [2]

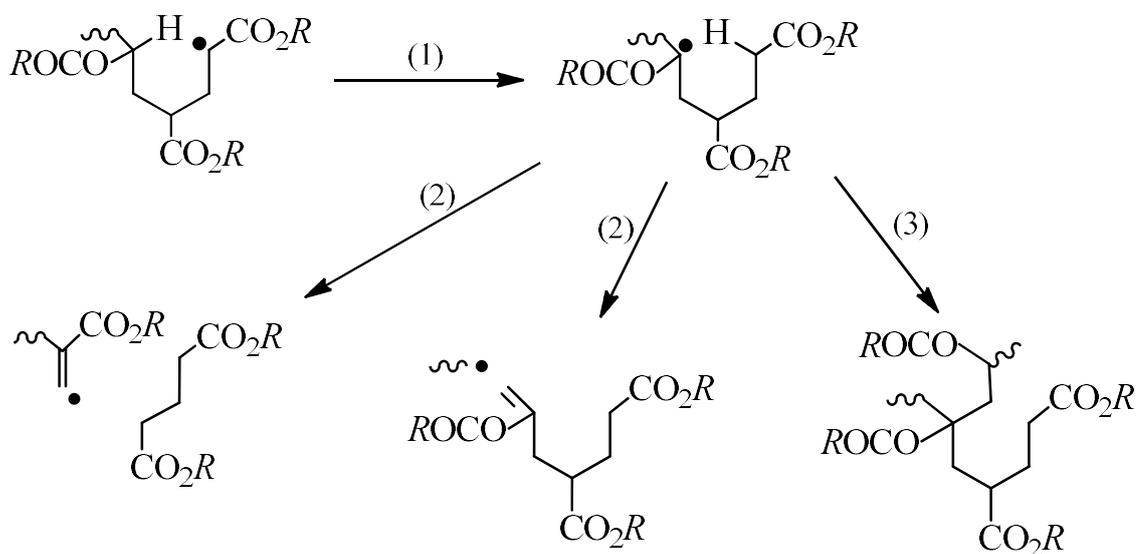


Рис. 11. Внутримолекулярная перегруппировка (1), приводящая к фрагментации цепи (2) или образованию короткоцепочечного разветвления (3) [54-59]

Вклад данных реакций в кинетику процесса возрастает с уменьшением концентрации мономера (увеличением его конверсии) и увеличением температуры реакционной системы. Данные реакции протекают при полимеризации акриловых эфиров, стирола и большинства других монозамещенных эфиров [54, 60].

1.1.3 Обрыв цепи

Обрыв цепи в свободнорадикальной полимеризации происходит в результате рекомбинации или диспропорционирования радикально растущей цепи с другой радикально растущей цепью или первичным радикалом, а также ее рекомбинации с иным соединением (ингибитором) [2].

Обрыв цепи путем рекомбинации или диспропорционирования является диффузионно-контролируемой реакцией с самого начала процесса [61]. Это доказывается рядом косвенных свидетельств.

1. Значение константы скорости обрыва коротких радикалов может быть предсказано уравнением Смолуховского.

2. Значение константы скорости обрыва радикально растущих цепей обратнопропорционально вязкости реакционной системы.

3. Значение константы скорости обрыва радикально растущих цепей уменьшается с увеличением давления, то есть имеет положительный объем активации ΔV^\ddagger (молярный объем переходного состояния минус молярный объем исходной системы). При кинетическом режиме рекомбинации объем активации должен быть отрицательным.

Вследствие этого в некоторых случаях становится предпочтительным обрыв цепи путем ее рекомбинации или диспропорционирования не с другой высокомолекулярной цепью, а либо с низкомолекулярной радикально растущей цепью, либо с первичным радикалом [62].

Более подробно диффузионные ограничения реакции обрыва цепи в свободнорадикальной полимеризации описаны в п. 1.2.

Скорость обрыва цепи W_t может быть достаточно точно описана с применением одной константы скорости реакции k_t по следующему уравнению:

$$W_t = -2k_t[R]^2,$$

$$k_t = k_{rec} + k_{disp},$$

где $[R]$ – суммарная концентрация радикально растущих цепей, k_{rec} – константа скорости рекомбинации, k_{disp} – константа скорости диспропорционирования.

Для монозамещенных мономеров, таких как стирол или акрилаты, в начальный момент полимеризации $k_t \approx 10^8$ л/(моль·с), для метакрилатов $k_t \approx 10^7$ л/(моль·с), а энергия активации составляет $3 \div 8$ кДж/моль [63]. Эта энергия активации фактически характеризует процесс диффузии радикально растущих цепей, а не химическую реакцию. Для более громоздких мономеров, таких как α -замещенные метакрилаты, итаконаты, фумараты, N-замещенные итаконимиды и малеимиды, при полимеризации которых реакции обрыва цепи более стерически затруднены, $k_t = 10^1 \div 10^5$ л/(моль·с) [64].

Отношение константы скорости диспропорционирования к константе скорости роста цепи влияет на молекулярные характеристики полимеров. Во-первых, с увеличением k_{disp}/k_{rec} возрастает ненасыщенность концевых групп полимеров. Цепи с ненасыщенными С=С связями на конце снижают термостабильность полимеров [65-68]. Во-вторых, если обрыв цепи осуществляется только за счет диспропорционирования, то коэффициент полидисперсности полимера $PD = 2$, если только за счет рекомбинации $PD = 1.5$ [69].

При полимеризации виниловых мономеров ($\text{CH}_2=\text{CHX}$) $k_{disp}/k_{rec} < 1$ [2]. При полимеризации α -метилвиниловых мономеров ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}$), к которым относится метилметакрилат, $k_{disp} \neq 0$ и во время диспропорционирования перенос водорода идет с α -метильной группы, а не с метиленовой группы [2]. k_{disp}/k_{rec} тем меньше, чем выше способность заместителей X стабилизировать радикал на конце цепи, то есть k_{disp}/k_{rec} растет в ряду фенил < CN << CO₂R [2].

Ингибиторами свободнорадикальной полимеризации выступают стабильные радикалы (нитроксиды, кислород и др.), генераторы стабильных радикалов (фенолы, хиноны, нитрозосоединения и др.), соли переходных металлов [2]. Ингибиторы применяются для хранения мономеров и управления кинетикой полимеризации. Они реагируют с первичными радикалами или радикально растущими цепями, дезактивируя их. «Идеальным» называют такой ингибитор, который полностью останавливает полимеризацию до тех пор, пока сам не будет

израсходован, после чего позволяет идти полимеризации с нормальной скоростью [2]. На практике же могут наблюдаться картины, отличные от «идеальной» [2]:

1. перенос цепи на ингибитор, после которого цепь медленно реиницируется;
2. уменьшение константы скорости роста цепи под действием ингибитора, а не полная остановка полимеризации;
3. участие ингибитора в побочных реакциях.

Эффективность ингибиторов определяется отношением констант k_z/k_p , (где k_z – константа скорости реакции ингибиторов с радикально растущей цепью) или отношением количества дезактивированных радикально растущих цепей к количеству затраченного ингибитора (моль на моль).

1.1.4 Передача цепи

Передача цепи – это реакция радикально растущей цепи с молекулой, не содержащей радикалы (инициатором, мономером, полимером, примесью, растворителем или агентом передачи цепи), при которой данная молекула превращается в радикал, способный инициировать новую радикально растущую цепь, а исходная радикально растущая цепь превращается в неактивную цепь. Впервые данная реакция описана Флори [70].

Агенты передачи цепи специально вводятся в реакционную систему для осуществления реакций передачи цепи. Они используются для контроля молекулярной массы полимера, скорости полимеризации и тепловыделения, типа концевых звеньев неактивной цепи [2]. Чем больше агентов передачи цепи, тем короче цепи [71], ниже вязкость реакционной системы и менее выражен гелевый эффект, явление более подробно описанное в п. 1.2.

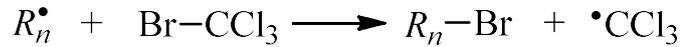
Существует три механизма передачи цепи на агент передачи цепи.

1. Перенос атома или группы атомов от агента передачи цепи к радикально растущей цепи путем гомолитического замещения (наиболее распространенный механизм). Переносимым фрагментом выступают:

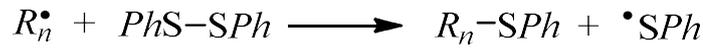
- водород (при передаче цепи на тиол, гидропероксид, растворитель)



- гетероатом (например, галоген)

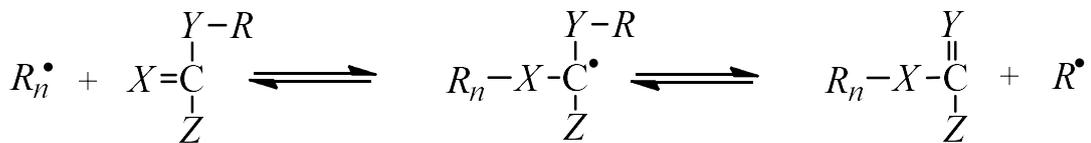


- группа атомов



2. Реакция присоединения-фрагментации.

2.1. Передача цепи

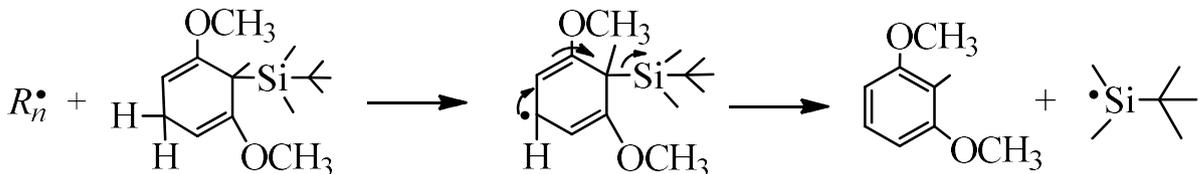


2.2. Реиницирование



Здесь X – атом углерода или серы, Z – группа, придающая агенту передачи цепи реакционную способность по отношению к мономеру, Y – CH_2 , O или S . В большинстве случаев двойные связи агентов передачи цепи имеют реакционную способность мономеров, на которые они похожи. Радикалы, образующиеся после присоединения радикально растущей цепи к агенту передачи цепи, имеют низкую реакционную способность из-за стерических ограничений. Для эффективной передачи цепи аддукты, образованные на стадии присоединения, должны подвергаться легкому расщеплению или перегруппировке.

3. Реакция отщепления-фрагментации [72].

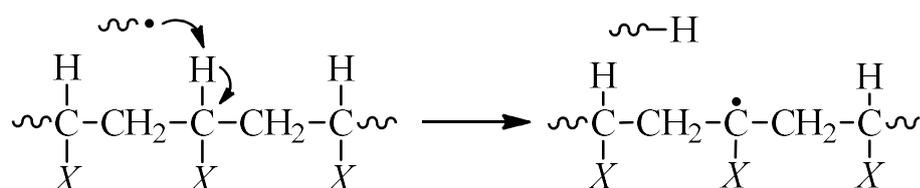


Константы скоростей передачи цепи на мономер k_{tr} имеют низкие значения. Для метилметакрилата и стирола $k_{tr}/k_p = 10^{-5} \div 10^{-4}$ [2]. Перенос цепи на мономер обычно осуществляется за счет переноса атома водорода от молекулы мономера к радикально растущей цепи [2].

Передача цепи на полимер осуществляется по двум механизмам.

1. Внутримолекулярная перегруппировка (рис. 10), которая приводит к образованию короткоцепочечного разветвления (не более 5 мономерных звеньев в боковой цепи).

2. Отщепление радикально растущей цепью атома водорода от мономерного звена неактивной цепи.



При передаче цепи на полимер среднечисленная молекулярная масса полимера не меняется, поэтому определить значение константы скорости реакции передачи цепи на полимер не так легко. Количество узлов разветвления цепи определяется методом ЯМР.

1.2 Кинетические эффекты, связанные с диффузионным ограничением реакций радикальной полимеризации, и их математическое моделирование

Несмотря на кажущуюся простоту, свободнорадикальная полимеризация характеризуется сложной кинетикой и слабыми возможностями для управления скоростью полимеризации и молекулярными характеристиками полимеров. В свободнорадикальной полимеризации существует ряд кинетических эффектов: эффект клетки, гель-эффект и стеклование реакционной системы [73].

Эффект клетки – это образное название для ситуации, в которую попадают первичные радикалы после распада инициатора [19]. В этой ситуации возможны два исхода: неблагоприятный – рекомбинация первичных радикалов, и благоприятный – разделение первичных радикалов в пространстве [19]. При благоприятном исходе первичные радикалы инициируют цепь, поэтому вероятность благоприятного исхода называется эффективностью инициирования [19]. Молекулы мономера или растворителя формируют «клетку», то есть создают

диффузионные ограничения для разделения первичных радикалов [20]. С увеличением конверсии мономера эти диффузионные ограничения усиливаются из-за роста вязкости реакционной системы [20]. Таким образом, кинетическим проявлением эффекта клетки в полимеризации является снижение эффективности инициирования при большой конверсии мономера.

Гель-эффект, он же эффект Норриша-Смита [74], он же эффект Троммсдорфа [75], – это следствие нарастания вязкости реакционной системы по мере увеличения конверсии мономера [76]. При определенном значении конверсии за счет снижения трансляционной и сегментарной подвижности радикально растущих цепей отдельные реакции свободнорадикальной полимеризации начинают контролироваться диффузионно [76]. В первую очередь наблюдается снижение эффективной константы скорости обрыва цепи k_t (суммы констант скоростей рекомбинации и диспропорционирования). При более глубоких конверсиях мономера снижается значение эффективной константы скорости роста цепи k_p . В результате на временной зависимости скорости полимеризации наблюдается три участка: начальный участок, где скорость принимает квазистационарное (близкое к постоянному) значение, участок нарастания скорости полимеризации из-за снижения значений k_t и участок замедления полимеризации до полной ее остановки из-за снижения значений k_p и концентрации мономера $[M]$. На последних двух участках квазистационарность нарушается. С технологической точки зрения гель-эффект имеет два неприятных последствия. Во-первых, в случае экзотермической полимеризации увеличение скорости полимеризации приводит к неконтролируемому выделению тепла [76]. Полимеризация метилметакрилата, как сильно экзотермический процесс, – яркий пример этому. Во-вторых, уменьшение отношения k_t/k_p во время гель-эффекта приводит к возрастанию значений средних молекулярных масс и коэффициента полидисперсности полимера относительно их же значений на квазистационарном участке полимеризации. И если значения, соответствующие квазистационарному участку, теоретически легко предсказуемы, то прогноз молекулярных масс полимера и связанных с ними свойств полимера после нарушения квазистационарности процесса – задача нетривиальная. В

результате гель-эффект препятствует получению полимеров с требуемыми характеристиками. Таким образом, гель-эффект негативно сказывается как на безопасности осуществления полимеризации, так и на качестве получаемого полимера [76].

Стеклование реакционной системы начинает проявляться позже гель-эффекта и только, если полимеризация протекает ниже температуры стеклования полимера [76]. Реакционная система стеклует и диффузионные ограничения становятся настолько сильны, что скорость полимеризации становится равной нулю [76]. Стеклование реакционной системы также крайне негативно с технологической точки зрения [76]. Во-первых, оно приводит к неполному исчерпанию мономера и инициатора, которые в виде примесей остаются в полимере. Во-вторых, оно приводит к уменьшению эффективной площади проходного сечения реактора из-за нарастания на его стенках полимера (вблизи стенок скорость течения стремится к нулю, а время пребывания к бесконечности, и, следовательно, именно вблизи стенок конверсия мономера достигает высоких значений).

Несмотря на сложность данных кинетических эффектов, существует множество работ, посвященных их экспериментальному изучению, моделированию и прогнозированию [1, 77-104], что объясняется важной ролью свободнорадикальной полимеризации в современной нефтехимии и необходимостью контроля качества производимой продукции и безопасности производства.

Все существующие кинетические модели свободнорадикальной полимеризации, учитывающие диффузионные ограничения реакций, можно классифицировать, давая ответы на три следующих вопроса.

1. Какие кинетические эффекты учитывает модель? Обычно все модели учитывают гель-эффект. Снижение эффективности инициирования и стеклование реакционной системы проявляются при большей конверсии мономера, чем гель-эффект.

2. На основе каких теоретических представлений описывается диффузия макромолекул (эмпирическая формула [77-79]; разделение радикально растущих цепей на длинные и короткие [80]; описание трансляционной и сегментальной подвижности макромолекул [81-83]; теория свободного объема [83-90]; соотношение Эйнштейна-Смолуховского [91, 92])?

3. Какой используется метод моделирования (построение аналитических расчетных формул [76, 78, 93, 94], метод моментов [80, 95-97], метод Монте-Карло [1, 98-102] или специализированное программное обеспечение, такое как Predici [103, 104])? Разные методы имеют разные возможности с точки зрения детальности моделирования. Например, метод моментов оперирует только средними молекулярными массами цепей и дает возможность рассчитывать диффузионные ограничения только по одной общей формуле сразу для всех цепей. Метод Монте-Карло учитывает молекулярную массу каждой цепи в отдельности, что позволяет индивидуально рассчитывать диффузионные ограничения для каждой цепи в зависимости именно от ее молекулярной массы. Обратной стороной такой детальности является повышенное время расчета. Кинетические модели, полученные в результате аналитического решения дифференциальных уравнений, больше всего экономят машинное время, но, к сожалению, такие решения редко удается получить.

Наконец, не стоит забывать, что не всегда описанные выше кинетические эффекты следует учитывать при моделировании кинетики свободнорадикальной полимеризации на глубоких конверсиях мономера. Пример такого моделирования представлен в работе [97], где с применением метода моментов описана кинетика полимеризации стирола в присутствии трифункционального инициатора диэтилкетон трипероксида. Неучет кинетических эффектов связан с тем, что в рассматриваемом температурном диапазоне 403-473 К в полимеризации стирола эти эффекты экспериментально не наблюдаются. В работе [103] в программном пакете Predici промоделировали эмульсионную сополимеризацию 1,3-бутадиена с акрилонитрилом с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (от англ. Reversible Addition Fragmentation chain Transfer, или RAFT).

Учитывать гель-эффект не пришлось, так как рассматриваемый процесс относится к контролируемой полимеризации, в которой гель-эффект значительно подавлен. Временная зависимость конверсии мономеров до значения этой конверсии 0.7 имеет линейный вид, что и описала эта кинетическая модель.

Рассмотрим подробнее существующие кинетические модели свободнорадикальной полимеризации на глубоких конверсиях мономера.

В работе Норта и Рида (1961 г.) [77] предложено рассчитывать константу скорости обрыва цепи по формуле:

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \frac{\eta'_0}{\eta'} (1 + A'c + A''c^2 + \dots),$$

где k_t – значение константы скорости обрыва цепи, η' – «микровязкость» вблизи конца радикально растущей цепи (здесь и далее индекс 0 соответствует значению величины в начальный момент полимеризации); A' и A'' – коэффициенты полинома, отражающего зависимость отношения концентрации полимерных сегментов вблизи конца радикально растущей цепи к квадрату расстояния от конца радикально растущей цепи до области с нулевой концентрацией полимерных сегментов от концентрации полимера c . Данная формула базируется на идее, что константа скорости обрыва цепи пропорциональна коэффициенту диффузии конца радикально растущей цепи из полимерного клубка (где обрыв цепи произойти не может) за его границы. То есть, согласно данной формуле, кинетика гель-эффекта определяется не скоростью трансляционной диффузии центра масс полимерного клубка, а скоростью сегментарной диффузии.

В работе Карденаса и О'Дрисколла (1976 г.) [80] при построении кинетической модели свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата все радикально растущие цепи делились на две группы, исходя из их степени полимеризации. Первая группа – «незапутанные» радикально растущие цепи. Вторая группа – «запутанные» радикально растущие цепи, чьи степени полимеризации больше критической степени полимеризации n_c , при которой в полимере формируется флуктуационная сетка зацеплений. Модель предусматривает три типа реакций обрыва цепи: реакции между «запутанной» и

«запутанной», «запутанной» и «незапутанной», «незапутанной» и «незапутанной» радикально растущими цепями. Модель записали с помощью метода моментов. В итоге получили следующую формулу для расчета временной зависимости конверсии метилметакрилата U от времени t

$$\frac{dU}{dt} = k_p (1-U) \sqrt{\frac{fk_d[I]}{k_t}} \left(1 + \frac{1-\alpha}{\alpha} e^{-\frac{n_c}{v}} \right),$$

где k_p – константа скорости роста цепи; f – эффективность инициирования; k_d – константа скорости распада инициатора; $[I]$ – концентрация инициатора; α – отношение константы скорости обрыва двух «запутанных» радикально растущих цепей к константе скорости обрыва двух «незапутанных» радикально растущих цепей, v – степень полимеризации «незапутанных» радикально растущих цепей при времени полимеризации t .

В работе Мартена и Хамилека (1979 г.) [84] задавались целью доработать модель Карденаса и О’Дрисколла, найдя ответы на три вопроса:

1. При какой конверсии начинает заметно наблюдаться «запутывание» цепей?
2. Как константа скорости обрыва цепи зависит от температуры, молекулярной массы и концентрации полимера?
3. Как константа скорости роста цепи зависит от температуры, молекулярной массы и концентрации полимера?

В итоге построили модель свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата, в которой диффузионные ограничения скоростей роста и обрыва цепи рассчитываются на основе теории свободного объема по следующим формулам:

$$\frac{k_t}{k_{t0}} = \left(\frac{M_{wcr1}}{M_w} \right)^n e^{-A \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_{Fcr1}} \right)},$$

$$\frac{k_p}{k_{p0}} = e^{-B \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_{Fcr2}} \right)},$$

где M_w – среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата; V_F – свободный объем, индексы $cr1$ и $cr2$ соответствуют критическим значениям величин M_w и V_F , при которых начинают контролироваться диффузией скорости обрыва цепи и роста цепи соответственно; $A = 1.75$, $B = 1$ – параметры модели.

Кинетическая модель свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата Тюлинга и Тиррела [81] учитывает теорию рептационного движения радикально растущих цепей. Термин рептация введен де Женном в 1971 г [82]. Он описывает такое движение цепи, при котором она заключена в рамки изогнутого цилиндрического объема, ограниченного точками «запутывания» одних цепей с другими. При движении вдоль этого объема цепь вынуждена извиваться как змея (как рептилия). Кинетическая модель учитывает, что при полимеризации в массе в зависимости от концентрации цепей полимера c и его степени полимеризации N реакционная система может находиться в следующих состояниях:

1. разбавленный раствор (низкая концентрация и низкая молекулярная масса полимера);
2. полуразбавленный раствор с «незапутанными» цепями (средняя концентрация и средняя молекулярная масса полимера);
3. полуразбавленный раствор с «запутанными» цепями (средняя концентрация и высокая молекулярная масса полимера);
4. концентрированный раствор с «незапутанными» цепями (высокая концентрация и низкая молекулярная масса полимера);
5. концентрированный раствор с «запутанными» цепями (высокая концентрация и высокая молекулярная масса полимера).

В разных состояниях реакционной системы ее вязкость и коэффициент самодиффузии цепей полимера имеют разные виды функциональных зависимостей от концентрации цепей полимера и его степени полимеризации. Константы скоростей диффузионно ограничиваемых реакций связаны с коэффициентами самодиффузии полимеров по уравнению Смолуховского [91]. В результате формула для расчета константы скорости обрыва цепи задавалась в кусочном виде:

$$k_t = k_{t,seg} + k_{t,min}, \text{ при } c \leq c_1,$$

$$k_t = k_{t,trans} + k_{t,min}, \text{ при } c_1 < c \leq c^{**},$$

$$k_t = k_{t,rept} + k_{t,min}, \text{ при } c^{**} < c,$$

где

$$k_{t,rept} = k_{t,trans} \Big|_{c=c^{**}} \frac{(N^{**})^2 (c^{**})^2}{(N')^2 (c)^2},$$

$$c^{**} = \frac{K_c}{N^{0.5}},$$

$$k_{t,trans} = k_{t,seg}, \text{ при } c < c_1,$$

$k_{t,seg}$, $k_{t,trans}$, $k_{t,rept}$ – значения константы скорости обрыва цепи при ограничении диффузии радикально растущих цепей движением сегментов, трансляционным движением и рептационным движением центра масс радикально растущих цепей соответственно; $k_{t,min}$ – параметр, введенный в кинетическую модель для отражения того факта, что при любой конверсии мономера в реакционной системе всегда образуется хотя бы небольшое количество коротких цепей; N' – степень полимеризации радикально растущих цепей; K_c – константа, характеризующая условия формирования флуктуационной сетки зацеплений в полимере по следующему уравнению:

$$K_c = c_c M_c^\alpha,$$

где c_c и M_c – концентрация и молекулярная масса полимеров, соответствующая формированию в полимере флуктуационной сетки зацеплений.

Кинетическая модель свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата Чиу, Карратта и Суна (1983 г.) [85], в отличие от большинства рассмотренных ранее кинетических моделей, не подразумевает резкое наступление диффузионных ограничений скоростей реакций выше критических значений концентрации и молекулярной массы полимера. Значения констант скоростей обрыва и роста цепи меняются плавно по следующей формуле:

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}(T)} + \theta_t(T, [I]_0) \frac{[R]}{\frac{2.3\varphi_m}{e^{A(T)+B(T)\varphi_m}}},$$

$$\frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_{p0}(T)} + \theta_p(T) \frac{[R]}{\frac{2.3\varphi_m}{e^{A(T)+B(T)\varphi_m}}},$$

где θ_t , θ_p , A и B – параметры модели, зависящие от температуры и начальной концентрации инициатора $[I]_0$, $[R]$ – суммарная концентрация радикально растущих цепей, φ_m – объемная доля мономера, определяемая по формуле

$$\varphi_m = \frac{\rho_m}{\frac{U}{\rho_p} + \frac{1-U}{\rho_m}}.$$

Здесь ρ_m и ρ_p – плотность мономера и полимера соответственно.

Таким образом, в рамках данной модели диффузионные константы скоростей реакций пропорциональны коэффициенту диффузии, определяемому по теории Фуджиты [86, 105], основанной на концепции свободного объема:

$$\ln \frac{D}{D_0} = \frac{\varphi_m}{A(T) + B(T)\varphi_m},$$

где D – коэффициент диффузии при $\varphi_m = 0$.

Кинетическая модель свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата Ачиласа и Кипариссидиса (1988 г.) [87] также описывает плавное изменение значений констант скоростей обрыва и роста цепи с позиций теории свободного объема. Однако в данной кинетической модели используется теория свободного объема Врентаса-Дуды [88, 89]. В данной модели формулы для расчета констант скоростей реакций довольно громоздки, поэтому здесь не приводятся. В этих формулах присутствуют такие параметры, как расстояние эффективного столкновения радикалов, плотности и свободные объемы полимера и мономера, минимальный локальный свободный объем, необходимый для сдвига сегмента цепи, отношение минимальных свободных объемов, необходимых для сдвига молекулы мономера и сегмента цепи.

Кинетическая модель Вивальдо-Лимы, Хамелека и Вуда (1994 г.) [90] также опирается на теорию свободного объема Врентаса-Дуды [88, 89]. В отличие от описанных выше моделей, адекватность данной кинетической модели проверялась на основе экспериментальных кинетических кривых свободнорадикальной полимеризации стирола, а не метилметакрилата. Модель учитывает все кинетические эффекты, наблюдающиеся при изменении свободного объема реакционной системы, а именно изменение эффективности инициирования f в результате эффекта клетки

$$f = f_0 e^{-D(1/V_F - 1/V_{F0})},$$

изменение среднечисленной константы скорости рекомбинации в результате гелевого эффекта

$$\bar{k}_{tcn} = k_{tc}^0 e^{-A(1/V_F - 1/V_{F0})},$$

изменение среднемассовой константы скорости рекомбинации в результате гелевого эффекта

$$\bar{k}_{tcw} = k_{tc}^0 \sqrt{\frac{P_n}{P_w}} e^{-A(1/V_F - 1/V_{F0})},$$

изменение константы скорости роста цепи в результате стеклования реакционной системы

$$k_p = k_p^0 e^{-A(1/V_F - 1/V_{F,cr2})}.$$

Здесь P_n и P_w – среднечисленная и среднемассовая степени полимеризации.

В кинетической модели свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата Теферы (1997 г.) [83] в явном виде учитывается трансляционная и реакционная диффузии радикально растущих цепей навстречу друг другу. Под реакционной диффузией понимается сдвиг активного конца радикально растущей цепи в пространстве за счет наращивания на нем мономерных звеньев.

Константа скорости обрыва цепи рассчитывается по формуле

$$k_t = \frac{1}{\frac{1}{k_{ti}} + \frac{1}{k_{tTD}}} + k_{tRD},$$

где k_{ti} – кинетическое значение константы скорости обрыва цепи.

Диффузионное значение константы скорости обрыва цепи k_{tTD} , обеспечивающееся трансляционной диффузией, зависит от доли свободного объема V_f и среднemasсовой молекулярной массы полимера M_w :

$$k_{tTD} = \frac{D}{M_w^n} e^{-g/V_f},$$

где D – коэффициент диффузии, g и n – константы.

Диффузионное значение константы скорости обрыва цепи, обеспечивающееся реакционной диффузией, зависит от скорости роста цепи:

$$k_{tRD} = Ak_p [M],$$

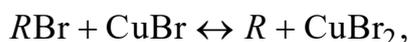
где A – константа, $[M]$ – концентрация мономера.

Данная кинетическая модель также учитывает снижение константы скорости роста цепи и эффективности инициирования с увеличением конверсии мономера.

Описанные выше модели уже достаточно точно и подробно описывают кинетические эффекты, возникающие при свободнорадикальной полимеризации. Поэтому далее рассмотрим только те новые кинетические модели радикальной полимеризации, которые существенно отличаются от описанных ранее, либо в части кинетических схем процесса, либо в методологии моделирования.

Новый интерес к моделированию кинетики радикальной полимеризации возник в связи с открытием RDRP. Экспериментально установили, что агенты RDRP снижают степень выраженности гель-эффекта [83]. Пригодность используемых ранее кинетических моделей для описания влияния агентов RDRP на гель-эффект поставлена под сомнение [92].

В работе [100] (2011 г.) с помощью метода Монте-Карло промоделирована кинетика радикальной полимеризации стирола с переносом атома (от англ. Atom Transfer Radical Polymerization, или ATRP). Источником атома (галогена) выступал CuBr_2 . По сравнению со свободнорадикальной полимеризацией в кинетическую схему добавилась следующая обратимая реакция:



где R – радикально растущая цепь, RBr – спящая цепь. За счет изменения концентрации $CuBr_2$ осуществляется контроль за концентрацией радикально растущих цепей, скоростью полимеризации и молекулярно-массовыми характеристиками полистирола. Впервые при моделировании ATRP стирола учтено влияние на скорости обрыва цепи (обратимого и необратимого) диффузионных ограничений, вызванных как влиянием увеличения вязкости реакционной системы, так и увеличением молекулярных масс цепей. Продемонстрирована высокая точность кинетической модели в прогнозе кинетических кривых полимеризации и конверсионных зависимостей средних молекулярных масс и молекулярно-массового распределения полистирола. В результате расчетов продемонстрировано следующее: 1. в рассматриваемом процессе при проявлении гель-эффекта скорость обрыва цепи сокращается меньше, чем в свободнорадикальной полимеризации стирола; 2. с увеличением конверсии стирола равновесие в описанной выше реакции смещается вправо и на поздних стадиях процесса наблюдается процесс активации спящих цепей (тем не менее спящие цепи всегда составляют не менее 80% от общего количества радикально растущих и спящих цепей); 3. в отличие от свободнорадикальной полимеризации стирола в ATRP стирола с увеличением его конверсии молекулярно-массовое распределение полистирола смещается в сторону более высоких молекулярных масс и сужается. Расчеты с применением данной модели потребовали больших временных затрат. Для моделирования свободнорадикальной полимеризации и ATRP стирола в объеме 10^{-14} м³ на компьютере с двухядерным процессором с частотой ядер 2 ГГц и оперативной памятью 4 ГБ потребовалось 1 и 3,5 часов соответственно.

В работе [78] (2013 г.) предложено очень простое аппроксимирующее уравнение для расчета временной зависимости конверсии метилметакрилата при его свободнорадикальной полимеризации. При выводе этого уравнения исходили из того, что приведенная скорость полимеризации (скорость полимеризации, отнесенная к концентрации мономера) постоянна на начальном участке

кинетической кривой и линейно растет на завершающем участке кинетической кривой:

$$\frac{dX_1}{dt} = k_1(1 - X_1),$$

$$\frac{dX_2}{dt} = k_2X_2(1 - X_2),$$

где X_1 – конверсия метилметакрилата, достигнутая благодаря обычному протеканию свободнорадикальной полимеризации без ускорения, X_2 – конверсия метилметакрилата, достигнутая благодаря ускорению свободнорадикальной полимеризации за счет гель-эффекта, k_1 и k_2 – эффективные константы скорости полимеризации. Решая совместно эти два уравнения, получили алгебраическое уравнение для расчета временной зависимости конверсии метилметакрилата:

$$X = (X_K - a) \left(1 - e^{-k_1 t} \right) + \frac{a}{1 + e^{-k_2(t - t_{2\max})}},$$

где $(X_K - a)$ – асимптотическое значение, к которому стремиться X_1 ; a – асимптотическое значение, к которому стремиться X_2 ; $t_{2\max}$ – время достижения максимальной скорости полимеризации. Значения k_1 , k_2 , и $t_{2\max}$ определили на основе экспериментальных кривых методом наименьших квадратов. Эта кинетическая модель, хоть и не имеющая глубокого физического смысла, продемонстрировала хорошее согласование рассчитанных временных зависимостей конверсии метилметакрилата при различных температурах с аналогичными кривыми, экспериментально определенными методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

В работе [76] (2014 г.) построена кинетическая модель свободнорадикальной полимеризации, представляющая собой алгебраические уравнения. Эти уравнения получены в результате аналитического решения исходных дифференциальных уравнений кинетической модели свободнорадикальной полимеризации, записанных с применением метода моментов. Для аналитического решения использовали предположение, что концентрация радикально растущих цепей подчиняется принципу квазистационарности. Продemonстрировано хорошее

описание моделью начальных участков экспериментальных временных зависимостей конверсии мономера и молекулярно-массовых характеристик полимера для четырех случаев: полимеризации стирола, метилметакрилата, бутилакрилата и винилацетата. Модель не описывала конечные участки кривых, поскольку никак не учитывала гель-эффект. В работе [93] в данную аналитическую кинетическую модель встроили уравнения для расчета диффузионно ограничиваемых констант скоростей роста и обрыва цепи из работы [85]. Полученная модель адекватно описала экспериментальные временные зависимости конверсии мономера и молекулярно-массовых характеристик полимера для двух случаев – полимеризации стирола и метилметакрилата, на всех стадиях этих процессов. В работе [94] аналогичным образом продемонстрирована адекватность исходной аналитической кинетической модели со встроенными в нее уравнениями для расчета эффективности инициирования, роста и обрыва цепи из работы [87]. Благодаря тому, что уравнения кинетической модели из работы [76] решаются аналитически, их применение удобно при разработке автоматизированной системы управления химическим процессом и построении макрокинетической модели химического процесса [76].

В работе [101] (2014 г.) методом Монте-Карло промоделирован синтез звездообразных полимеров, у которых ядро синтезировалось по механизму ATRP. Для моделирования диффузионных ограничений не использовались никакие специальные математические формулы, однако метод Монте-Карло применялся в геометрической постановке. Применялся так называемый метод жидкости с динамической решеткой (Dynamic Lattice Liquid, DLL). Согласно этому методу, реакционная система представляет собой решетку, заполненную отдельными атомами или небольшими молекулами. Атомы и молекулы могут перемещаться между узлами решетки. При такой постановке задачи диффузионные ограничения возникали сами собой при заполнении большого количества узлов ячейки звеньями цепи.

В работе [92] (2018 г.) построена кинетическая модель свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата, описывающая влияние агентов передачи цепи

на гель-эффект. Отличительной особенностью данной кинетической модели стало то, что константа скорости обрыва цепи рассчитывалась с применением уравнения диффузии Эйнштейна и кубической расчетной сетки. Предполагалось, что короткие радикально растущие цепи диффундируют из одной ячейки сетки в другую за счет трансляционной диффузии, а длинные радикально растущие цепи находятся во всех 26 соседних ячейках кубической сетки. Их активные концы перемещаются внутри конуса за счет сегментарной диффузии. Обрыв цепи происходит, если короткая радикально растущая цепь и активный конец длинной радикально растущей цепи встречаются во время диффузии. Реакция длинной радикально растущей цепи с агентом передачи цепи в условиях диффузионных ограничений на эту реакцию моделировалась по аналогии. Константу скорости этой реакции k_{trAd} предложили находить из следующего уравнения:

$$\frac{1}{t_{trA}} \gamma_{trA} p_{trA} = k_{trAd} \left(\frac{26}{N_A v_{trA}} \right),$$

где t_{trA} – характеристическое время сближения активного конца радикально растущей цепи и агента передачи цепи, γ_{trA} – вероятность столкновения агента передачи цепи с активным концом одного из 26 соседних радикально растущих цепей, p_{trA} – вероятность того, что молекулы правильно ориентированы для осуществления химической реакции, N_A – постоянная Авогадро, v_{trA} – объем 27 ячеек кубической сетки.

В работе [102] (2018 г.) методом Монте-Карло промоделирована кинетика радикальной сополимеризации с переносом атома (ATRCP) стирола и н-бутилакрилата. При моделировании учтен гель эффект с помощью полуэмпирических формул. Логарифмы трех констант скоростей обрыва цепи полиномиально зависели от конверсии мономеров (степень полинома – 3, коэффициенты полинома линейно зависели от температуры). Две константы скоростей соответствовали случаям обрыва цепи при гомополимеризации мономеров и одна – перекрестному обрыву цепи. Для всех трех констант скоростей использовался полином одного вида, что должно приводить к отсутствию влияния конверсии мономеров на соотношения между всеми тремя скоростями обрыва цепи

и, следовательно, на соотношение между концентрациями радикально растущих цепей с различными типами концевых звеньев. Это закономерно привело к тому, что средний состав сополимера не изменялся при увеличении конверсии мономеров.

В работе [79] (2018 г.) построена модель кинетики высокотемпературной (393-493 К) термоинициированной полимеризации метилметакрилата. Особенность кинетической модели заключается в применении расширенной кинетической схемы, так как в высокотемпературной области становятся вероятны большее количество реакций: термоиницирование, разрыв С-С связей основной цепи, внутри- и внешнемолекулярные реакции передачи цепи, внутримолекулярный перенос радикала. Несмотря на высокую температуру процесса, модель учитывала гель-эффект (хотя, судя по виду экспериментальных кинетических кривых, делать это не обязательно). Для этой цели в модели использовалась следующая оригинальная полуэмпирическая формула:

$$\frac{k_{t_a}^{tt}}{k_t^{tt}} = \frac{k_{t_a}}{k_t} = 1 + \frac{A_1}{T + A_2} \left(e^{A_3 X} - 1 \right) e^{-\frac{A_1}{T + A_2} \left(e^{A_3 X} - 1 \right)},$$

где индексом *a* отмечены эффективные значения констант скоростей реакций, индексом *tt* отмечены константы скоростей обрыва третичных радикалов, A_1, A_2, A_3 – параметры, линейно зависящие от температуры. Поскольку температура полимеризации выше температуры стеклования полиметилметакрилата (378 К), стеклование реакционной системы не учитывалось.

В работе [1] (2019 г.) построена Монте-Карло модель свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата. Моделировалась как изотермическая, так и неизотермическая полимеризации. Модель учитывала как гель-эффект, так и стеклование реакционной системы. Логарифмы констант скоростей роста цепи, передачи цепи на метилметакрилат и обрыва цепи полиномиально зависели от конверсии мономеров (степень полинома – 3, коэффициенты полинома линейно зависели от температуры). Установили, что при увеличении средней температуры полимеризации увеличиваются значения конверсий метилметакрилата, при

которых начинают проявляться гель-эффект и стеклование реакционной системы. Также установили, что полиметилметакрилат с более узким молекулярно-массовым распределением можно получить, если проводить полимеризацию не в изотермическом режиме, а при снижении температуры реакционной системы с увеличением конверсии метилметакрилата.

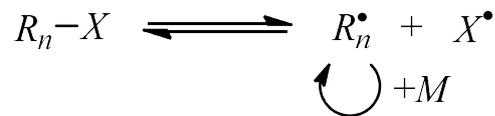
Проведенный анализ литературных источников [1, 77-104] говорит о том, что моделирование диффузионных ограничений – это необходимый этап в построении кинетической модели радикальной полимеризации. Сложность подобного моделирования зависит от разновидности радикальной полимеризации. Большинство из рассмотренных работ посвящены моделированию кинетики свободнорадикальной полимеризации. Более сложная разновидность радикальной полимеризации – RDRP, протекает в присутствии различных добавок, под действием которых радикально растущие цепи обратимо переходят в спящие [100]. Как показали в работе [100], из-за возникновения диффузионных ограничений в RDRP может наблюдаться смещение равновесий в реакциях перехода радикально растущих цепей в спящие. Интерес к исследованию RDRP вызван промышленной перспективностью данных процессов – агенты RDRP позволяют регулировать скорость полимеризации и молекулярные характеристики полимеров [100].

1.3 Механизмы радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи

Наличие необратимых реакций обрыва и переноса цепи приводит к получению неактивных цепей с широким молекулярно-массовым распределением. Возможности придания таким полимерам требуемых топологии, молекулярно-массового распределения, состава (в случае сополимера) и типов концевых групп весьма ограничены. Для решения этой проблемы разработаны разновидности радикальной полимеризации, в которых скорость необратимого обрыва цепи насколько это возможно снижается, необратимый обрыв цепи заменяется на обратимый обрыв. Такая полимеризация называется радикальной полимеризацией

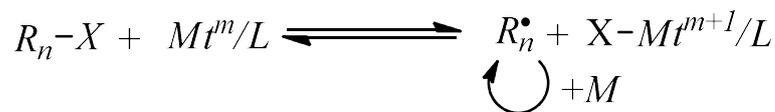
с обратимой деактивацией цепи (от англ. **Reversible-Deactivation Radical Polymerization**, или **RDRP**) [106]. Такое название утвердил IUPAC в 2010 году [107]. Устаревшие названия этой полимеризации – «живая», «псевдоживая», «контролируемая» радикальная полимеризация (от англ. Controlled Radical Polymerization, или CRP)). Существуют следующие 3 основных механизма RDRP [106].

1. Полимеризация с участием стабильных радикалов (от англ. Stable Free Radical Polymerizations, или SFRP).



Здесь R_n-X – спящие цепи, R_n^\bullet – радикально растущие цепи.

2. Радикальная полимеризация с переносом атома (от англ. Atom Transfer Radical Polymerization, или ATRP).



3. Радикальная полимеризация с вырожденной передачей цепи (например, полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации, от англ. Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization, или RAFT).



RDRP имеет следующие достоинства по сравнению с свободнорадикальной полимеризацией [106].

1. RDRP позволяет добиться одновременного роста всех цепей. Все цепи начинают рост в начале полимеризации, и количество цепей, которые необратимо обрываются, крайне мало, поэтому подавляющее число цепей растут на протяжении всего процесса полимеризации. Необратимый обрыв цепи подавляется из-за того, что концентрация радикально растущих цепей оказывается значительно сниженной по сравнению со свободнорадикальной полимеризацией – отношение

концентрации спящих цепей к концентрации радикально растущих цепей $[R-X]/[R^*]$ обычно более 10^5 [108]. Если при этом скорости перехода между спящими и радикально растущими цепями значительно больше скорости роста цепи, получается полимер с узким молекулярно-массовым распределением, близким к распределению Пуассона. Показано, что чем меньше молекул мономера присоединится к радикально растущей цепи в период между ее активацией из спящего состояния и деактивацией в спящее состояние, тем меньше будет коэффициент полидисперсности полимера [109].

2. При синтезе линейных полимеров с помощью RDRP среднечисленная молекулярная масса полимера линейно увеличивается с возрастанием конверсии мономера. Таким образом, при полной конверсии мономера среднечисленная молекулярная масса полимера зависит от концентрации агентов RDRP. Это дает удобный инструмент для контроля молекулярной массы полимера.

3. Агенты RDRP позволяют использовать ортогональный протокол синтеза полимеров. Ортогональность в химии означает выборочный контроль хода химических реакций и образования функциональных групп без нежелательных побочных реакций [110, 111]. Это свойство позволяет получать полимеры со сложной архитектурой для задач электроники, медицины и биоприменения [112-115]. При ортогональном синтезе выбор пути реакции определяется внешними условиями: окислительно-восстановительным потенциалом, теплом, pH реакционной системы, излучениями с разной длиной волны, электрическим током [116]. Например, фотоинициатор, полупроводниковый кристалл, состоящий из атомов Ag, In, Zn, S, под действием ультрафиолетового излучения инициирует свободнорадикальную полимеризацию метилметакрилата, а при облучении светом, видимом в синем и зеленом спектре, выступает фотокатализатором RDRP метилметакрилата [117]. Фотоинициатор 1-тозилокси-2-метокси-9,10-антрахинон при высокоинтенсивном облучении светом генерирует пара-толуолсульфоновую кислоту, являющуюся катализатором катионной полимеризации лактонов с раскрытием цикла, а при низкоинтенсивном облучении фотоокисляет диметилсульфоксид, который дает метильный радикал, инициирующий RDRP

[118]. Похожая способность инициировать одновременно и радикальную и катионную полимеризацию обнаружена у высококонъюгированных тиофенов [119]. Данная способность фотоинициаторов может быть использована для ортогонального синтеза блок-сополимеров.

4. При RDRP получаются не неактивные цепи, а спящие цепи, которые имеют функциональную группу на конце цепи, позволяющую возобновить полимеризацию в присутствии новых порций мономера. За счет использования этого свойства могут быть получены блок, привитые [120] (в том числе с боковыми цепями, привитыми к производным графена [121]), разветвленные [122], сетчатые [123] и звездообразные сополимеры.

5. Контроль молекулярных масс полимера – не уникальная способность RDRP. Этого можно добиться и в катионной, и в анионной полимеризации. Однако в отличие от них RDRP, не так требовательна к условиям процесса, чистоте реакционной системы, необходимости отсутствия в ней воды и кислорода. Более того разработаны варианты RDRP, осуществляемые на открытом воздухе [124].

RDRP имеет следующие недостатки, исправление которых позволило бы облегчить внедрение RDRP в промышленности [106].

1. Агенты RDRP могут негативно влиять на свойства и токсичность полимеров. Например, сера в агентах RAFT полимеризации придает полимерам цвет, запах и способствует их деструкции [125].

2. Поскольку при RDRP подавляющее количество цепей пребывает в спящей форме, скорость RDRP существенно ниже скорости свободнорадикальной полимеризации. Попытки увеличить скорость полимеризации приводят к снижению степени контроля молекулярных масс.

3. Получение блоксополимеров при помощи RDRP требует, чтобы оба блока образовывались в результате радикального роста цепи, что ограничивает количество потенциально возможных составов блоксополимеров. Только в некоторых отдельных работах продемонстрирована возможность проведения анионной и катионной сополимеризации в тандеме с RAFT полимеризацией [116, 126, 127].

4. RDRP не позволяет управлять региоселективностью и стереоселективностью роста цепи, то есть не позволяет получать высокостереорегулярные полимеры, которые по своему комплексу свойств, как правило, превосходят атактические полимеры.

Исключение составляет RDRP, в которой стереоселективность роста цепи пытаются контролировать дополнительно, например, при помощи металлоорганических каркасов [128]. Металлоорганические каркасы – это материалы с однородными микропорами, состоящие из ионов металлов с органическими лигандами. Их микропоры обеспечивают стерическую дискриминацию определенных конформаций мономеров при росте цепи в порах, что позволяет получать высокостереорегулярные полимеры даже при помощи радикальной полимеризации.

Решение проблемы контроля стерео- и регио- состава полимеров позволит синтезировать полимеры по своей структуре близкие к природным полимерам. Такие полимеры могли бы использоваться для высокоселективного катализа (как ферменты), распознавания биомолекул или хранения информации (как ДНК).

5. Полимеры, получаемые RDRP, ровно, как и полимеры, получаемые свободнорадикальной полимеризацией, не способны самовосстанавливать свою структуру, нарушенную действием окружающей среды и механическими нагрузками, в отличие от биополимеров.

6. Большинство виниловых полимеров, получаемых RDRP, – не биоразлагаемые.

7. Широкие возможности RDRP для управления архитектурой полимеров требуют автоматизацию этого процесса – создание автоматизированного синтезатора RDRP (по примеру автоматизированного синтеза ДНК). Однако созданию автоматизированного синтезатора RDRP препятствует большее количество мономеров, архитектур полимеров и процедур синтеза RDRP по сравнению с синтезом ДНК, а также бурное развитие RDRP, при котором баланс достоинств и недостатков каждой разновидности RDRP постоянно меняется. В

этих условиях создание автоматизированного синтезатора RDRP на базе какой-либо разновидности RDRP – экономически рискованная работа.

8. Трансфер технологий RDRP из колбы в промышленность – медленный. Чтобы конкурировать с промышленно отлаженными технологиями свободнорадикальной полимеризации, процессы RDRP должны предоставлять настолько существенные преимущества, чтобы экономическая выгода от них перебивала рост себестоимости продукции и дополнительные затраты на проектирование новой технологии. Реальность такова, что на июнь 2020 года в сети Интернет присутствовала информация только о двух десятках промышленно внедренных технологий RDRP по всему миру при 4000 выданных международных патентах и 30000 вышедших научных статьях по теме RDRP.

1.3.1 Полимеризация с участием стабильных радикалов

Полимеризация с участием стабильных радикалов (от англ. **Stable Free Radical Polymerizations**, или **SFRP**) основана на эффекте стабильных радикалов – явлении, при котором в реакционной системе часть радикалов, так называемые стабильные радикалы, не склонны к образованию устойчивых соединений в результате рекомбинации или диспропорционирования, и поэтому концентрация стабильных радикалов накапливается на протяжении всей полимеризации. В качестве источника стабильных радикалов выступают, как органические (NMP), так и металлоорганические соединения (OMRP).

Нитроксид-опосредованная полимеризация (от англ. **Nitroxide-Mediated Polymerization**, или **NMP**) разработана в середине 1980-х годов в Государственном объединении научных и прикладных исследований Австралии (от англ. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, CSIRO) для синтеза узкодисперсных низкомолекулярных полиакрилатов [129]. Всплеск интереса к ней произошел в начале 1990-х годов в связи с открытием универсальных нитроксидов для NMP, позволивших значительно расширить список мономеров NMP. Механизм NMP представлен на рис. 12 и 13. Инициаторами NMP выступают алкооксиамины

(рис. 13) [130-132]. Распространенным инициатором является (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO) [133], под действием которого полимеризуется в том числе метилметакрилат [134]. Стабильными радикалами являются нитроксильные радикалы (они содержат фрагмент N-O• на рис. 12). Стабильные радикалы обратимо рекомбинируют с радикально растущими цепями. Концентрация стабильных радикалов настолько велика, что рекомбинация или диспропорционирование радикально растущих цепей друг с другом практически полностью подавляется, благодаря чему данная полимеризация приобретает характер RDRP.

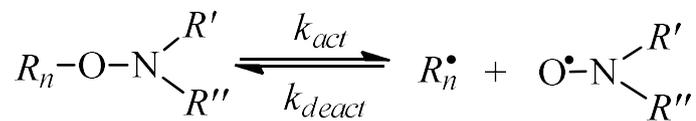


Рис. 12. Обратимый переход между спящими и радикально растущими цепями в NMP [135]

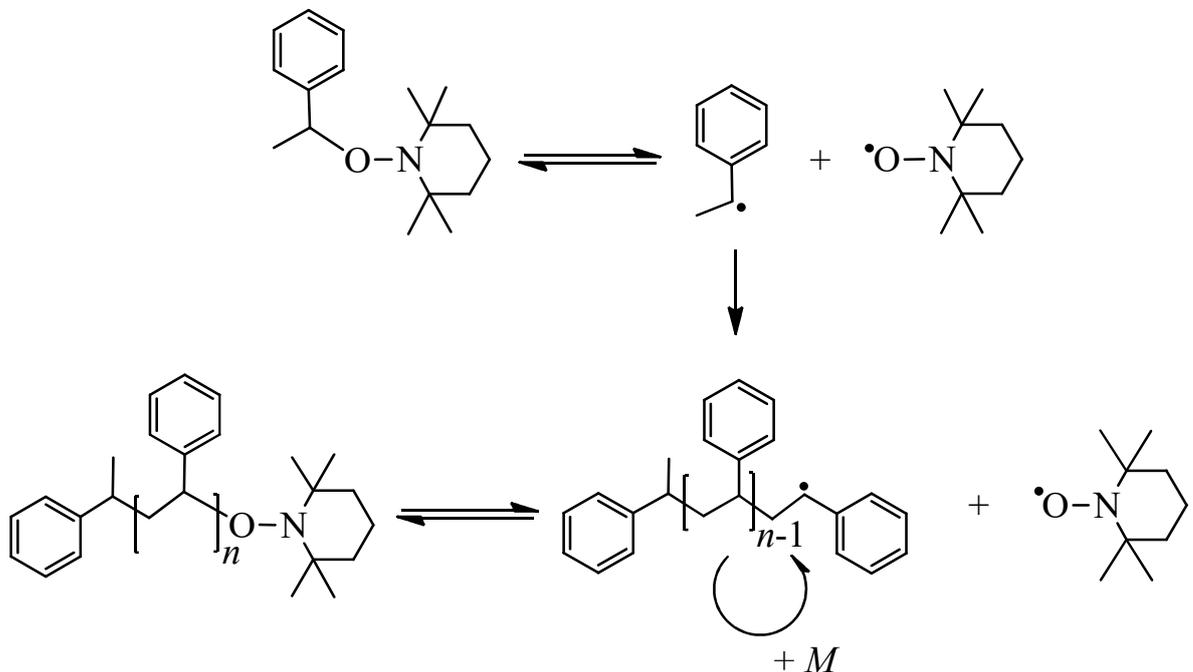


Рис. 13. NMP стирола под действием (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксила (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO) [130]

NMP позволяет получать узкомолекулярные блок-сополимеры, например, в присутствии агента RDRP 2-аллилизиндолин-1,3-диона синтезирован блок-

сополимер норборнена и стирола с коэффициентом полидисперсности от 1.5 до 1.8 (в зависимости от условий) [136].

NMP позволяет получать молекулярно-отпечатанные полимерные материалы (от англ. Molecular Imprinted Polymer Materials, или MIPs) [137]. Эта технология основана на радикальной полимеризации функциональных виниловых мономеров в присутствии сшивающего агента и молекулы-шаблона, придающей функциональным группам мономерных звеньев определенное положение, что обеспечивает память формы. За счет этого после удаления молекул-шаблонов MIP сохраняет молекулярный отпечаток этих молекул и способен селективно их адсорбировать. При синтезе MIP RDRP обладает многими преимуществами перед свободнорадикальной полимеризацией, в частности более медленная скорость RDRP лучше обеспечивает релаксацию цепей при синтезе MIP.

Достоинства NMP по сравнению с другими разновидностями RDRP [138].

1. Относительная простота, реакционная система состоит только из инициатора и мономера.

2. Агенты RDRP не содержат серу (как в RAFT полимеризации, см. п. 1.3.3) или металлы (как в OMRP, см. п. 1.3.1, или в ATRP, см. п. 1.3.2).

Недостатки NMP [139].

1. При полимеризации мономеров без сопряженных двойных связей возникают слишком стабильные спящие цепи.

2. При полимеризации мономеров с сопряженными двойными связями радикально растущие цепи слабо реагируют со стабильными радикалами из-за стерических ограничений.

Более подробно NMP рассмотрена в обзорах [140, 141].

Металлоорганически-опосредованная радикальная полимеризация (от англ. **Organometallic Mediated Radical Polymerization**, или OMRP) – это разновидность RDRP, в которой радикально растущие цепи обратимо рекомбинируют с комплексами переходных металлов, образуя связь металл-углерод [142]. OMRP имеет следующие отличительные черты по сравнению с другими процессами RDRP [142].

1. OMRP имеет два режима осуществления – металлоорганически-опосредованная радикальная полимеризация с обратимым обрывом цепи (от англ. **Reversible Termination Organometallic Mediated Radical Polymerization**, или **OMRP-RT**) (рис. 14, *a*) и металлоорганически-опосредованная радикальная полимеризация с вырожденной передачей цепи (от англ. **Degenerative Transfer Organometallic Mediated Radical Polymerization**, или **OMRP-DT**) (рис. 14, *б*). Тип режима OMRP определяется соотношением концентраций металлоорганического соединения и радикально растущих цепей.

2. Параллельно с OMRP часто протекают побочные процессы RDRP и реакции, в ходе которых степень окисления переходного металла меняется на единицу (рис. 15).

При концентрации радикально растущих цепей более низкой, чем концентрация металлоорганического соединения реализуется режим OMRP-RT (рис. 14, *a*). Механизм OMRP-RT основан на эффекте стабильных радикалов.

При концентрации радикально растущих цепей более высокой, чем концентрация металлоорганического соединения, и, если это позволяют координационные числа конкретного переходного металла, реализуется режим OMRP-DT (рис. 14, *б*). Если при этом $k_{exch} \gg k_p$, (то есть энергия Гиббса активации обмена цепи ΔG_{exch}^\ddagger значительно меньше энергии Гиббса активации роста цепи), то полимеризация протекает в режиме с вырожденной передачей цепи.

OMRP-RT не совсем корректно относить именно к SFRP, потому что комплекс переходного металла, играющий роль стабильного радикала (по аналогии с NMP), не всегда является радикалом, то есть молекулой со спином $s = 1/2$. Металлоорганическое соединение и спящая цепь могут иметь любую мультиплетность. Например, синглетные комплексы Os^{II} ($s = 0$) дают дублетные спящие алкилы Os^{III} ($s = 1/2$) [143], а квартетные комплексы Co^{II} ($s = 3/2$) дают синглетные спящие алкилы Co^{III} ($s = 0$) [144]. Поэтому, когда речь идет об OMRP, аббревиатура SFRP не применяется, используется именно аббревиатура OMRP (независимо от используемого металлоорганического соединения). В то же время для OMRP в присутствии соединений отдельных металлов используются свои

1. В случае, если в реакционной системе присутствуют атомы галогена, полимеризация может протекать не только по механизмам OMRP-RT и OMRP-DT, но и побочно с ними по механизму ATRP (его подробное описание см. в п. 1.3.2). Получению алкилгалогенидов способствует одноэлектронное окислительное присоединение.

2. Отщепление водорода от радикально растущей цепи металлоорганическим соединением. При этом радикально растущая цепь превращается в неактивную цепь с двойной связью на конце, а атом водорода остается в координационной сфере металла. Это событие может иметь два исхода. Исход 1: перенос атома водорода на молекулу мономера, что инициирует новую цепь. Этот механизм называется каталитическим переносом цепи (от англ. Chain Transfer Catalysis, или CCT). Исход 2: перенос атома водорода на радикально растущую цепь, что ее оборвет. Этот механизм называется каталитическим обрывом цепи (от англ. Catalyzed Radical Termination, или CRT). CRT также возможен при рекомбинации радикально растущей и спящей цепи.

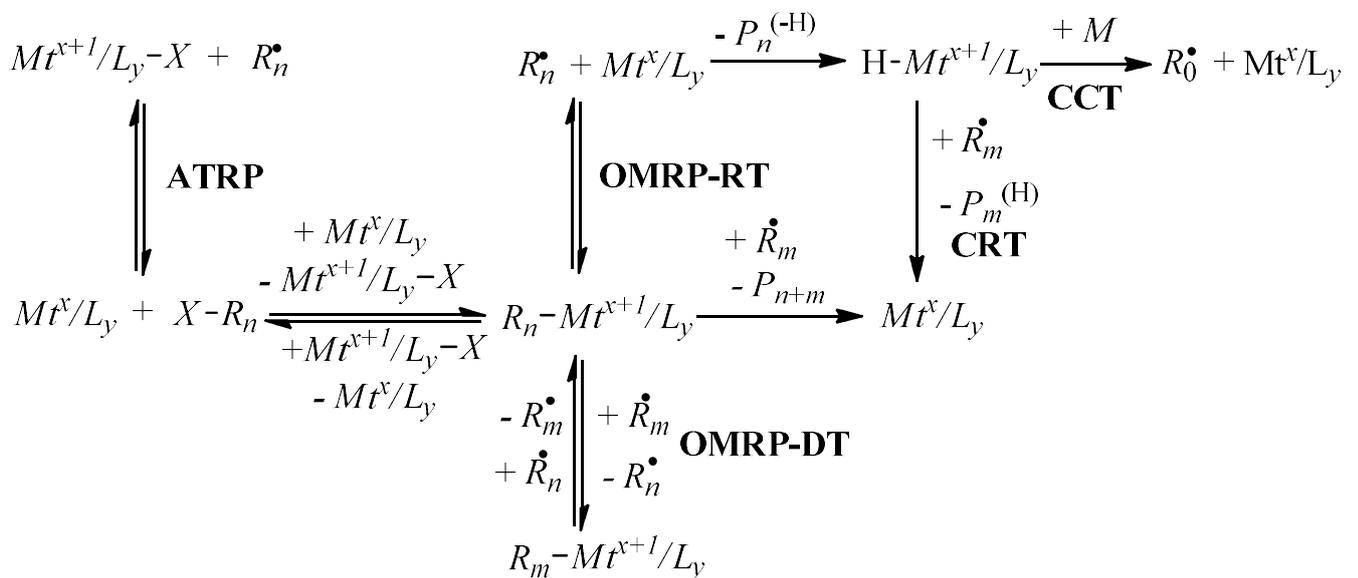


Рис. 15. Обратимый переход между спящими и радикально растущими цепями в OMRP и сопутствующие этому побочные реакции [142]

Селективность металлоорганического соединения в целевых и побочных реакциях OMRP определяется природой мономера, конца радикально растущей цепи, металла и его лигандного окружения. При увеличении концентрации инициатора и соответственно увеличении концентрации радикально растущих цепей в кинетике полимеризации снижаются вклады OMRP-RT, CCT и CRT, растет вклад OMRP-DT, так как при этом равновесная концентрация исходного металлоорганического соединения снижается.

Достоинство OMRP заключается в возможности точной настройки прочности связи металл-углерод под конкретный мономер за счет подбора металла и его лигандного окружения. Энтальпия гомолитического разрыва связи металл-углерод ΔH_{OMRP} критически важна для реализации RDRP режима. При слишком низкой ΔH_{OMRP} равновесие в диссоциативной деактивации/активации цепей OMRP-RT (рис. 14, а) смещено влево, и реализуется режим свободнорадикальной полимеризации. При слишком высокой ΔH_{OMRP} равновесие в диссоциативной деактивации/активации цепей OMRP-RT (рис. 14, а) смещено вправо, и полимеризация не идет.

OMRP имеет следующие недостатки.

1. Для реализации режима RDRP необходимы стехиометрические количества металлоорганических соединений (одна молекула металлоорганического соединения на одну цепь), что требует дополнительных операций удаления металлов с конца цепей, если это необходимо.

2. OMRP имеет большое количество побочных одноэлектронных реакций (рис. 15).

OMRP успешно применялся для полимеризации следующих мономеров [142]: акрилатов, метакрилатов, акрилонитрила, стиролов, изопрена, винилацетата [147], N-виниламидов, винилхлорида, винилиденхлорида [147] и сополимеризации винилацетата с этиленом. Для этого использовались титановые, ванадиевые, хромовые, молибденовые, железные [148], никелевые [149], кобальтовые металлоорганические соединения [142]. Существуют варианты фотоиницируемой OMRP [149-151]. В некоторых вариантах фотоиницируемой OMRP облучение

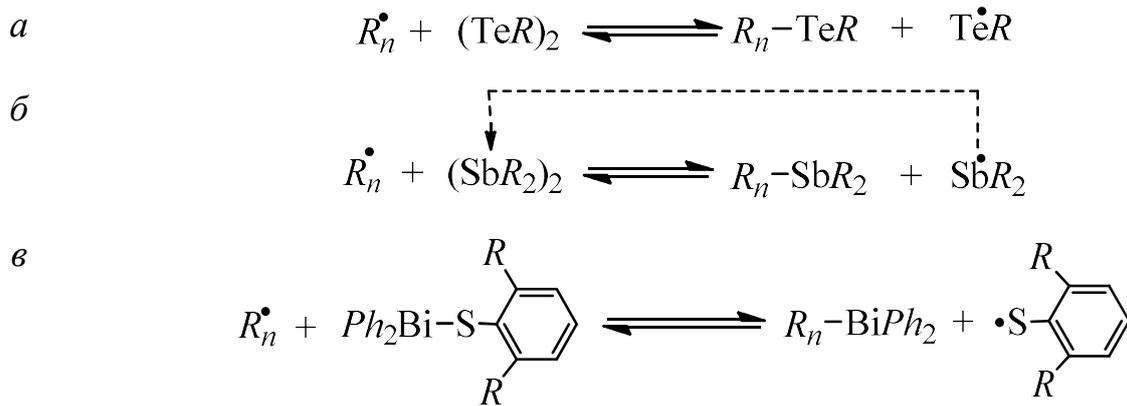


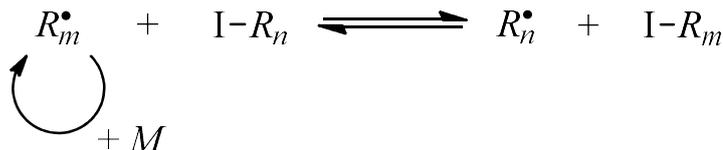
Рис. 17. Активация/деактивация цепей в присутствии дителлурида (а), дисурьмида (б) и тиовисмутина (в) [156]

1.3.2 Радикальная полимеризация с переносом атома

Исторически первой радикальной полимеризацией с переносом атома является **полимеризация с переносом иода** (от англ. **Iodine Transfer Polymerization**, или **ИТР**) [106]. ИТР инициируется также, как и свободнорадикальная полимеризация. Агентом RDRP выступает алкилиодид. При реакции алкилиодида с радикально растущей цепью атом иода с алкилиодида обратимо переносится на радикально растущую цепь, превращая ее в спящую цепь, а алкил инициирует новую цепь [158]:



После этого атом иода может обратимо переноситься на другие радикально растущие цепи [158].



В работе [159] провели ИТР бутадиена и акрилонитрила в присутствии молекулярного иода I_2 . Установлено, что до полного исчерпания I_2 он ингибирует радикальную полимеризацию, но при этом *in situ* образуются иодсодержащие

агенты передачи цепи в результате реакций I_2 как с первичными радикалами, так и с молекулами бутадиена. При этом I_2 в реакцию с акрилонитрилом не вступал.

ИТР может протекать в фотоиницируемом и фотоконтролируемом режиме [160]. Как пример, в работе [161] для фотоиницирования использовался катализатор на основе рутения. После фотовозбуждения и последующего восстановления Ru^{II} до Ru^I катализатор приобретал возможность отщеплять атом иода с конца цепей, тем самым активируя их.

В работе [162] продемонстрировали, что с помощью варьирования концентрации агента RDRP метил-2-иодпропионата удалось добиться контроля молекулярных масс в эмульсионной полимеризации стирола и синтезе поли(-стирол)-*b*-поли(стирол-*co*-бутилакрилата).

Более подробно ИТР рассмотрена в обзоре [163].

Радикальная полимеризация с переносом атома (от англ. **Atom Transfer Radical Polymerization**, или **ATRP**) открыта в 1994-1995 годах Матьяшевским и Ван [164], а также независимо от них Савамото [165]. Это наиболее популярная среди исследователей разновидность RDRP, на нее приходится половина всех публикаций и всех патентов по теме RDRP [106].

В данной полимеризации агентом RDRP, называемым также катализатором ATRP, выступают комплексы переходных металлов, поэтому этот тип RDRP называют также живой радикальной полимеризацией, катализируемой металлами [166]. В большинстве случаев для ATRP используют комплексы меди [167, 168]. Применяются также комплексы других переходных металлов [169]: рутения [170, 171], железа [172-174], никеля, рения и палладия.

ATRP имеет широкий спектр распространенных инициаторов (рис. 18) [175], а катализаторы ATRP имеют широкий спектр распространенных азотсодержащих лигандов – оснований Шиффа (рис. 19) [176-179].

С помощью ATRP полимеризуются как большинство мономеров свободнорадикальной полимеризации, так и экзотические мономеры, например, полученные из лигнина [180].

ATRP осуществляется как в массе, так и в дисперсных средах [181-184]. Особо стоит выделить ATRP в водных дисперсных средах, этот процесс отличается хорошей теплопередачей, низкой вязкостью реакционной системы и низким содержанием летучих соединений [182], низкой стоимостью проведения процесса и экологической чистотой [185].

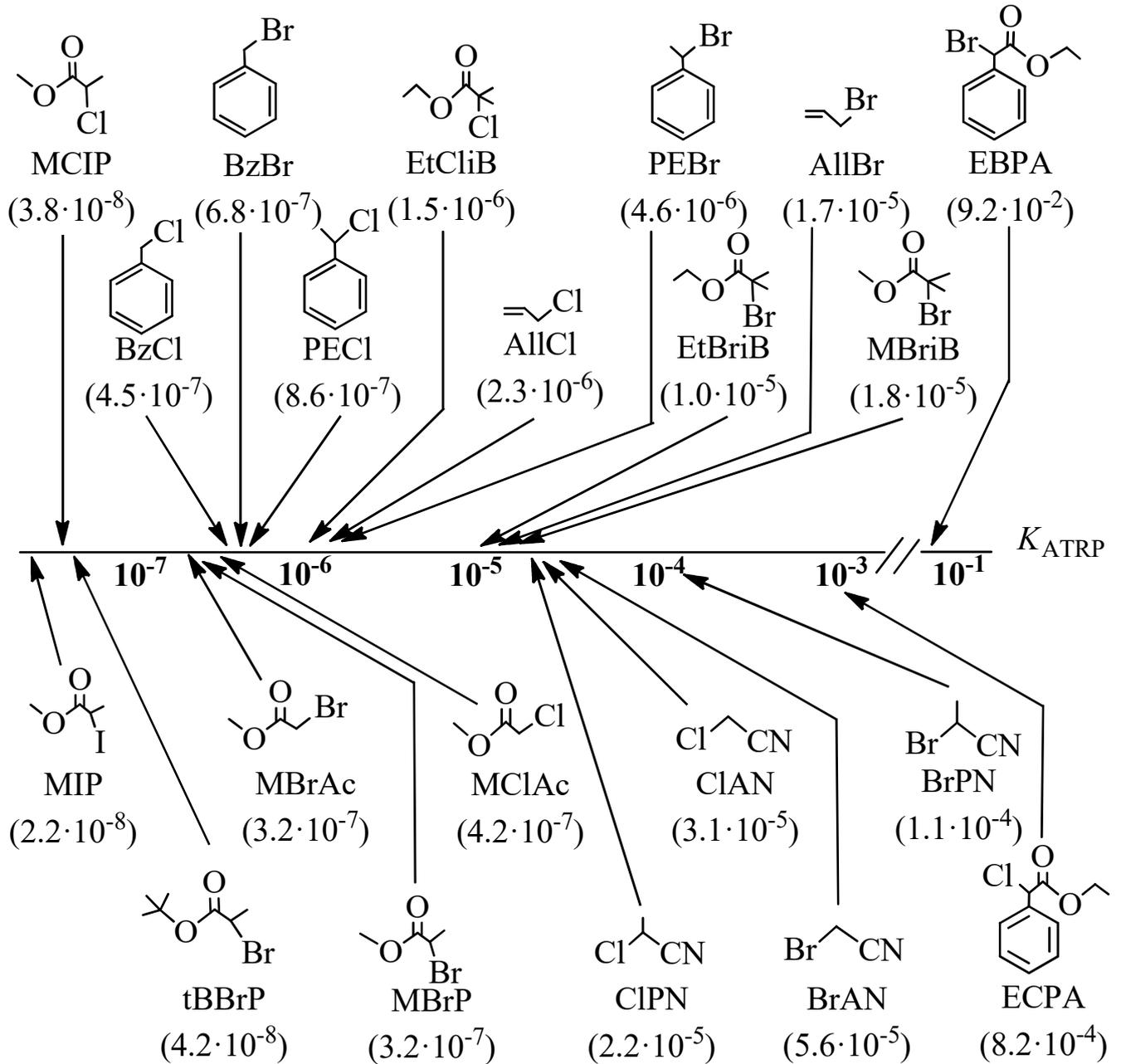


Рис. 18. Инициаторы ATRP и соответствующие им константы равновесия K_{ATRP} при 295 К в ацетонитриле (катализатор ATRP – $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-TPMA}^+$, где TPMA – трис[(2-пиридил)метил]амин) [175], K_{ATRP} – отношение константы скорости активации спящей цепи к константе скорости деактивации радикально растущей цепи в ATRP.

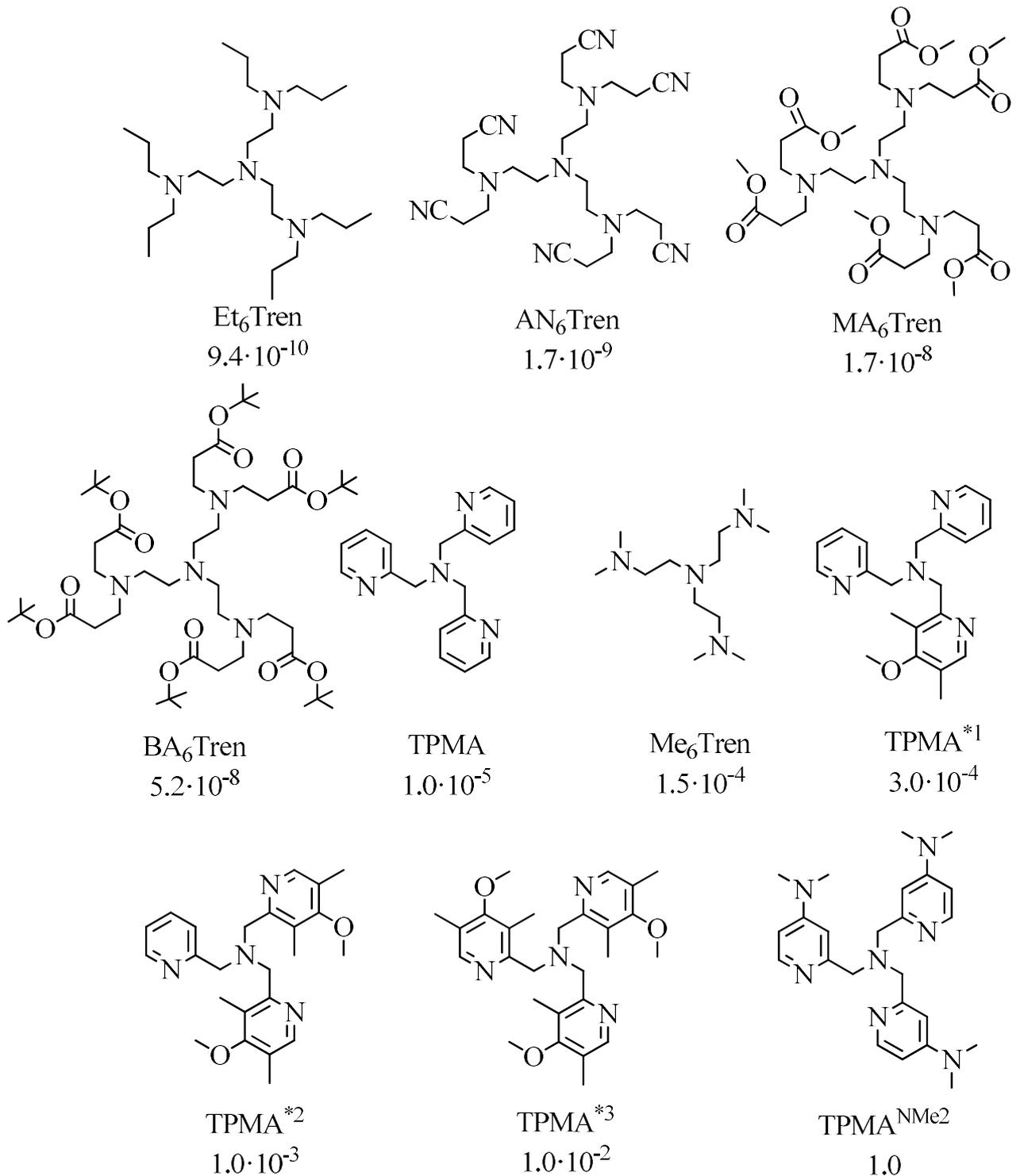


Рис. 19. Структуры лигандов L катализаторов АТРР ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}/L$) и соответствующие им константы равновесия $K_{\text{АТРР}}$ при 295 К в ацетонитриле (инициатор – α -бромизобутират) [176], Tren – трис(2-аминоэтил)амин, TPMA – трис[(2-пиридил)метил]амин, Et – этил, AN – акрилонитрил, MA – метилакрилат, BA – бутилакрилат, NMe₂ – диметиламин; $K_{\text{АТРР}}$ – отношение константы скорости активации спящей цепи к константе скорости деактивации радикально растущей цепи в АТРР

В основу механизма активации-деактивации ATRP положена реакция присоединения Хараша или радикальное присоединение с переносом атома (от англ. Atom Transfer Radical Addition, или ATRA) – отрыв атома галогена у алкилгалогенида комплексом переходного металла в низкой степени окисления с последующим присоединением полученного алкила к двойной связи олефина с высвобождением нового радикала [186]. После этого в полученном комплексе переходного металла протекает одноэлектронное восстановление переходного металла и высвобождение из комплекса галоген-радикала, который затем рекомбинирует с алкильным радикалом [186].

Механизм активации-деактивации в ATRP в общем виде изображен на рис. 20 [106]. Инициатором ATRP выступают алкилгалогениды [130], спящие цепи R_n-X также содержат на своем конце атом галогена (брома, хлора [187], очень редко иода или фтора [188]). При взаимодействии алкилгалогенида или спящей цепи с комплексом переходного металла в низкой степени окисления образуется галогенсодержащий комплекс переходного металла в более высокой степени окисления и радикально растущая цепь (рис. 20). Это стадия активации радикально растущей цепи (соединение, отрывающее атом галогена у алкилгалогенида или спящей цепи, называется активатором), обратный процесс – деактивация радикально растущей цепи (соединение, отдающее атом галогена радикально растущей цепи, называется деактиватором).

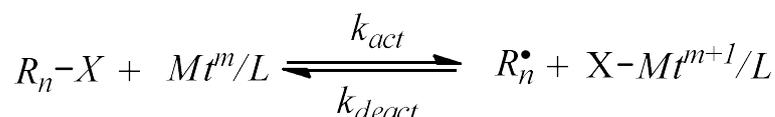


Рис. 20. Обратимый переход между спящими и радикально растущими цепями в ATRP; Mt^m и Mt^{m+1} – переходной металл в степени окисления m и $m + 1$ соответственно, L – лиганд, X – атом галогена

Механизм **обратного ATRP** (от англ. **Reverse ATRP**, или **RATRP**) отличается от классического ATRP способом инициирования цепи [189, 190]. В

процесса [193]. Данную проблему удалось решить за счет применения **активаторов, регенерируемых путем переноса электронов**, (от англ. **Activators Regenerated by Electron Transfer**, или **ARGET**) и соответствующего процесса **ARGET ATRP** [130, 194, 195]. Доказано, что скорость ATRP определяется не концентрацией комплексов Cu^{II} , а отношением концентраций комплексов Cu^{I} и Cu^{II} [196]. В ARGET ATRP используется низкая суммарная концентрация комплексов Cu^{I} и Cu^{II} , а для противодействия эффекту стабильных радикалов используются восстановители: глюкоза, аскорбиновая кислота, 2-этилгексаноат олова, которые снижают концентрацию комплексов Cu^{II} [130]. Другие разновидности ATRP, также нацеленные на снижение концентрации катализатора, носят следующие названия [197].

1. **ATRP с активаторами, генерируемыми переносом электронов** (от англ. **activator generated electron transfer ATRP**, или **AGET ATRP**) [198, 199];
2. **ATRP с одновременно прямым и обратным иницированием** (от англ. **simultaneous reverse and normally initiated ATRP**, или **SR&NI ATRP**);
3. **ATRP с непрерывной регенерацией активаторов инициаторами** (от англ. **initiators for continuous activator regeneration in ATRP**, или **ICAR ATRP**) [200].

Разновидностью ATRP является **радикальная полимеризация с переносом атома с дополнительным активатором и восстановителем** (от англ. **Supplemental Activator and Reducing Agent Atom Transfer Radical Polymerization**, или **SARA ATRP**) (рис. 22, а) [106]. В качестве дополнительного активатора и восстановителя выступает Cu^0 , основной активатор – $X\text{-Cu}^{\text{I}}/L$. Механизм SARA ATRP идентичен механизму **живой радикальной полимеризации с переносом одного электрона** (от англ. **Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization**, или **SET-LRP**) (рис. 22, б) [130, 201-204]. Разница лишь в том, какие реакции механизма являются значимыми, а какие нет. В SET-LRP активатор – Cu^0 , активация приводит к образованию $X\text{-Cu}^{\text{I}}/L$, который, диспропорционируя с другой молекулой $X\text{-Cu}^{\text{I}}/L$, дает активатор Cu^0 и деактиватор (стабильный радикал) $X_2\text{-Cu}^{\text{II}}/L$. И активатор, и деактиватор превращаются в

исходные соединения $X\text{-Cu}^{\text{I}}/L$. При этом деактиватор $X_2\text{-Cu}^{\text{II}}/L$ превращает радикально растущие цепи в спящие, а активатор Cu^0 превращает спящие цепи в радикально растущие. Детально SET-LRP рассмотрена в обзоре [205].

В SARA ATRP Cu^0 играет роль дополнительного активатора, но в первую очередь играет роль восстановителя $X_2\text{-Cu}^{\text{II}}/L$. Cu^0 и $X_2\text{-Cu}^{\text{II}}/L$, компрпорционируя, дают две молекулы $X\text{-Cu}^{\text{I}}/L$. Какой из механизмов, SARA ATRP или SET-LRP, реализуется в каждом конкретном процессе, определяется типами мономера, растворителя и лигандов.

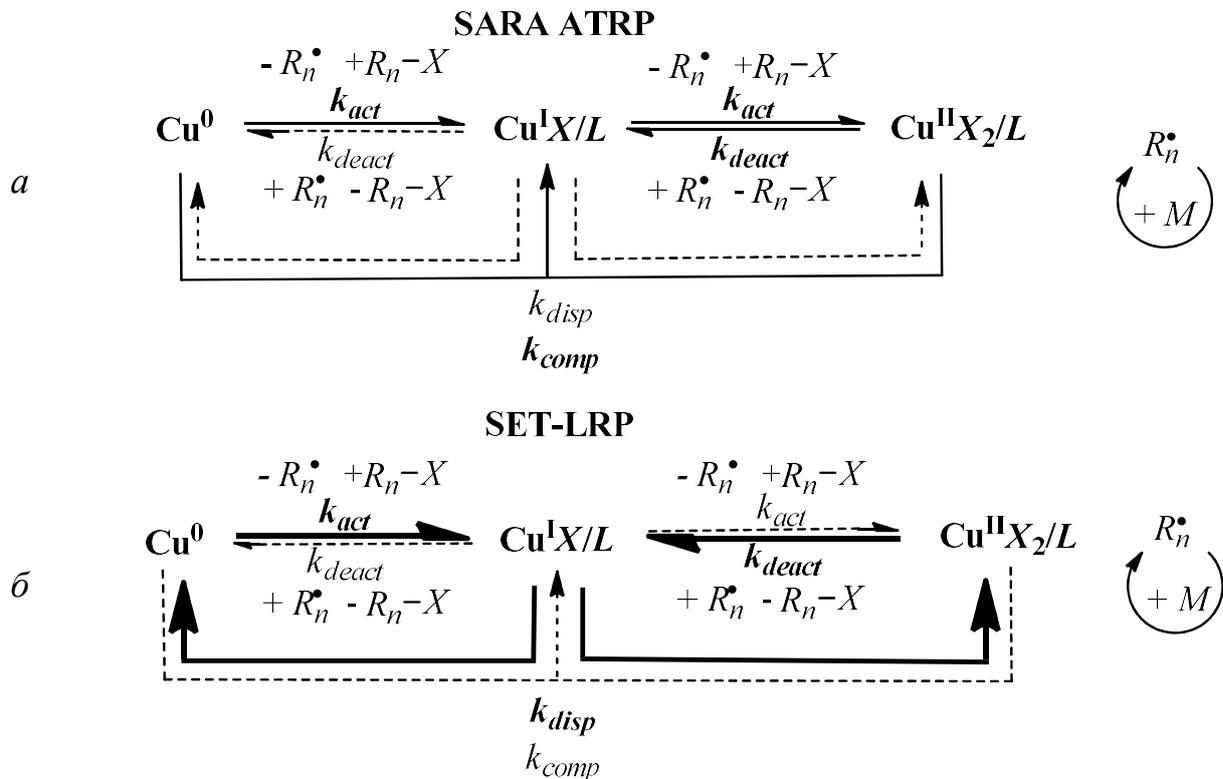
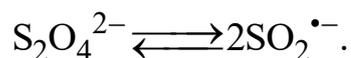
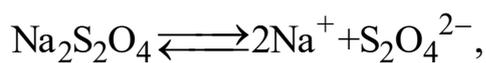


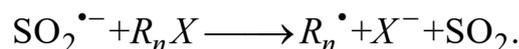
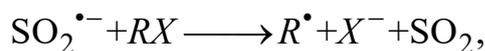
Рис. 22. Механизмы SARA ATRP (*a*) и SET-LRP (*б*); жирные линии – доминирующие реакции, тонкие линии – значимые реакции, тонкие пунктирные линии – незначимые реакции [130]

Cu^0 – наиболее распространенный дополнительный активатор и восстановитель, но не единственный. Описана SARA ATRP, в которой в качестве SARA выступает анион-радикал $\text{SO}_2^{\bullet-}$, образующийся из дитионита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [206].

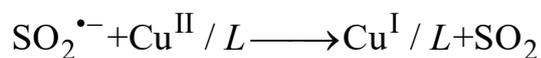
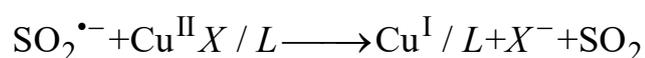
Получение анион-радикала $\text{SO}_2^{\bullet-}$:



Действие $\text{SO}_2^{\bullet-}$ в качестве дополнительного активатора (от англ. Supplemental Activator, или SA):



Действие $\text{SO}_2^{\bullet-}$ в качестве восстановителя (от англ. Reducing Agent, RA):



Разновидностью SARA ATRP и SET-LRP является **поверхностно иницируемая радикальная полимеризация с переносом атома** (от англ. **Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization**, или **SI-ATRP**) [207, 208]. Этот процесс используется для синтеза полимерных щеток – слоев цепей, один из концов которых прикреплен к твердой подложке [209, 210]. Полимеризация протекает либо в присутствии одной подложки, состоящей из переходного металла в нулевой степени окисления (Cu, Fe, Au [211] и т.д.), на которую нанесен ATRP-инициатор [212], либо между двух подложек: одна состоит из переходного металла в нулевой степени окисления, а на вторую нанесен ATRP-инициатор [213]. Вторая подложка может представлять собой как пластину (чтобы получить полимерные щетки), так и мелкие полимерные частицы (чтобы получить сополимер типа ядро-оболочка) [214].

Например, в работе [213] описан следующий процесс SI-ATRP (рис. 23). Реакционная система, содержащая молекулы мономера, лиганда (L) и растворенного кислорода, зажата между пластиной, покрытой Fe^0 , и подложкой, содержащей ATRP-инициатор. Пластина Fe^0 адсорбирует кислород из реакционной системы. Образуются оксиды Fe_xO_y , которые, диффундируя к радикально растущим цепям, превращаются в металлоорганические соединения Fe^{II}/L и

$\text{Fe}^{\text{III}}X/L$, участвующие в АТРР активации/деактивации цепей. Достоинство данного процесса – возможность проведения полимеризации в присутствии кислорода.

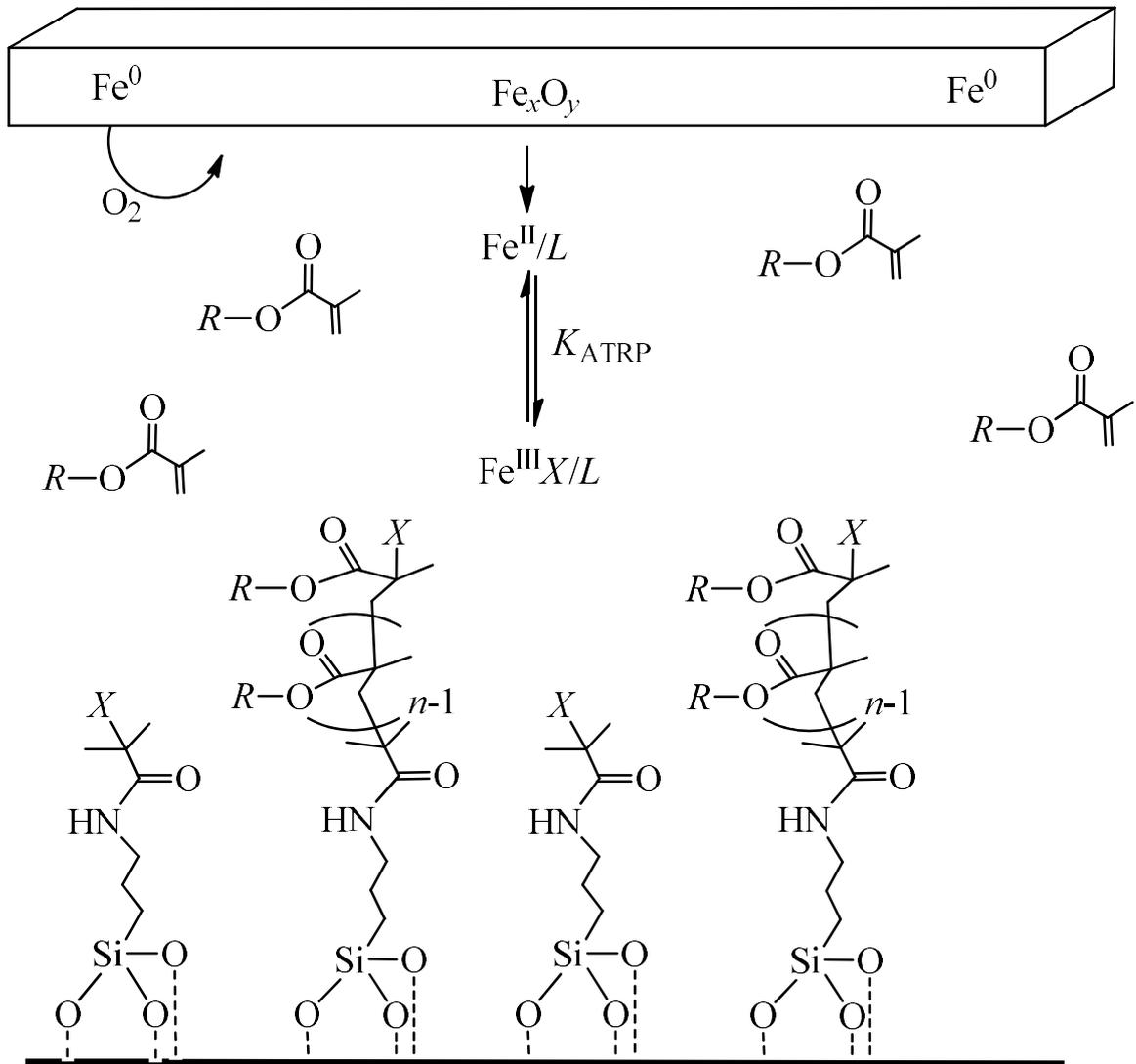


Рис. 23. Механизм SI-ATRP [213]

Электрохимически опосредованная радикальная полимеризация с переносом атома (от англ. **Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization**, или **eATRP**) [215] разработана в 2011 году Матьяшевским с коллегами [216]. В данном процессе нет необходимости использовать заранее полученные лабильные комплексы Cu^{I}/L , они получают из более стабильных комплексов Cu^{II}/L путем восстановления Cu^{II} за счет прямого использования

электронов (рис. 24). Электроны возникают за счет разности потенциалов катода и анода, погруженных в реакционную систему. Восстановление деактиватора происходит на катоде, в качестве которого может выступать в том числе металлический корпус реактора [217, 218]. Регулируя разность потенциалов и силу тока, можно управлять скоростью восстановления Cu^{II} и, следовательно, скоростью полимеризации [219].

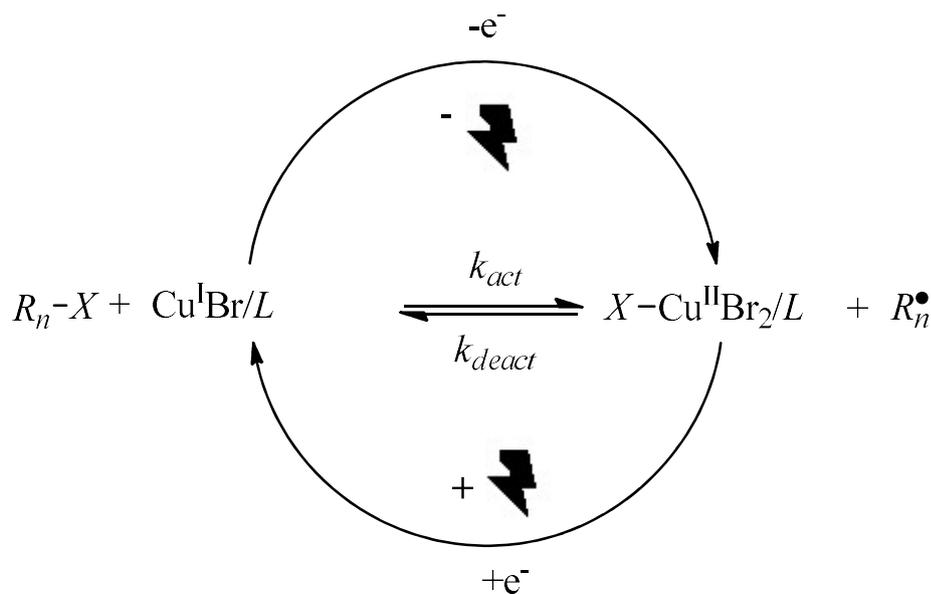


Рис. 24. Обратимый переход между спящими и радикально растущими цепями в eATRP

Недостатком eATRP является необходимость тонкой настройки состава катода, анода, комплекса металла и рН реакционной системы, чтобы минимизировать негативные явления, в число которых входят осаждение металла катализатора ATRP на поверхности анода, высвобождение металла анода, изменяющего рН реакционной системы, что приводит к протонированию лигандов катализатора ATRP [220].

eATRP хорошо комбинируется с SI-ATRP, так как поверхностью в SI-ATRP может выступать электрод. Такой подход может использоваться для химической модификации поверхностей электродов и создания функциональных материалов для электрохимических применений, в частности, сверхчувствительных биосенсоров [221, 222].

eATRP также хорошо комбинируется с SARA ATRP, поскольку Cu^0 может одновременно являться и SARA, и электродом. В таком комбинированном подходе полимеризация продолжается и контролируется даже в отсутствие разности потенциалов на электродах за счет SARA ATRP, что позволяет экономить заряд [223].

В классической eATRP происходит электрохимический запуск и электрохимический контроль полимеризации, то есть полимеризация запускается и идет только при наличии разницы потенциалов между электродами. Существует вариант eATRP, называемый **упрощенной электрохимически опосредованной радикальной полимеризацией с переносом атома** (от англ. **Simplified Electrochemical Atom Transfer Radical Polymerization**, или **seATRP**) [224, 225], в котором происходит только электрохимический запуск полимеризации, но рост цепи может идти и в отсутствие разницы потенциалов, но при этом полный контроль за молекулярной массой полимера не обеспечивается [226].

По аналогии с eATRP разработаны электрически опосредованные варианты RAFT полимеризации – eRAFT (описание классической RAFT полимеризации см. далее в п. 1.3.3) [227-229] и NMP [230].

Более подробно eATRP рассмотрена в обзорах [231-233].

Фотоконтролируемая радикальная полимеризация с переносом атома (от англ. **Photocontrolled Atom Transfer Radical Polymerization**, или **photoATRP**) [234] основана на способности некоторых органических [235-237] или металлоорганических соединений [238] переходить в возбужденное состояние под действием света и в этом состоянии отдавать или принимать электрон от субстратов посредством фотоиндуцированного переноса электрона (от англ. **Photoinduced Electron Transfer**, или **PET**) [239]. В photoATRP равновесие между радикально растущими и спящими цепями устанавливается в результате осуществления следующего каталитического цикла (рис. 25, *a*).

1. Переход фотокатализатора (рис. 25, *б*) в возбужденное состояние под действием видимого света.

2. Фотоиндуцированный перенос электрона с фотокатализатора в возбужденном состоянии на алкилгалогенид (инициатор) или спящую цепь с формированием комплекса окисленный фотоинициатор + анион галогена.

3. Деактивация радикально растущей цепи комплексом окисленный фотоинициатор + анион галогена с восстановлением исходного состояния фотокатализатора.

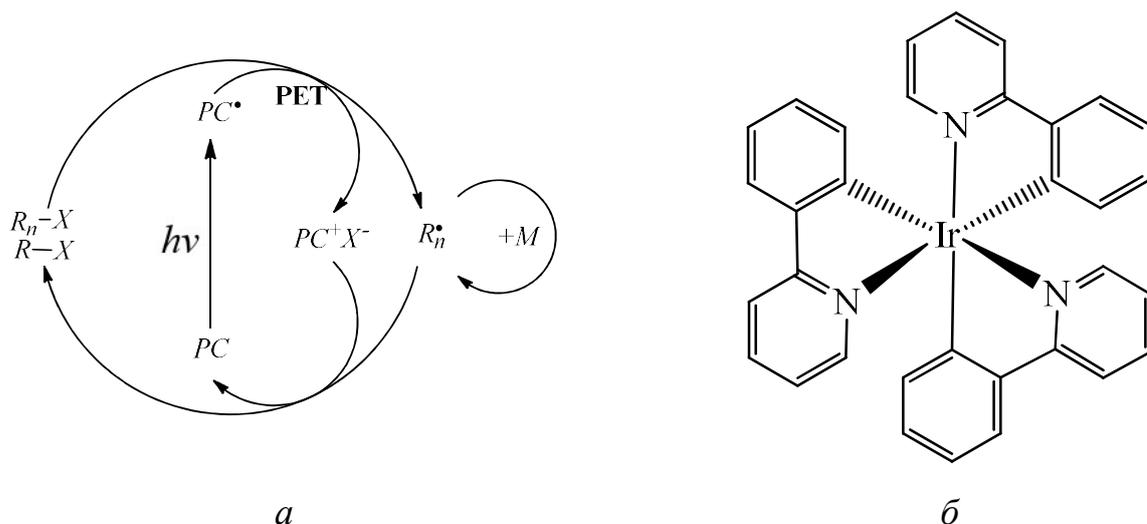


Рис. 25. PhotoATRP (Cu-free ATRP): *a* – обратимый переход между спящими и радикально растущими цепями; *б* – один из возможных фотокатализаторов – фак-[Ir(фпи)₃], где фпи – 2-пиридилфенил [234]

Фотоактивация и фотоконтроль позволяют проводить полимеризацию в мягком режиме и управлять кинетикой полимеризации с помощью выбора длины волны излучения [240, 241], а также осуществлять пространственно-временной контроль полимеризации – проводить полимеризацию в заданной точке реакционной системы в заданное время [242, 243]. Например, описывается photoATRP (этиленгликоль)метилакрилата, при помощи которой синтезированы полимерные щетки на кремниевой подложке [244]. Полимерные щетки имели сложную текстуру поверхности, так как источником света выступало цифровое микрзеркальное устройство. Показано, что создание такой текстуры снижает адгезию к бычьему сывороточному альбумину. Таким образом, пространственно-

временной контроль photoATRP позволяет получать поверхности с низкой адгезией к биомолекулам, низким коэффициентом трения, биомиметическими свойствами, а также же «интеллектуальные» поверхности [244].

Широко изучена photoATRP акрилатов, в меньшей степени photoATRP метакрилатов, осуществление photoATRP стиролов и метакриламидов – до сих пор открытая задача [240]. Недостаток процесса – каждый мономер требует подбора фотокатализатора и источника света, универсального фотокатализатора не существует.

Представленный на рис. 25 процесс называется также **Cu-free ATRP** [245], а если фотокатализатор также не содержит атом металла, то **Metal-free Photoinduced Electron Transfer-Atom Transfer Radical Polymerization** (или **Metal-free PET-ATRP**) [246-249] либо **Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization** (или **O-ATRP**) [250-252]. Например, с помощью крайне низких концентраций органокатализаторов (эозин В, бенгальский розовый (rose bengal), эозин Y (EY) и 3,3,5,5-тетраидофенолсульфонфталеин) в рамках O-ATRP процесса удалось синтезировать полиметилметакрилат под действием света белого светодиода [253]. Вариант O-ATRP, где для управления окислительно-восстановительными состояниями фотокатализатора дополнительно используется электролиз, называется **eO-ATRP** [254]. Существует также вариант O-ATRP, не требующий фотооблучения, а инициируемый термически [255].

Metal-free ATRP детально рассмотрена в обзоре [256].

В обычном варианте photoATRP процесс идет в присутствии медноорганических соединений, а не фотокатализаторов. В таком случае под действием фотооблучения происходит восстановление деактиватора $X-Cu^{II}/L$ до активатора Cu^I/L (рис. 26).

Для проведения photoATRP возможно применение водорастворимых органических фотокатализаторов, например, 3,7-метоксиполиэтиленгликоль 1-нафталин-10-феноксазина [257].

Более подробно фотоактивируемая и фотоконтролируемая RDRP рассмотрена в обзорах [258-260].

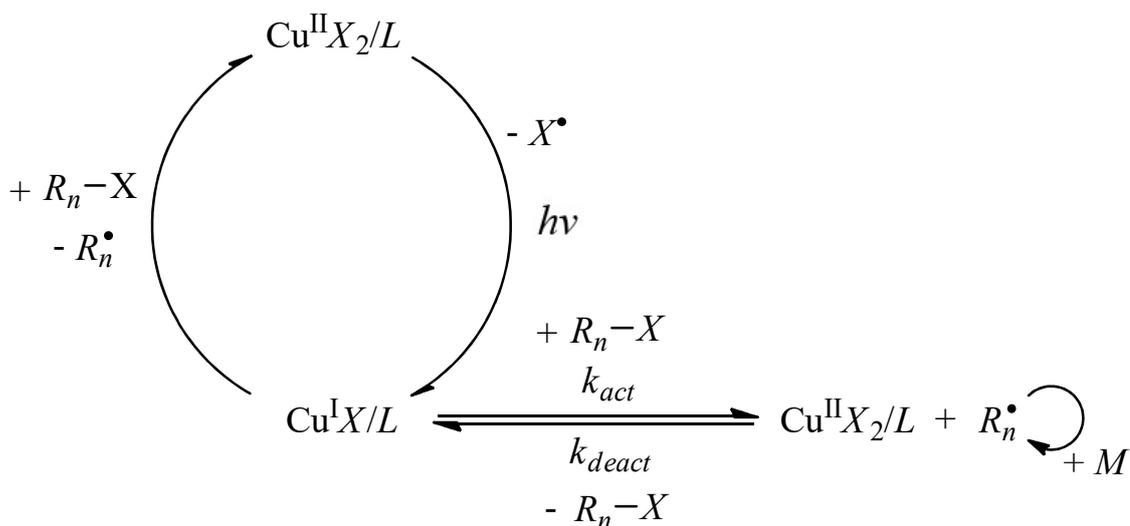


Рис. 26. Механизм photoATRP [245]

Механически инициируемая радикальная полимеризация с переносом атома (от англ. **Mechanically Induced Atom Transfer Radical Polymerization**, или **mechanoATRP**) – это процесс полимеризации, в котором в дополнение к классическому ATRP механизму присутствует реакция восстановления деактиватора до активатора при помощи пьезоэлектрических кристаллов [261], активируемых ультразвуком с относительно невысокой частотой (порядка 40 кГц) [262, 263]. Например, по такому механизму осуществлена полимеризация н-бутилакрилата, инициируемая алкилбромидом, в присутствии пьезоэлектрических наночастиц BaTiO₃ [264] и комплексов Cu^I и Cu^{II} (рис. 27) [265].

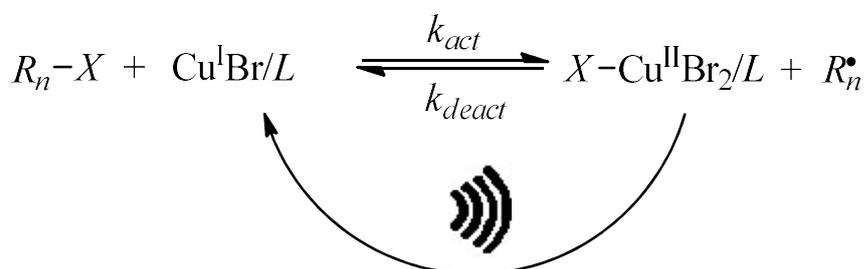
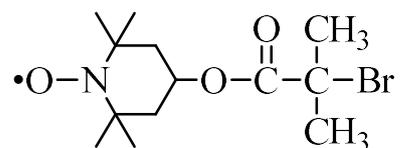


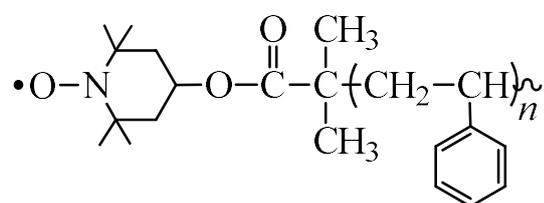
Рис. 27. Обратимый переход между спящими и радикально растущими цепями в mechanoATRP

Существует гибридный процесс, объединяющий ATRP и NMP, который называется **нитроксид-опосредованной радикальной полимеризацией с**

переносом атома (от англ. **Atom Transfer Nitroxide Radical Polymerization**, или **ATNRP**) [266, 267]. Инициатором процесса выступает Br-TEMPO:



Этот агент RDRP может осуществлять активацию/деактивацию цепей как по механизму ATRP за счет отщепления брома, так и по механизму NMP. Кроме того, радикально растущие цепи имеют два радикала (один обычный на одном конце цепи, второй стабильный на другом конце цепи):



Это позволяет радикально растущим цепям вступать между собой в реакцию ступенчатой полимеризации, названную авторами сопряжением нитроксидных радикалов (от англ. *nitroxide radical coupling*, или **NRC**).

Похожий на ATNRP процесс называется **полимеризацией с сопряжением радикалов, полученных переносом атомов, с участием ловушек радикалов** (от англ. **radical trap-assisted Atom transfer radical coupling**, или **RTA-ATRC**) [268]. В отличие от ATNRP в RTA-ATRC атомы галогена и стабильные радикалы находятся в составе разных молекул (рис. 28). RTA-ATRC полимеризация идет в классическом ATRP режиме пока радикально растущая цепь не присоединит ловушку радикалов – молекулу, содержащую стабильный радикал. После этого значительно повышается вероятность необратимой рекомбинации этой цепи с другой радикально растущей цепью (рис. 28, *а*). Обычная ATRC реакция, по сути, является просто побочной реакцией ATRP полимеризации. Поэтому, чтобы провести ATRP полимеризацию в ATRC режиме без ловушек радикалов (рис. 28, *б*), стараются просто подобрать условия процесса, способствующие повышению вклада ATRC реакции, например, проводя процесс в условиях недостатка мономера.

Актуальность RTA-ATRC и ATRC полимеризации заключается в ее способности получать димеры и циклические полимеры (рис. 29) с заданной молекулярной массой [269]. Аналогичный процесс сополимеризации называется сополимеризацией с сопряжением радикалов (от англ. **Radical Coupling Copolymerization**, или **RCCP**) (рис. 29) [270].

Более подробно ATRP и различные его вариации рассмотрены в обзорах [272-274]. Получение биоматериалов и материалов для медицины при помощи ATRP рассмотрено в обзоре [275].

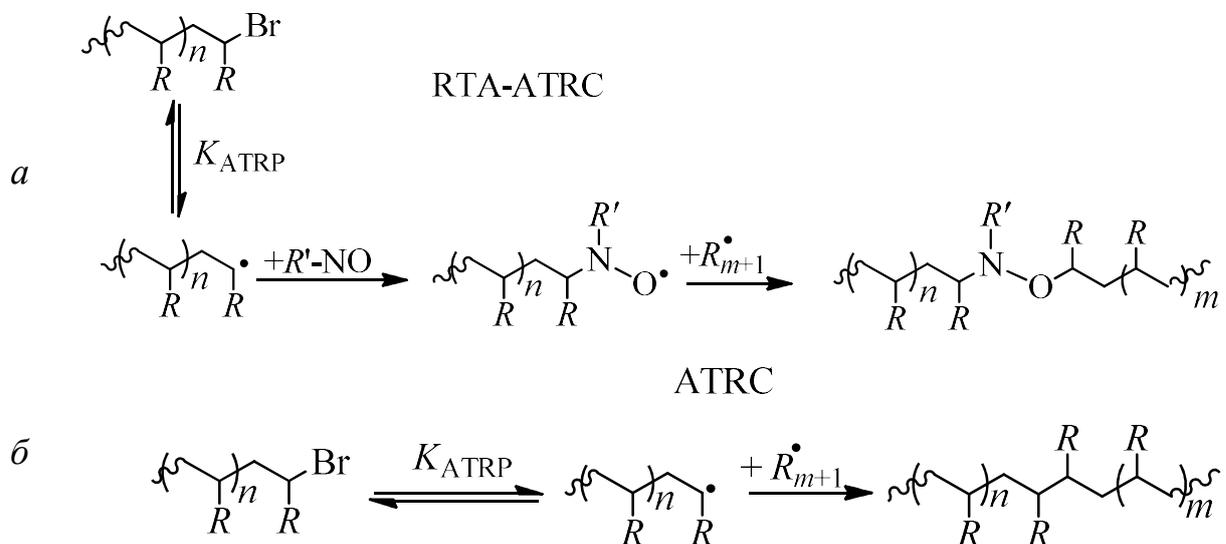


Рис. 28. Механизмы RTA-ATRC (*a*) и ATRC (*б*) полимеризации [268]

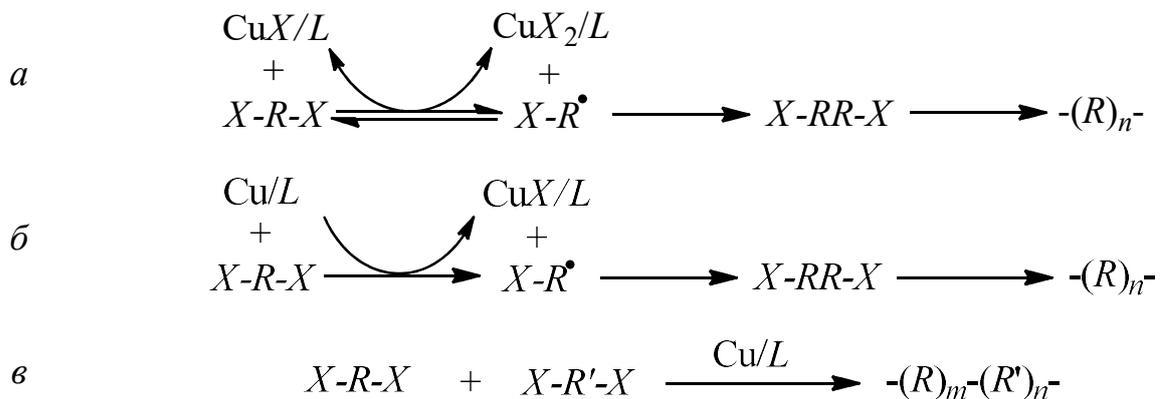


Рис. 29. Получение циклических полимеров с помощью ATRC (*a*), радикального сопряжения радикалов (от англ. **Radical Coupling Polymerization**, или **RCP**) (*б*) [271] и циклических сополимеров с помощью RCCP (*в*) [270]

При помощи RAFT полимеризации удалось синтезировать механохромные полимеры – полимеры, в которых под действием механических напряжений образуются стабильные радикалы, вызывающие изменение окраски полимера [285]. Для этого в работе [285] механохромофор, диарилбибензофуранон, предварительно присоединялся к двум молекулам RAFT-агента, 4-циано-4-(додецилсульфанилтиокарбонил)сульфанилпентановой кислоте, формируя тем самым новый RAFT-агент, в присутствии которого осуществили радикальную полимеризацию метилметакрилата.

Среди классической RAFT полимеризации особенно стоит выделить RAFT полимеризацию, инициируемую органоборанами (рис. 31) [286]. Помимо инициирования цепи органоборан поглощает кислород, растворенный в реакционной системе, с образованием пероксида. Алкильный заместитель бора в исходном органоборане подбирается таким образом, чтобы распад пероксида происходил не по O-O связи, а по C-O связи. В результате образующийся при распаде пероксида алкильный радикал способен инициировать цепь. Поскольку кислород способствует обрыву цепи, его поглощение органобораном значительно снижает скорость необратимого обрыва цепи, что обеспечивает исключительный контроль молекулярных масс полимера и приводит к получению высокомолекулярных полимеров со среднечисленной молекулярной массой более $3 \cdot 10^6$ и коэффициентом полидисперсности менее 1.3.

Разновидностью RAFT полимеризации является макромолекулярный дизайн посредством обмена ксантогенатов (от англ. **Macromolecular Design via the Interchange Of Xanthates**, или **MADIX**) [287]. Ксантогенаты – другое название дитиокарбонатов (рис. 30, *a*, соединение 4). Выбор конкретного тиокарбонилтиосоединения для того, чтобы в RAFT полимеризации реализовался режим RDRP, определяется типом мономера [288]. Для более активированных мономеров (от англ. **More-Activated Monomers**, или **MAM**) подходят соединения 1 и 2 на рис. 30, *a*, для менее активированных мономеров (от англ. **Less-Activated Monomers**, или **LAM**) – соединения 3 и 4 на рис. 30, *a* [130]. MAM – это высокореакционноспособные мономеры, в структуре которых двойная связь

сопряжена с другой двойной связью, ароматическим кольцом, карбонильной или нитрильной группой (стирол, (мет)акрилат, (мет)акриламид и акрилонитрил и др.). LAM – это низкорреакционноспособные мономеры, в структуре которых двойная связь сопряжена с электроноакцепторной группой (с атомами азота, кислорода или галогена) или с углеродами, имеющими остальные насыщенные связи (винилацетат, N-винилпирролидон и винилхлорид и др.). Таким образом, в RAFT полимеризации гомолитически отщепляющаяся *R*-группа и особенно стабилизирующая *Z*-группа должны быть подобраны под конкретный мономер (рис. 30, б).

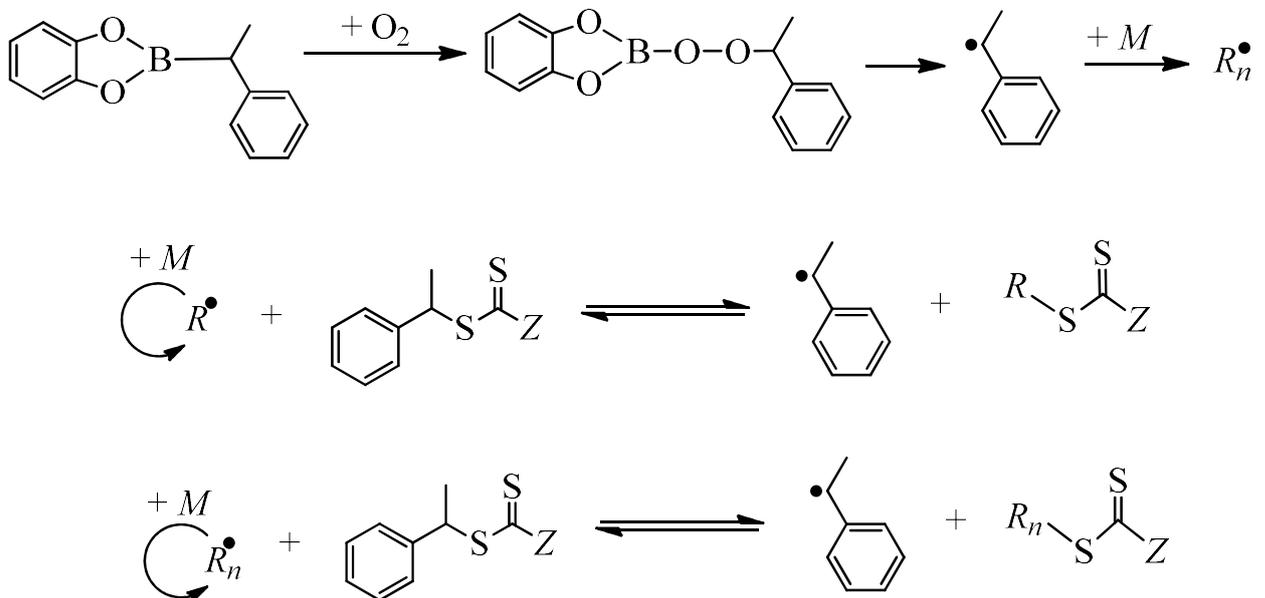


Рис. 31. Механизм RAFT полимеризации, инициируемой органоборанами [286]

Процесс полимеризации, чей механизм объединяет в себя реакции SET-LRP и RAFT полимеризации, называется **полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации с переносом одного электрона** (от англ. **Single Electron Transfer Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization**, или **SET-RAFT polymerization**) (рис. 32, а).

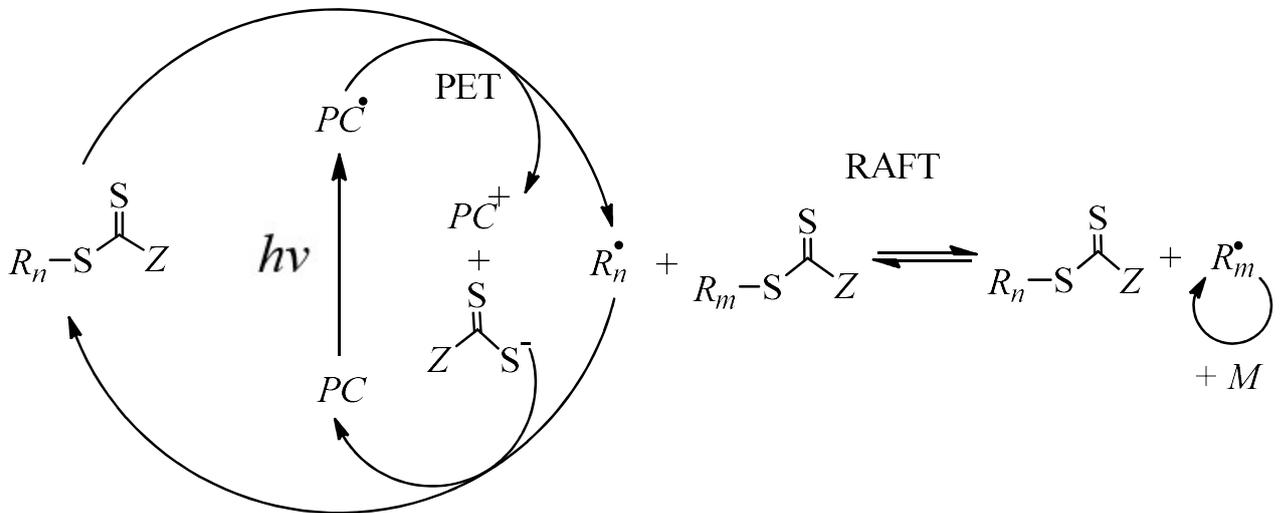
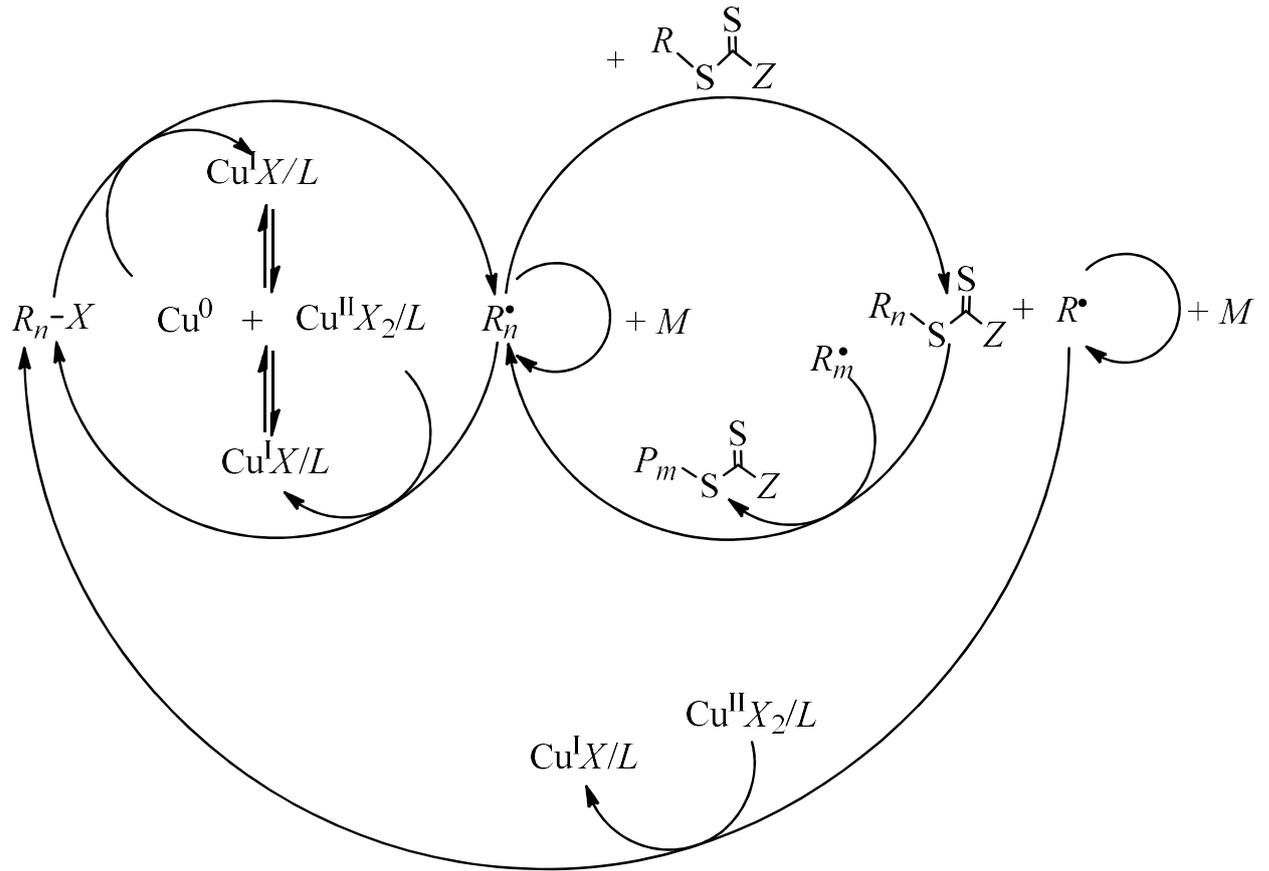


Рис. 32. Механизм SET-RAFT полимеризации [289] (а) и PET-RAFT полимеризации (б)

Процесс инициируется за счет SET реакции – инициатор $R-X$ (на рис. 32, *a* показан как R_n-X , так как данная реакция справедлива и для радикально растущих цепей), реагируя с Cu^0 , дает первичный радикал R , который инициирует рост цепи. Контроль за ростом цепи осуществляется как с помощью ATRP (ATRP – это часть механизма SET-LRP), так и с помощью RAFT механизма (рис. 32, *a*). Первопричиной разработки SET-RAFT полимеризации явилось желание осуществить RAFT полимеризацию стирола при комнатной температуре 298 К [289]. При помощи классической RAFT полимеризации это осуществить затруднительно. Так как RAFT полимеризация инициируется также, как и свободнорадикальная полимеризация, она практически не идет при температурах ниже 343 К из-за низкой скорости распада инициатора и низкой скорости термоинициирования (тем более RAFT агенты дополнительно снижают концентрацию радикалов). SET-LRP полимеризация стирола идет при 298 К, однако при этом не удается добиться контроля молекулярных масс – получается полистирол с широким молекулярно-массовым распределением. SET-RAFT совмещает преимущества обоих процессов: полимеризация стирола при 298 К идет, при этом реализуется режим RDRP одновременно за счет двух механизмов ATRP и RAFT. Столь низкая температура процесса дает дополнительное преимущество – снижаются скорости сшивки и передачи цепи, а также термоинициирования и других нежелательных для RDRP реакций.

Успешный пример объединения в одном процессе ATRP и RAFT полимеризации описан также в работе [290].

Аналогом photoATRP среди радикальной полимеризации с вырожденной передачей цепи является **фотоиндуцированная полимеризация с переносом электрона/энергии и обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации** (от англ. **Photoinduced Electron/Energy Transfer Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization**, или **PET-RAFT polymerization**) [106, 291]. PET-RAFT полимеризация (как и photoATRP) может протекать в присутствии широкого спектра как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов.

Механизм PET-RAFT полимеризации состоит из следующих реакций (рис. 32, б).

1. Каталитический цикл, одной из стадий которого является фотоиндуцированный перенос электрона/энергии [292-296]. Посредством этого цикла осуществляется инициирование цепи и активация/деактивация роста цепи. После фотовозбуждения катализатор реагирует с тиокарбонилтиосоединением, передавая ему электрон и энергию. Тиокарбонилтиосоединение, расщепляясь по слабой C-S связи, дает первичный иницирующий радикал или радикально растущую цепь и стабилизированный фрагмент RAFT агента. Он стабилизирован, поскольку не имеет неспаренных электронов: электрон, ушедший с иницирующим радикалом или радикально растущей цепью, компенсируется электроном, переданным от фотокатализатора. Замыкание каталитического цикла происходит, когда ионная пара окисленный фотокатализатор + стабилизированный RAFT агент реагирует с радикально растущей цепью с восстановлением исходного состояния фотокатализатора и образованием спящей цепи.

2. Активация/деактивация роста цепи по механизму классической RAFT полимеризации.

3. Радикальный рост цепи.

Достоинства PET-RAFT полимеризации.

1. Отсутствие инициатора свободнорадикальной полимеризации и, как следствие, отсутствие концевых дефектных звеньев цепи.

2. Данная полимеризация толерантна к действию кислорода, что позволяет проводить ее на открытом воздухе [295-297].

Более подробно влияние фотооблучения на NMP, ATRP и RAFT полимеризацию рассмотрено в обзоре [260].

Более подробно гетерогенные фотокатализаторы PET-RAFT полимеризации и photoATRP, представляющие собой металлические полупроводники, металлоорганические каркасы, материалы на основе углерода (графитовый нитрид углерода $g-C_3N_4$ и другие соединения, называемые углеродными точками), нанокompозиты и супрамолекулярные самособирающиеся соединения,

рассмотрены в обзоре [298]. Отдельно в качестве фотокатализаторов стоит отметить углеродные точки [299]. Это «зеленые» фотокатализаторы, которые можно легко синтезировать из дешевых и распространенных углеродсодержащих реагентов. Углеродные точки представляют собой фотоактивные углеродные наночастицы с квазисферической формой и размерами менее 10 нм, состоящие из углеродного ядра (аморфного или графитового) и высокофункционализированной поверхности с органическими функциональными группами, молекулярными флуорофорами и дефектами [300]. Достоинства углеродных точек: биосовместимость, нетоксичность, способность быть донором/акцептором электронов, растворимость в воде, простота в приготовлении и функционализации [300].

Сонохимически инициируемая полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (от англ. **Sonochemically Induced Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization**, или **sonoRAFT polymerization**) протекает под действием ультразвука, но не является аналогом mechanoATRP [301]. Дело в том, что ультразвук оказывает на реакцию систему 2 эффекта:

1. создает сдвиговые напряжения (под действием которых в mechanoATRP деформируются пьезоэлектрические кристаллы, на них создается разность потенциалов, что способствует восстановлению деактиватора);

2. вызывает кавитацию.

Чем выше частота звука, тем ниже роль сдвиговых напряжений и выше роль кавитации в общем влиянии ультразвука на реакцию систему. В отличие от mechanoATRP (где используются частоты ультразвука порядка 40 кГц) в sonoRAFT полимеризации используется ультразвук с частотой порядка 400 кГц. В этих условиях под действием кавитации протекает деструкция соединений, испарившихся из жидкой фазы реакционной системы в кавитационные пузырьки [302]. Преимущественно испаряется соединение с наивысшим давлением паров. В работе [301] таким соединением являлась вода (рис. 33). При схлопывании кавитационных пузырьков из-за возникновения очень высоких температур

происходил пиролиз воды с образованием H^\bullet и $\bullet\text{OH}$ радикалов, которые инициировали цепи. В sonoRAFT полимеризации контроль за процессом активации/деактивации цепи осуществлялся по классическому механизму RAFT полимеризации (рис. 33).

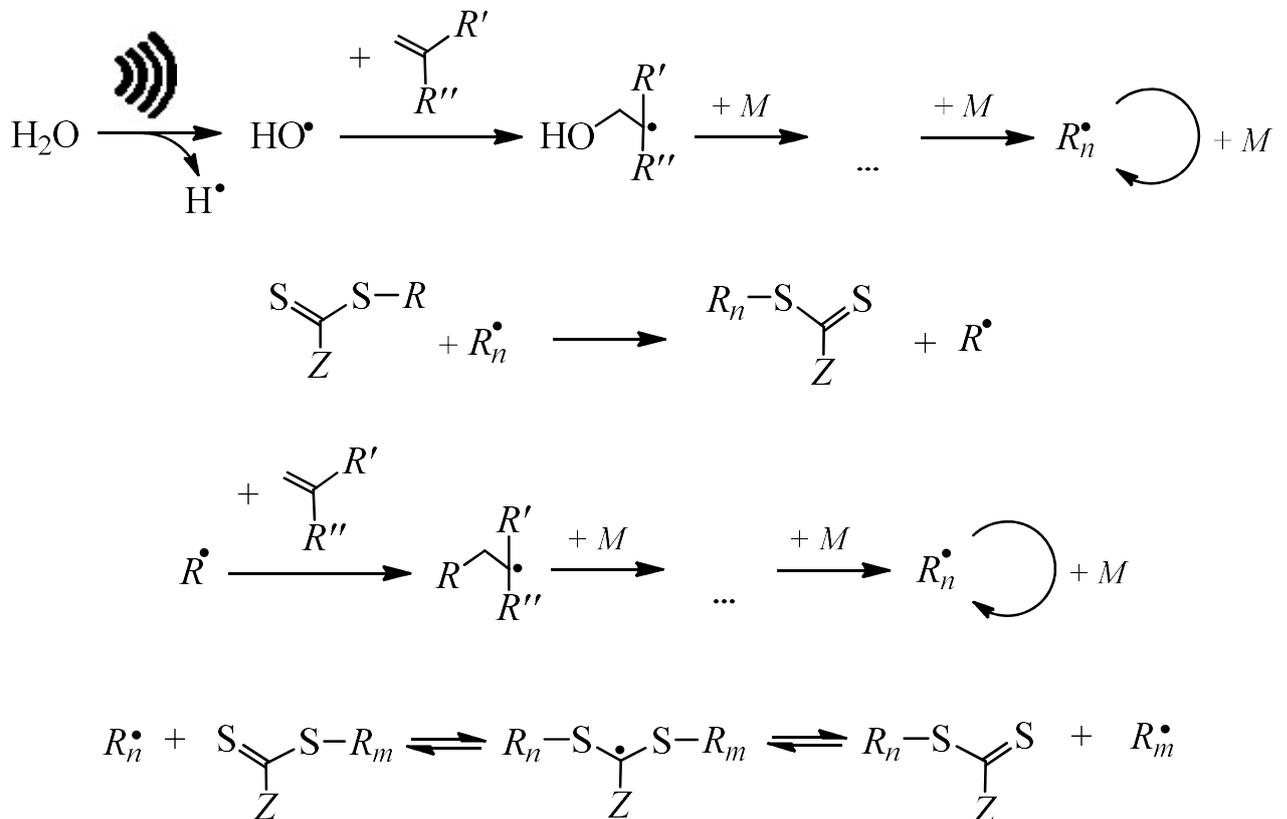


Рис. 33. Механизм sonoRAFT полимеризации

Достоинством sonoRAFT полимеризации по сравнению с mechanoATRP является более слабая механодеструкция цепей (чем выше частота звука, тем ниже механические напряжения, возникающие в реакционной системе).

Аналогом sonoRAFT среди ATRP является **сонохимически индуцированная радикальная полимеризация с переносом атома с переносом одного электрона** (от англ. **Sonochemically Induced Electron Transfer Controlled Atom Transfer Radical Polymerization, sonochemically induced SET-ATRP**, или **sonoATRP**) [303]. Существует вариант sonoATRP с одновременным действием ультразвука и фотоизлучения на реакционную систему, в котором разные

физические воздействия отвечают за ускорение разных стадий каталитического цикла ATRP (механизм этого процесса приведен в [304]).

Более детально mechanoATRP, sonoATRP и sonoRAFT рассмотрены в обзорах [305, 306].

Ферменты и катализаторы, вдохновленные живой природой, способны инициировать ATRP [307] и RAFT полимеризацию [308-311].

Например, в одном из вариантов полимеризации с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации, катализируемой ферментом, (от англ. **Enzyme Catalyzed Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization**, или **enzyme catalyzed RAFT polymerization**) генерация первичных радикалов происходит за счет превращения пероксида водорода в гидроксильные радикалы под действием пероксидазы хрена (рис. 34) [308, 309]. Гидроксильные радикалы отщепляют атом водорода от ацетилацетона (мономера), тем самым инициируя цепь. Контроль за процессом активации/деактивации цепи осуществляется по классическому механизму RAFT полимеризации (рис. 34).

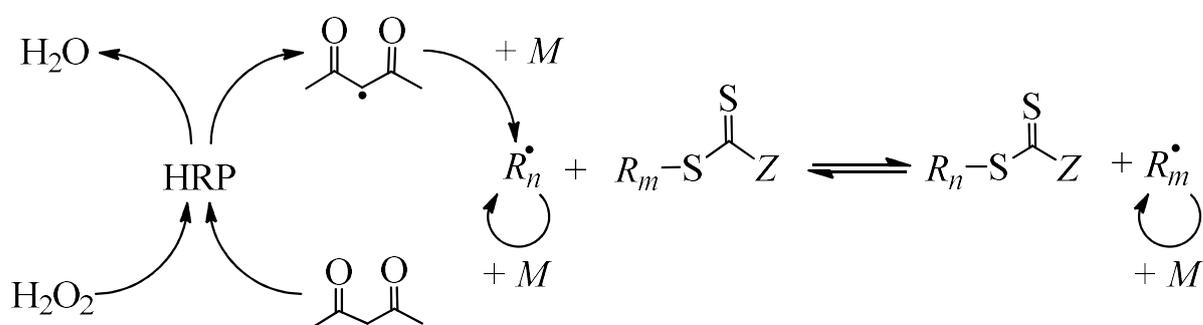


Рис. 34. Механизм RAFT полимеризации, катализируемой пероксидазой хрена

Достоинствами RAFT полимеризации, катализируемой ферментами, являются экологически чистый катализатор, инициирование цепи в мягких условиях, возможность осуществления полимеризации в биологических средах, что открывает возможности для биоприменения.

Более подробно RAFT полимеризация рассмотрена в обзоре [312].

Помимо перечисленных процессов RDRP существуют еще более редкие и экзотические, такие как, например, Reversible Complexation Mediated Polymerization (или RCMP) [313, 314], Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (или RTCP) [313], Step Transfer-Addition & Radical-Termination (или START) polymerizations [315], Electrochemically Controlled Cationic Polymerization Mediated by Ferrocene (или катионная RAFT полимеризация) [127], Metal–organic insertion light initiated radical (или MILRad) polymerization [316].

Общему рассмотрению всех существующих RDRP посвящены обзоры [106, 317]. Биоприменениям RDRP посвящен обзор [318]. Получению с помощью RDRP антипиренов посвящен обзор [319]. Модификация натуральных и синтетических волокон с помощью RDRP с целью создания материалов для текстильной промышленности с улучшенными гидрофильностью, олеофобностью, окрашиваемостью и другими свойствами рассмотрена в обзоре [320]. Моделированию кинетики RDRP посвящен обзор [321].

В главе 1 рассмотрены следующие механизмы радикальной полимеризации.

1. Свободнорадикальная полимеризация – классический механизм, в котором ни одна из реакций не катализируется и не ингибируется.

2. RDRP – общее название разновидностей радикальной полимеризации, в которых за счет катализа или ингибирования отдельных реакций создается особый режим полимеризации, обеспечивающий большое время жизни радикально растущих цепей, сопоставимое со временем всей полимеризации.

Обеспечение этого режима достигается за счет добавления к классическому механизму свободнорадикальной полимеризации следующих реакций.

1. Обратимой рекомбинации радикально растущих цепей со стабильными радикалами или стабильными соединениями. Этот механизм реализуется в NMP, OMRP-RT, Organoheteroatom-Mediated LRP (TERP, SBRP, BIRP).

2. Обратимой деактивации радикально растущих цепей за счет переноса к ним атомов. Этот механизм реализуется в ИТР, различных вариациях ATRP (классическом ATRP, RAIRP, AGET ATRP, SR&NI ATRP, ICAR ATRP, SARA ATRP, SET-LRP, SI-ATRP, eATRP, seATRP, photoATRP, Cu-free ATRP, Metal-free PET-ATRP, O-ATRP, eO-ATRP, mechanoATRP, sonoATRP), ATNRP, RTA-ATRC, ATRC.

3. Обратимой вырожденной передачи цепи. Этот механизм реализуется в OMRP-DT, RAFT, MADIX, SET-RAFT, PET-RAFT, sonoRAFT, enzyme catalyzed RAFT.

Цирконоцендихлорид является металлоорганическим соединением, и логично предположить, что в радикальной полимеризации метилметакрилата он будет вести себя как металлоорганический контролирующий агент, то есть вызывать реакции механизмов ATRP, OMRP-RT и OMRP-DT.

Добавление в механизм радикальной полимеризации обратимой деактивации радикально растущих цепей за счет их рекомбинации со стабильными соединениями (OMRP-RT) или за счет переноса к радикально растущим цепям атомов (ATRP) способствует превращению радикально растущих цепей в спящие. Это ингибирует все реакции с участием радикально растущих цепей: ингибирует рост цепи (за счет этого скорость RDRP снижается по сравнению со свободнорадикальной полимеризацией), ингибирует различные виды реакций передачи цепи и необратимый обрыв цепи. Но скорость обрыва цепи ингибируется в большей степени, поскольку эта скорость пропорциональна квадрату концентрации радикально растущих цепей, а скорости остальных реакций пропорциональны концентрации радикально растущих цепей в первой степени.

Добавление в механизм радикальной полимеризации обратимой вырожденной передачи цепи (OMRP-DT) также снижает концентрацию радикально растущих цепей. Это происходит, потому что при вырожденной передаче цепи происходит образование стабильного аддукта двух радикально растущих цепей с агентом передачи цепи и с локализацией на этом агенте неспаренного электрона. Однако данный электрон не способен участвовать в росте

цепи. То есть кинетическая цепь передается не напрямую от одной полимерной цепи к другой, а через стабильный аддукт, являющийся спящей формой цепи, из-за чего снижение концентрации радикально растущих цепей и происходит.

В пользу протекания этих реакций в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида говорит экспериментальная форма конверсионных зависимостей молекулярных масс полиметилметакрилата, характерная для RDRP – близкий к линейному рост среднечисленной молекулярной массы с увеличением конверсии метилметакрилата [322].

Однако протекание реакций механизмов ATRP, OMRP-RT и OMRP-DT должно снижать скорость радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида по сравнению со свободнорадикальной полимеризацией метилметакрилата, чего не наблюдается экспериментально – скорости этих двух процессов равны друг другу [323]. Из этого следует, что либо реакции механизмов ATRP, OMRP-RT и OMRP-DT не играют существенной роли в рассматриваемом процессе, либо цирконоцендихлорид выполняет роль не только контролирующего агента, но и параллельно с этим увеличивает скорость образования радикалов. Можно предположить, что радикалы могут образовываться из-за того, что цирконоцендихлорид способен катализировать разрыв связей инициатора внутри координационной сферы атома циркония.

Предположение о том, что ни один из механизмов ATRP, OMRP-RT и OMRP-DT не играет существенной роли в рассматриваемом процессе, не состоятельно по следующей причине. Экспериментально обнаружено, что полиметилметакрилат, полученный радикальной полимеризацией метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, имеет относительно высокую долю синдиотактических триад в своем составе [323], что может наблюдаться только при условии протекания в рассматриваемом процессе реакций координационного роста цепи. Цирконоцендихлорид – это координационно-насыщенное соединение, а для протекания координационного роста цепи активные центры должны быть способны одновременно координировать как минимум одну радикально растущую цепь и одну молекулу метилметакрилата. Для того, чтобы появилась такая

возможность, в рассматриваемом процессе должны образовываться координационно ненасыщенные соединения цирконоцендихлорида за счет отрыва от него лигандов – атома хлора или циклопентадиенильного кольца. Отрыв атома хлора должен обеспечивать протекание реакций механизма ATRP, а образование координационно ненасыщенных соединений цирконоцендихлорида должно обеспечивать протекание реакций механизма OMRP.

Ввиду того, что цирконоцендихлорид содержит сразу два атома хлора в своем составе, для него могут быть характерны сложные вариации механизма ATRP, такие как SARA ATRP или SET-LRP, при которых атомы хлора будут отщепляться от цирконоцендихлорида по очереди.

Таким образом, гипотетический механизм каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата должен включать в себя:

1. катализ разрыва связей инициатора внутри координационной сферы атома циркония;
2. сложную комбинацию реакций механизмов ATRP и OMRP, приводящую к образованию координационно-ненасыщенных производных цирконоцендихлорида, одно из которых будет являться координационным активным центром.
3. координационный рост цепи на координационном активном центре.

В настоящее время экспериментально и в рамках квантово-химического моделирования исследованы кинетические закономерности радикальной полимеризации с участием металлоценов [322-327]. Наиболее исследована радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола с участием ферроцена, титаноцендихлорида или цирконоцендихлорида. Экспериментально показано, что не содержащие и содержащие галоген металлоцены влияют на радикальную полимеризацию по-разному [322]. Добавление ферроцена в радикальную полимеризацию метилметакрилата существенно влияет на ее скорость и приводит к сглаживанию гель-эффекта, а добавление титаноцендихлорида и цирконоцендихлорида слабо влияет на кинетику радикальной полимеризации

метилметакрилата. В то же время некоторые экспериментальные тенденции универсальны для всех металлоценов [322, 323]: 1. все полимеры, полученные радикальной полимеризацией с участием металлоценов, обладают макроиницирующей способностью (способностью возобновлять полимеризацию при добавлении их к новым порциям мономеров); 2. с возрастанием начальной концентрации всех металлоценов увеличивается синдиотактичность полимера (это подтверждает формирование координационных активных центров в процессах радикальной полимеризации с участием всех металлоценов)⁷.

Квантово-химически показано, что кинетические схемы полимеризации для каждой пары мономер + металлоцен разные, в кинетических схемах встречаются реакции механизмов ATRP и OMRP и реакции координационного роста цепи [327].

Воздействие металлоценов на стереорегулярность полимера проявилось только при синтезе полиметилметакрилата [322, 323]. Это воздействие можно использовать в практических целях, потому что синдиотактический полиметилметакрилат стеклится при более высокой температуре, чем изотактический [328], а значит имеет более широкий температурный диапазон эксплуатации. Но для этого надо лучше понять причину воздействия, научиться его

⁷ Реакционноспособный полимер называют по-разному: макромономер, макроинициатор, макрокатализатор. Макромономеры – это полимеры, цепи которых имеют полимеризуемые функциональные группы хотя бы на одном конце цепи, формирующие после полимеризации основную полимерную цепь; макроинициаторы – это полимеры, цепи которых имеют функциональные группы на концах основной цепи, на концах боковых цепей или в составе основной цепи, инициирующие полимеризацию [Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials / Ed. by S. Kobayashi, K. Müllen, – Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. – 2672 p.]. Таким образом, макромономеры и макроинициаторы после полимеризации с их участием входят в структуру полученного полимера. Макрокатализаторы – это катализаторы, активные центры которых иммобилизованы на поверхности полимерной цепи [Deriabin, K.V. Platinum macrocatalyst for heterogeneous Si–O dehydrocoupling / K.V. Deriabin, E.A. Golovenko, N.S. Antonov, S.V. Baykov, V.P. Boyarskiy, R.M. Islamova // Dalton Transactions. – 2023. – V. 52, №18. – P. 5854–5858.]. Макрокатализаторы действуют как классические катализаторы, то есть не входят в состав продуктов, и ускоряют химические реакции (не обязательно реакции полимеризации). Исходя из этой классификации, полиметилметакрилат, получаемый радикальной полимеризацией с участием металлоценов, является макроинициатором, так как содержит в качестве концевых групп фрагменты металлоценов, которые, разрывая связь с полимерными цепями, генерируют радикальные активные центры полимеризации или сами являются координационными активными центрами полимеризации. Макроиницирующая способность количественно определяется по тангенсу угла наклона временной зависимости конверсии метилметакрилата при его полимеризации с участием полиметилметакрилатного макроинициатора.

прогнозировать и управлять им. Причина – это каталитическое действие металлоцена. Оно двухсоставное. Важно понять, как условия полимеризации влияют на способность металлоцена обратимо деактивировать радикальные активные центры и активировать координационные активные центры. Концентрации активных центров малы и их трудно измерить, поэтому методологией данного исследования выбрано кинетическое моделирование.

К настоящему времени промоделирована кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием только ферроцена [329-332]. За гранью кинетического моделирования остались галогенсодержащие металлоцены, и целостная картина о механизме каталитического действия металлоценов в радикальной полимеризации метилметакрилата еще не создана. Поэтому кинетический анализ механизма каталитического действия галогенсодержащих металлоценов в радикальной полимеризации метилметакрилата является актуальной научной задачей. Ее решение формирует теоретический фундамент для обоснованного выбора типа металлоцена и условий синтеза полиметилметакрилата под конкретную область его применения. Объектом исследования стала радикальная полимеризация метилметакрилата с участием галогенсодержащего металлоцена – цирконоцендихлорида. Предмет исследования – механизм каталитического действия цирконоцендихлорида. Данный металлоцен выбран из-за его высокой активности в ионно-координационной полимеризации. Результаты данного исследования анализируются с точки зрения их практической значимости для технологии отверждения акрилового клея, что обусловлено востребованностью акрилового клея в автомобилестроении, судостроении, машиностроении и электронике [333].

Таким образом, целью данной работы является теоретическое описание кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и анализ механизма каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в этом процессе.

Для достижения поставленной цели в диссертации решены следующие задачи.

1. Обоснование механизма каталитического действия цирконоцендихлорида в радикальной полимеризации метилметакрилата в рамках кинетического моделирования, установление наиболее значимых реакций этого механизма и температурных зависимостей констант скоростей этих реакций.

2. Установление влияния начальных условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на скорость полимеризации и молекулярные характеристики полиметилметакрилата.

3. Установление влияния конверсии метилметакрилата на функционирование радикальных и координационных активных центров в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида.

4. Установление влияния начальных условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на макроиницирующую способность полиметилметакрилата.

Решение 1-ой задачи представлено в главе 2 диссертации. Решение 2-ой, 3-ей и 4-ой задачи представлено в главе 3 диссертации.

ГЛАВА 2 ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДА В РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАМКАХ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Глава 2 посвящена решению 1-ой задачи диссертации. В этой главе представлены следующие результаты данного диссертационного исследования.

1. Кинетическая модель радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и алгоритм построения этой модели.

2. Сопоставление результатов расчетов по кинетической модели с экспериментальными данными о кинетике радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида в присутствии инициаторов двух типов: пероксида бензоила и азобисизобутиронитрила.

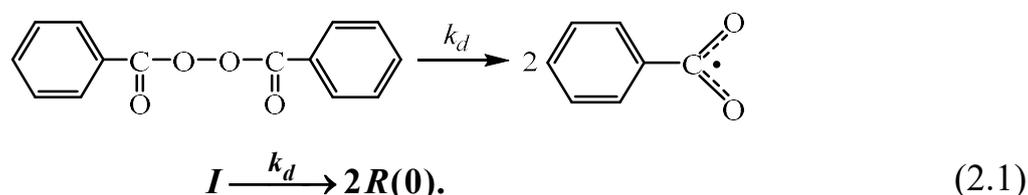
3. Оценка точности модели, оценка интервалов неопределенности параметров модели.

2.1 Вывод уравнений кинетической модели

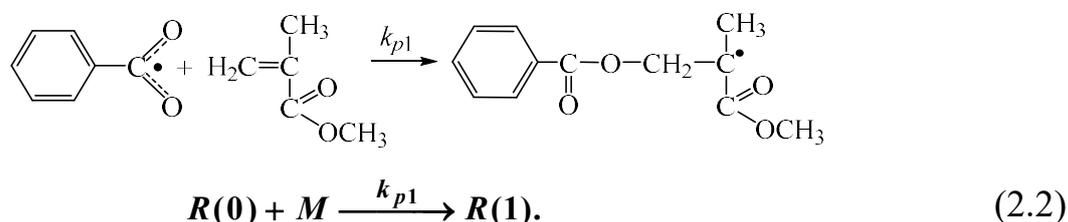
Кинетическая модель, используемая для проведения вычислительных экспериментов, построена на основе кинетической схемы, включающей реакции (2.1)-(2.38). Реакции (2.1)-(2.6) – реакции свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата [47, 334-338]. Реакции (2.7)-(2.38) записаны, исходя из результатов квантово-химических расчетов, представленных в работах [327, 339, 340]. Эти результаты подтверждают выводы, сделанные в заключении главы 1, о гипотетическом механизме каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата. Под каждой реакцией показано ее условное обозначение в удобном для кинетического моделирования виде (k – константы скоростей реакций, каждой реакции соответствует свой индекс константы скорости). Реакции записаны на примере процесса, протекающего в

присутствии инициатора – пероксида бензоила. Изменение типа инициатора не влияет на условное обозначение реакций и, следовательно, не влияет на уравнения кинетической модели. Каждый инициатор отличается только температурной зависимостью константы скорости k_d .

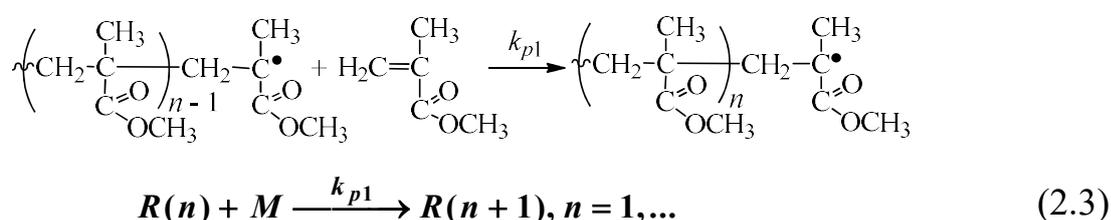
1. Распад инициатора на свободные радикалы:



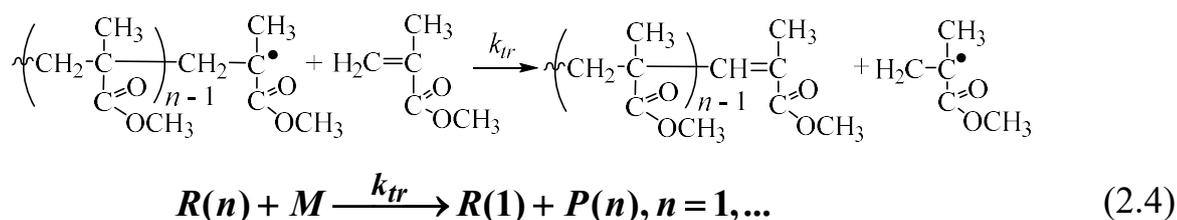
2. Присоединение молекулы метилметакрилата к свободному радикалу:



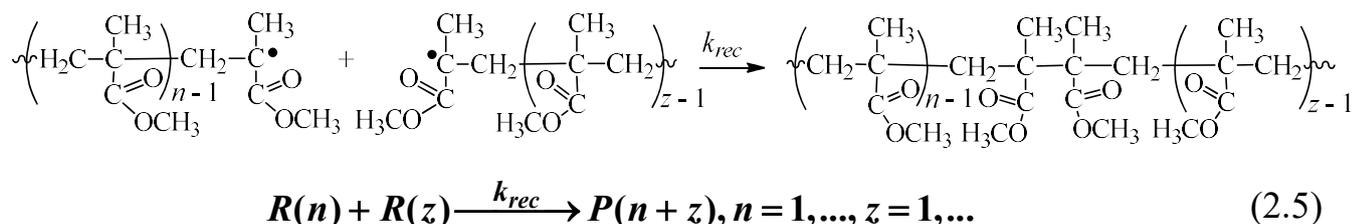
3. Радикальный рост цепи:



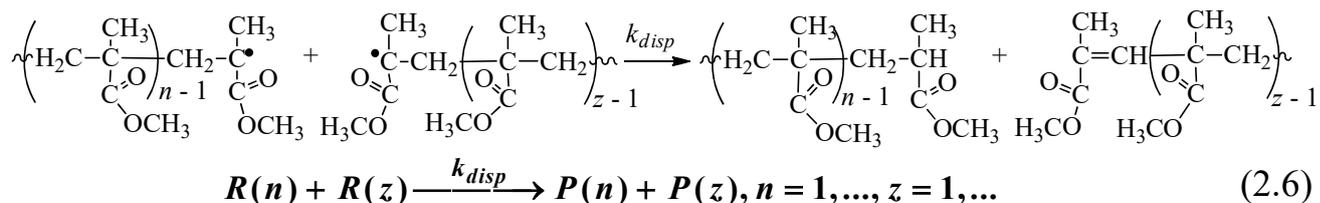
4. Передача цепи на метилметакрилат:



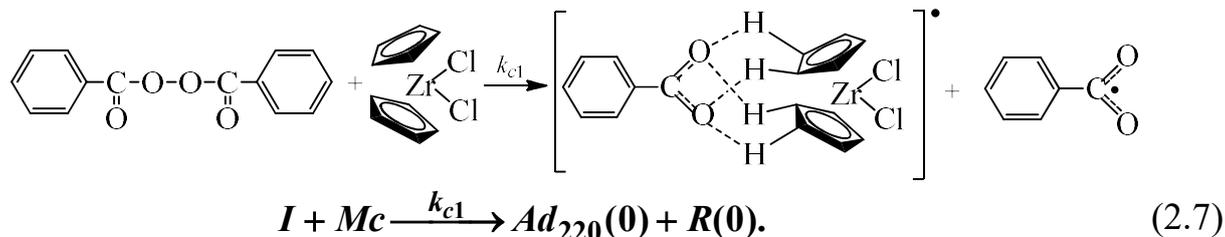
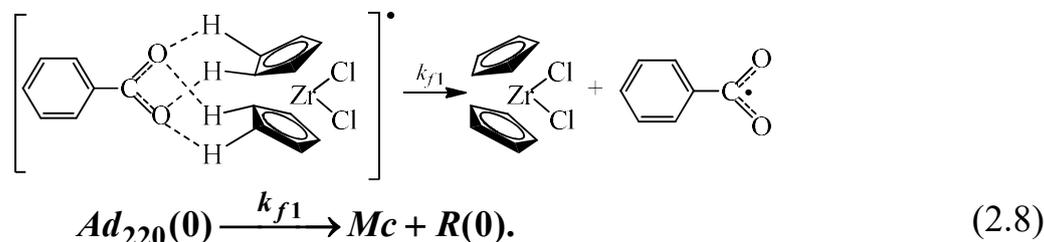
5. Рекомбинация радикально растущих цепей (на концах радикально растущих цепей находятся радикальные активные центры):



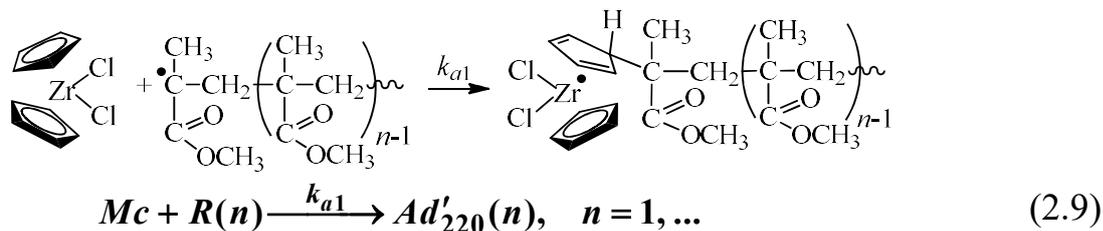
6. Диспропорционирование радикально растущих цепей:



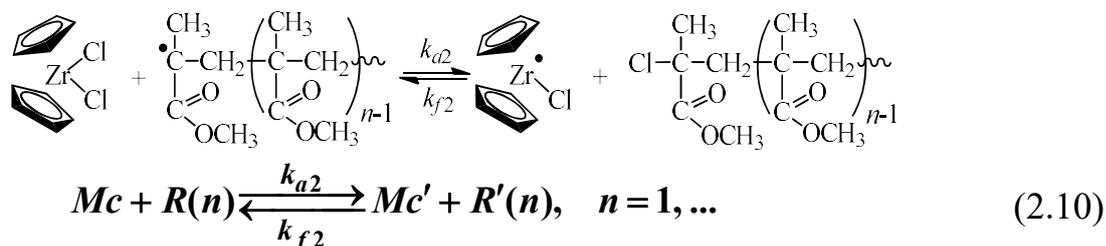
7. Взаимодействие инициатора с цирконоцендихлоридом:

8. Распад аддукта $Ad_{220}(0)$:

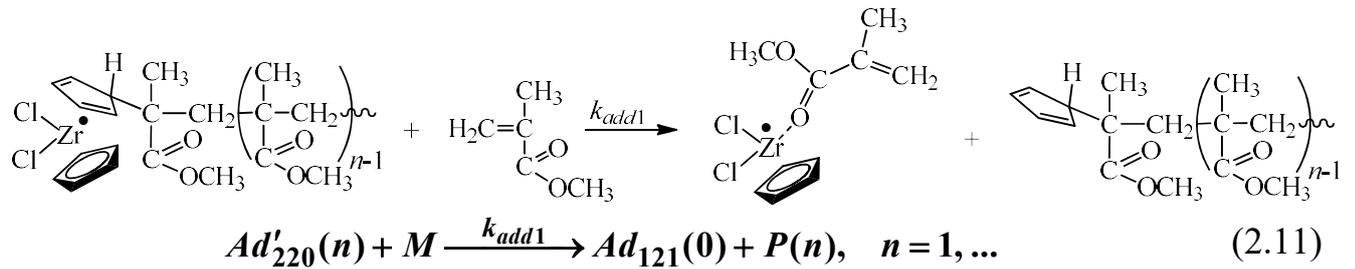
В качестве допущения принято, что протекание реакций (2.7) и (2.8) обеспечивается, прежде всего, каталитическими свойствами цирконоцендихлорида. Поэтому температурные зависимости констант скоростей реакций (2.7) и (2.8) полагались одинаковыми для всех инициаторов.

9. Образование металлоцентрированного радикала $Ad'_{220}(n)$:

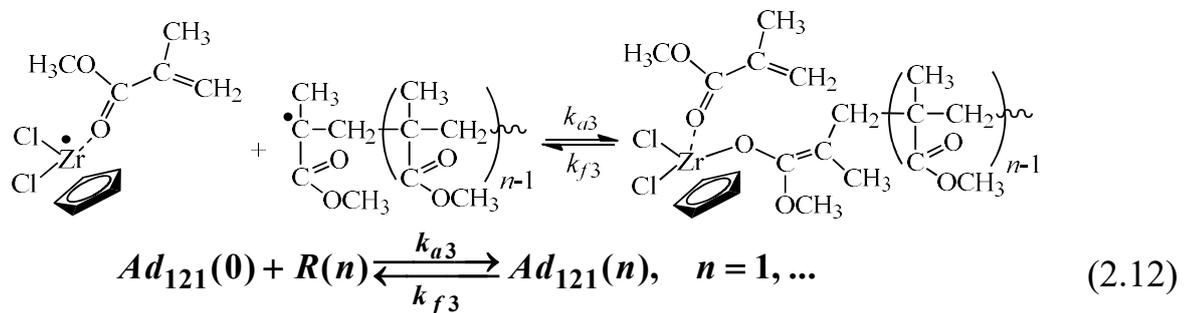
10. Обратимый перенос атома хлора от молекулы цирконоцендихлорида к радикально растущей цепи по механизму ATRP:



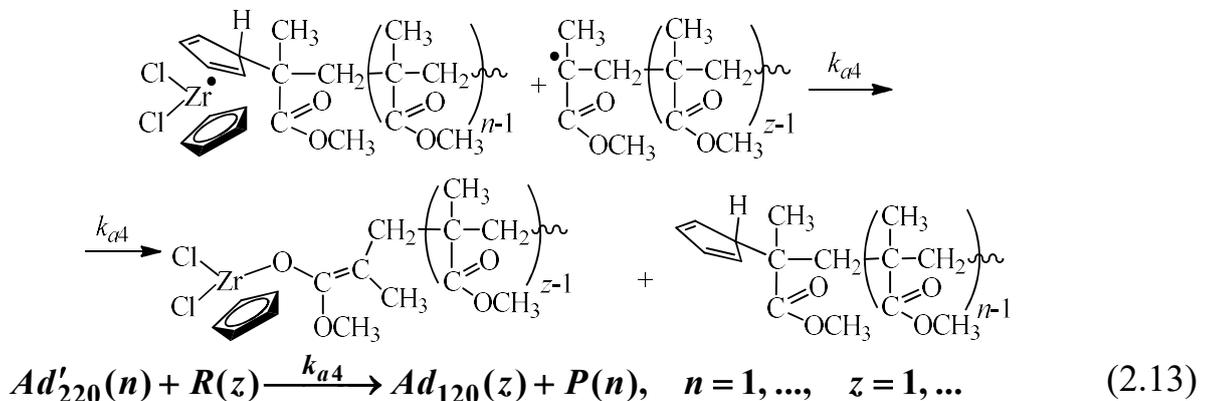
11. Распад металлоцентрированного радикала $Ad'_{220}(n)$ под действием молекулы метилметакрилата:



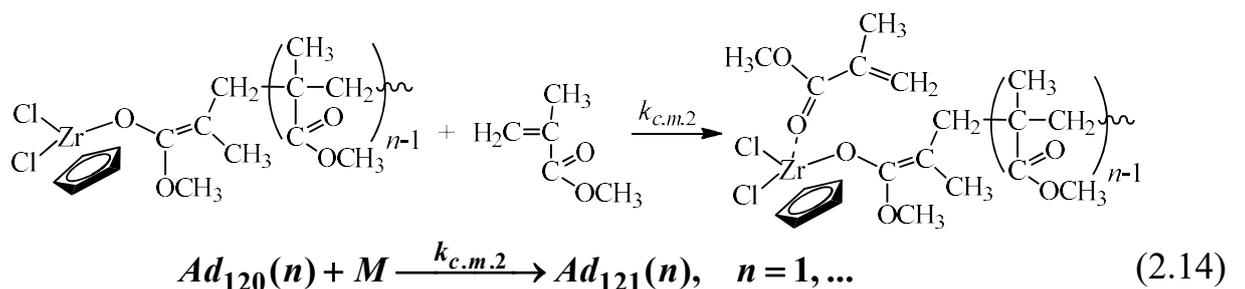
12. Обратимое взаимодействие радикально растущей цепи с аддуктом $Ad_{121}(0)$ по механизму OMRP.



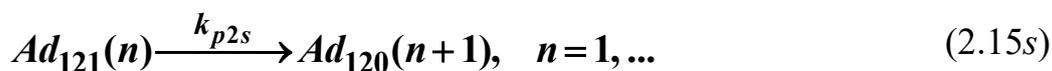
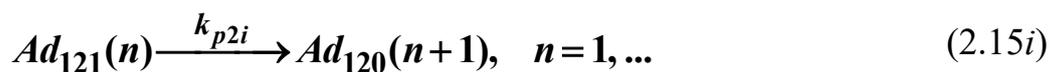
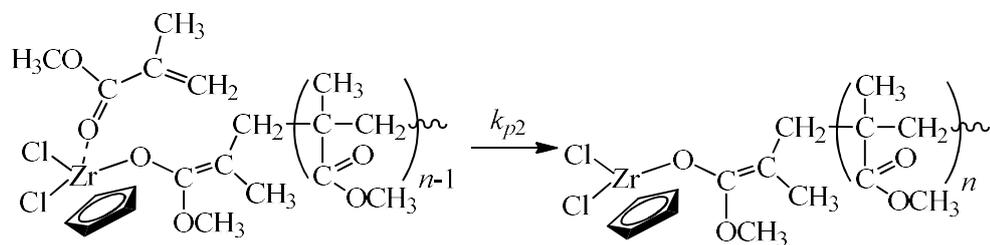
13. Взаимодействие радикально растущей цепи с металлоцентрированным радикалом $Ad'_{220}(n)$:



14. Координация молекулы метилметакрилата к атому циркония в аддукте $Ad_{120}(n)$, то есть образование координационного активного центра 1-го типа $Ad_{121}(n)$:

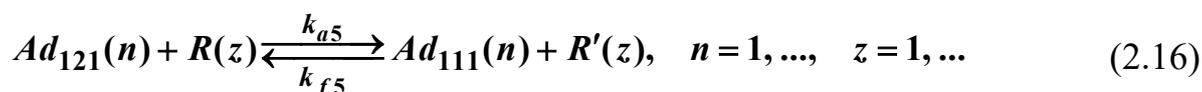
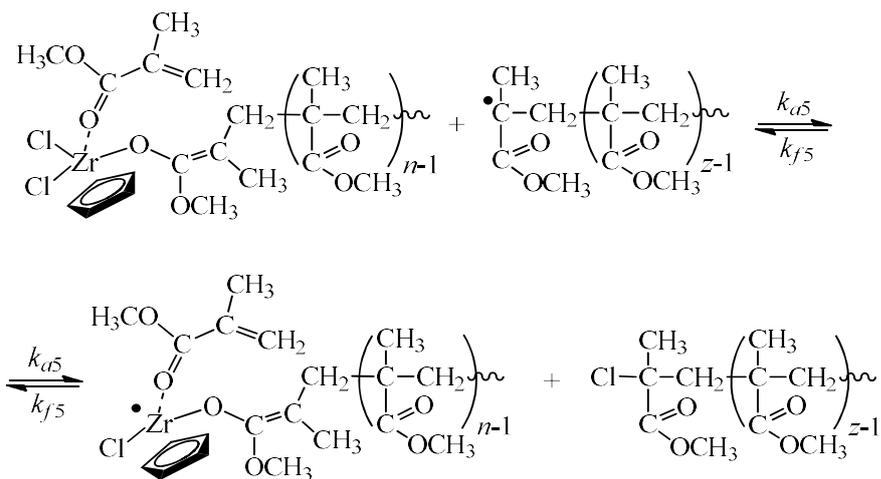


15. Координационный рост цепи на активном центре 1-го типа $Ad_{121}(n)$ за счет присоединения скоординированной молекулы мономера к полимерной цепи в сфере атома циркония:

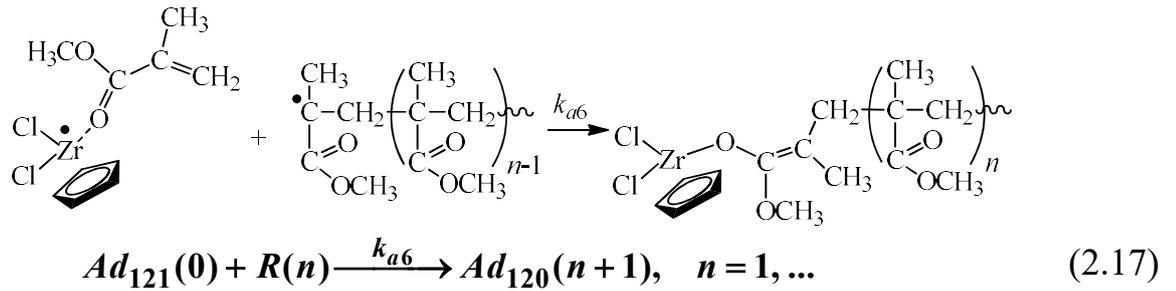


Здесь и далее индекс i в обозначении констант скоростей реакций соответствует реакциям, приводящим к образованию диад звеньев с *цис*-расположением карбонильных групп (эти диады приводят к формированию изотактических триад); индекс s в обозначении констант скоростей реакций соответствует реакциям, приводящим к образованию диад звеньев с *транс*-расположением карбонильных групп (эти диады приводят к формированию синдиотактических триад).

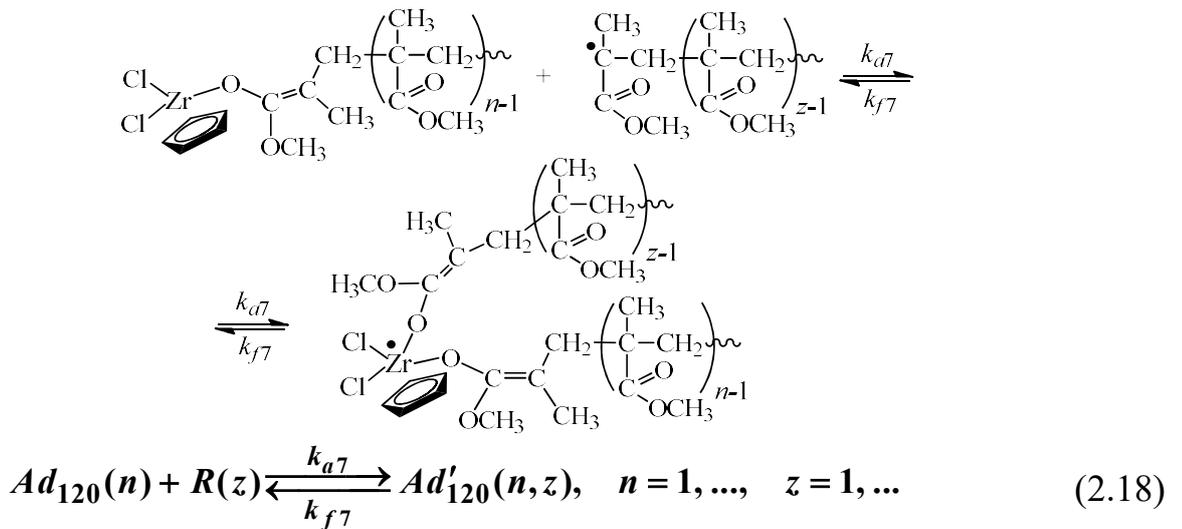
16. Обратимое взаимодействие активного центра $Ad_{121}(n)$ с радикально растущей цепью по механизму ATRP:



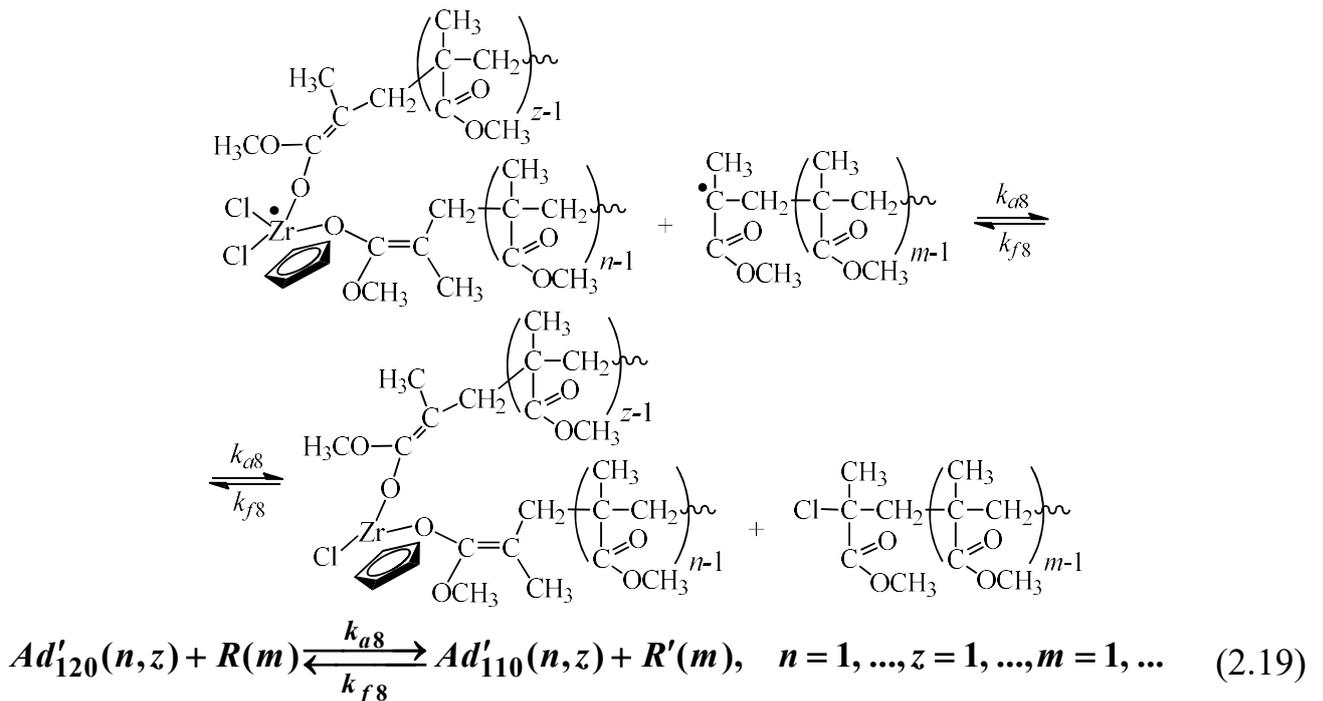
17. Присоединение радикально растущей цепи к аддукту $Ad_{121}(0)$:



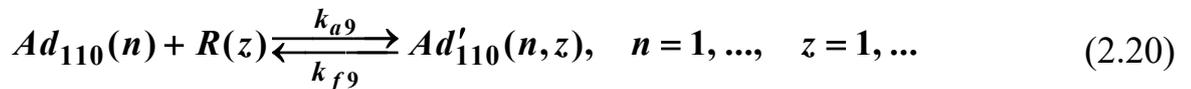
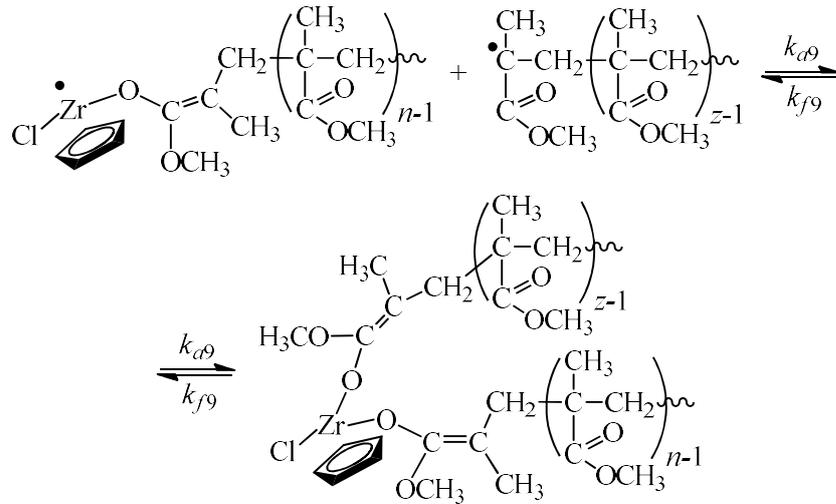
18. Обратимое взаимодействие аддукта $Ad_{120}(n)$ с радикально растущей цепью по механизму OMRP:



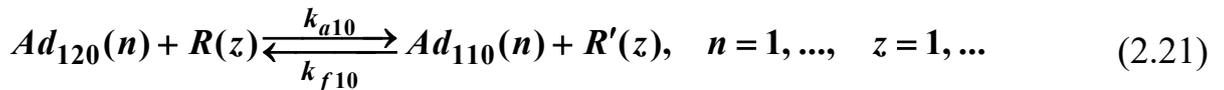
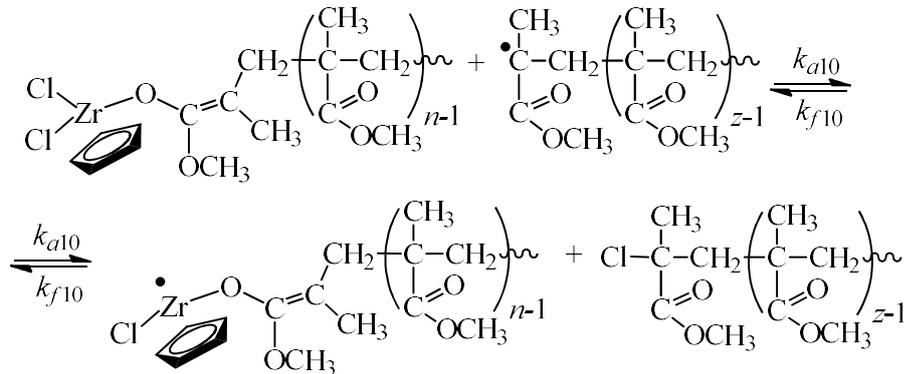
19. Обратимое взаимодействие аддукта $Ad'_{120}(n, z)$ с радикально растущей цепью по механизму ATRP:



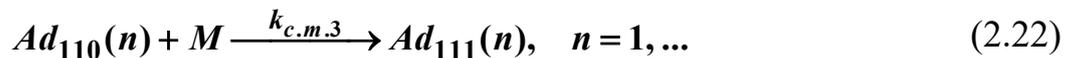
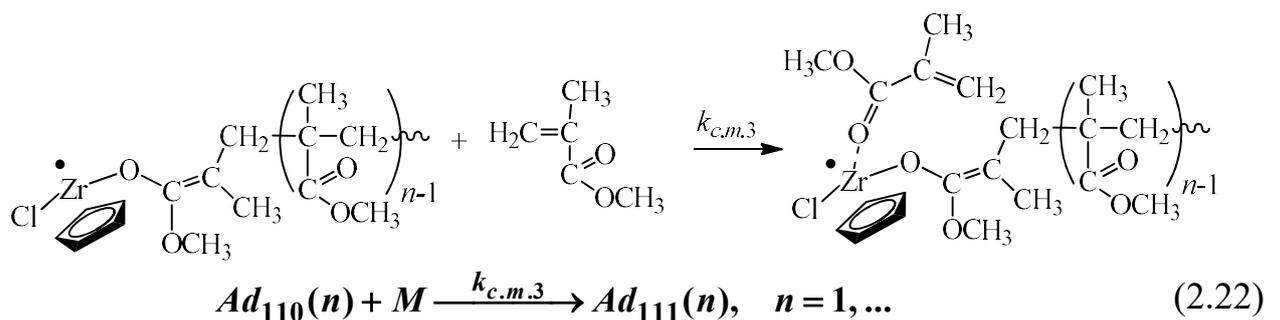
20. Обратимое взаимодействие аддукта $Ad_{110}(n)$ с радикально растущей цепью по механизму OMRP:



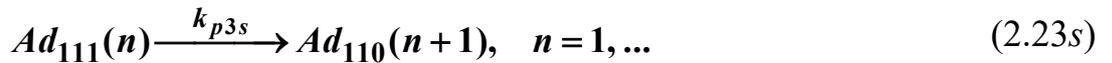
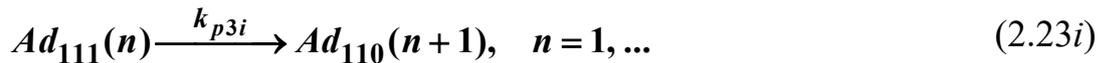
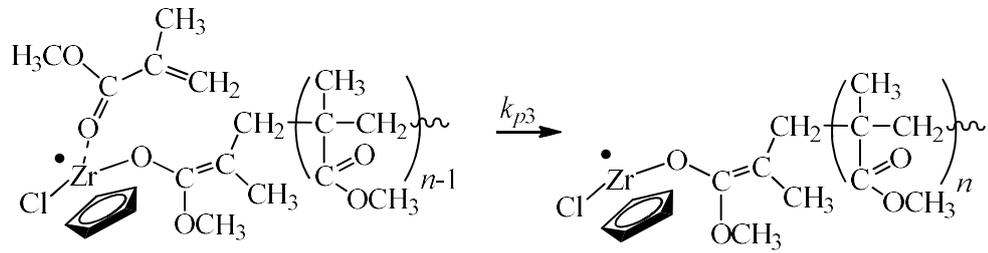
21. Обратимое взаимодействие аддукта $Ad_{120}(n)$ с радикально растущей цепью по механизму ATRP:



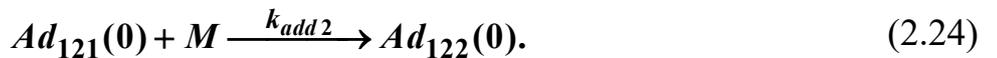
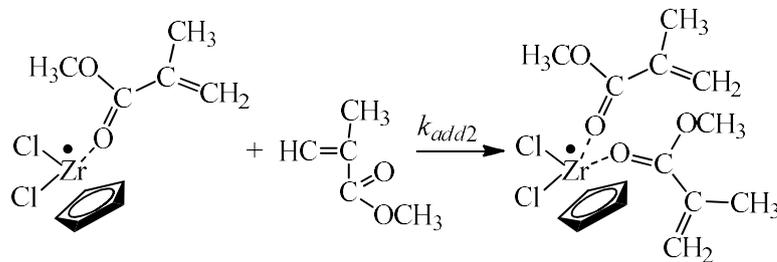
22. Координация молекулы метилметакрилата к атому циркония в аддукте $Ad_{110}(n)$, то есть образование координационного активного центра 2-го типа $Ad_{111}(n)$:



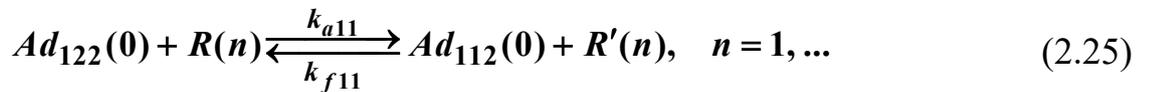
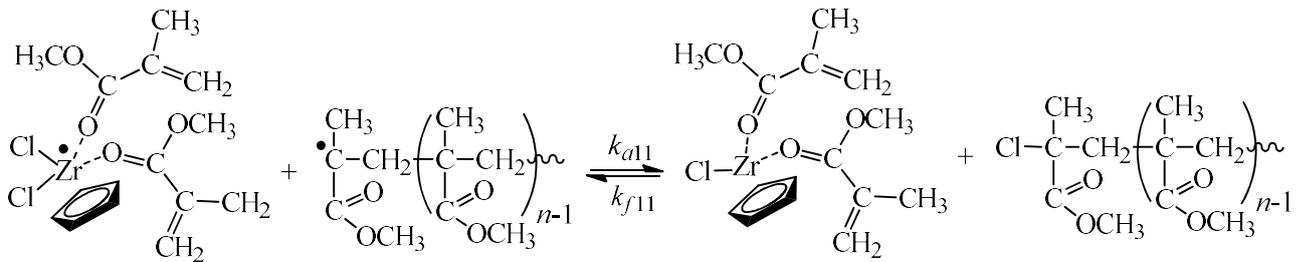
23. Координационный рост цепи на активном центре 2-го типа $Ad_{111}(n)$ за счет присоединения скоординированной молекулы мономера к полимерной цепи в сфере атома циркония:



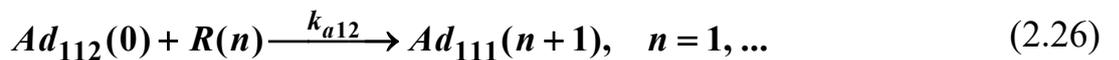
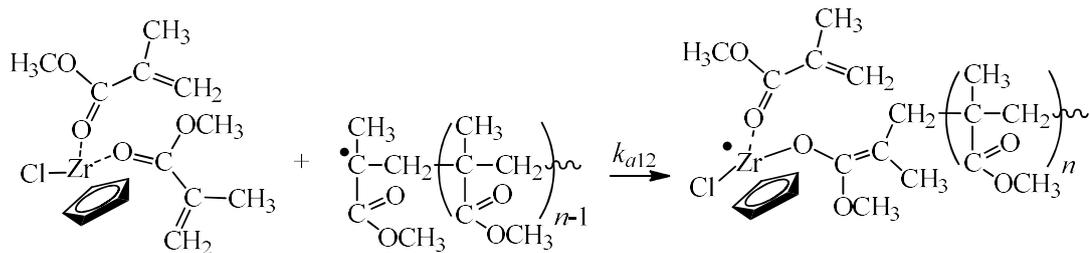
24. Присоединение молекулы метилметакрилата к аддукту $Ad_{121}(0)$:



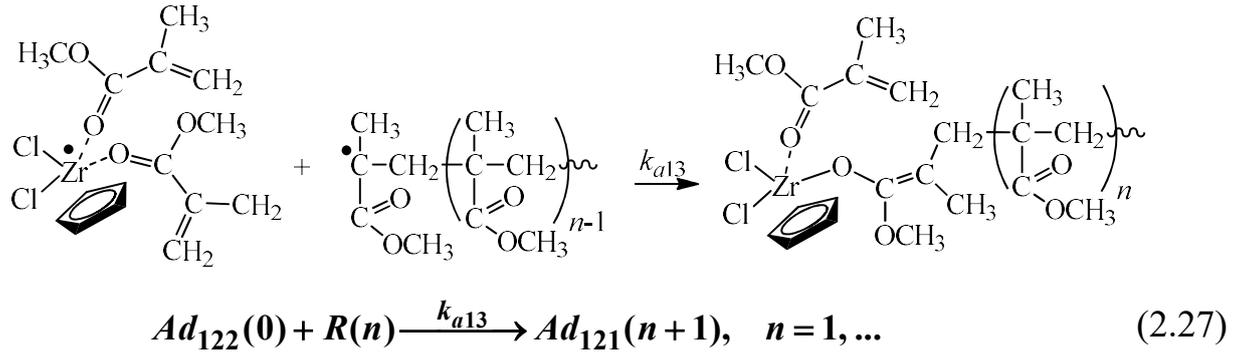
25. Обратимое взаимодействие аддукта $Ad_{122}(0)$ с радикально растущей цепью по механизму ATRP:



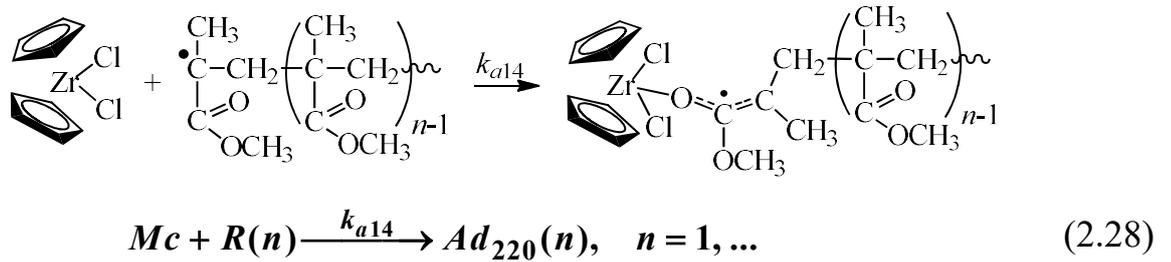
26. Присоединение радикально растущей цепи к аддукту $Ad_{112}(0)$:



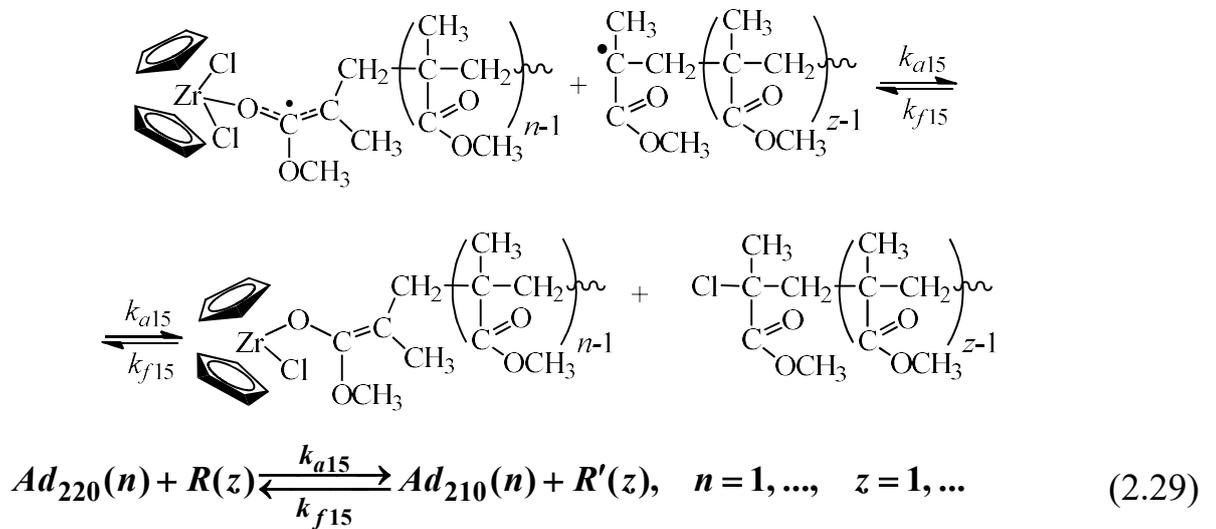
27. Присоединение радикально растущей цепи к аддукту $Ad_{122}(0)$:



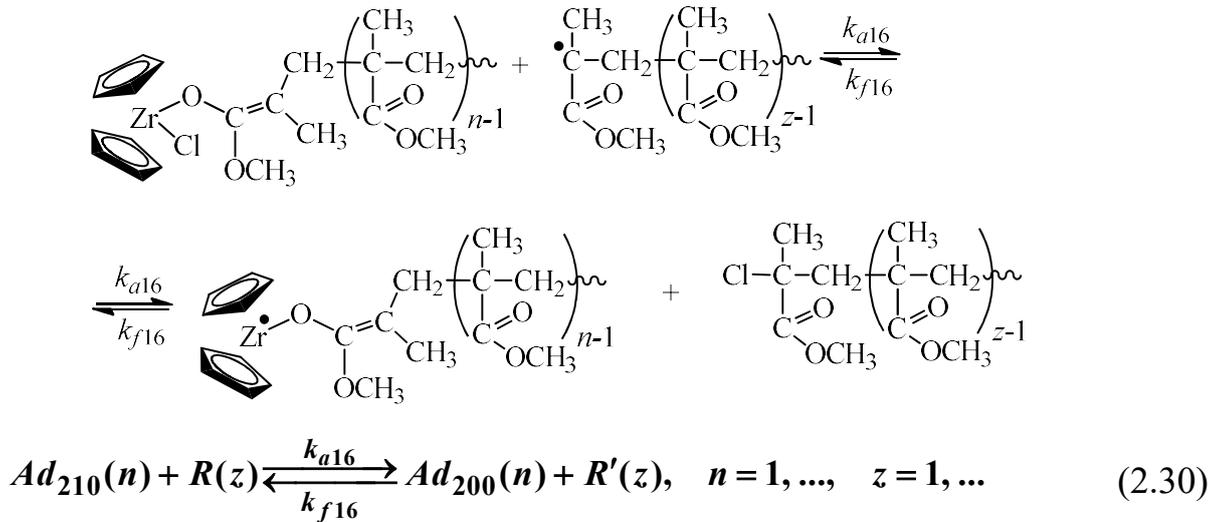
28. Присоединение радикально растущей цепи к цирконоцендихлориду:



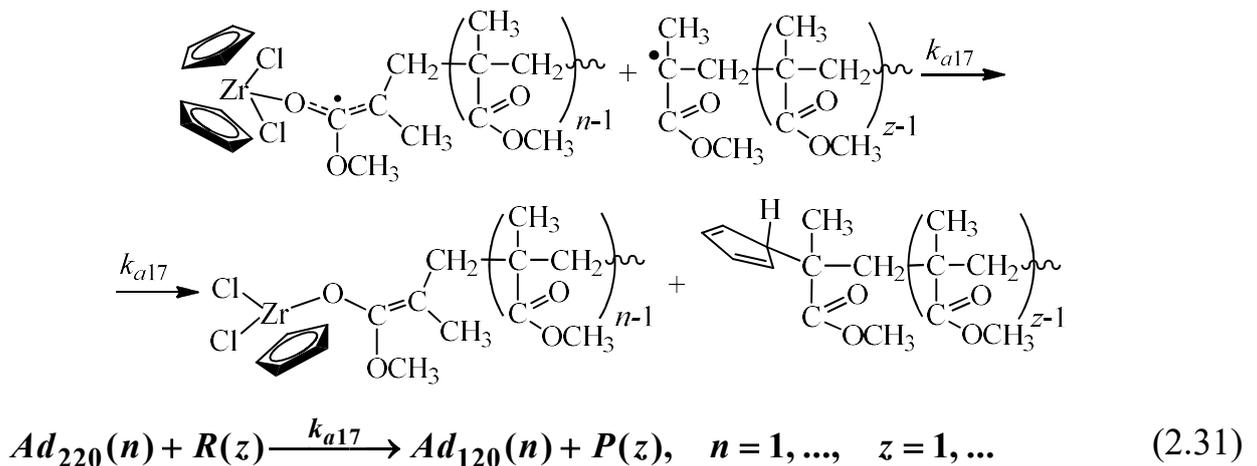
29. Обратимое взаимодействие аддукта $Ad_{220}(n)$ с радикально растущей цепью по механизму ATRP:



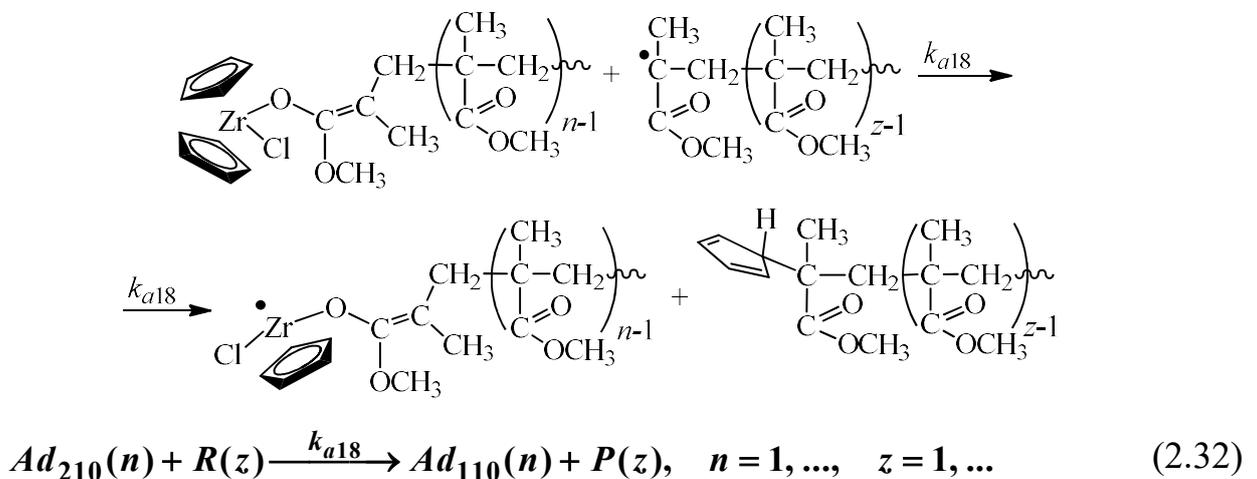
30. Обратимое взаимодействие аддукта $Ad_{210}(n)$ с радикально растущей цепью по механизму ATRP:



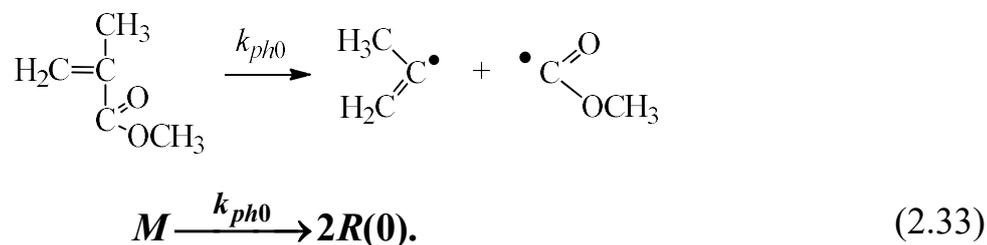
31. Взаимодействие аддукта $Ad_{220}(n)$ с радикально растущей цепью:



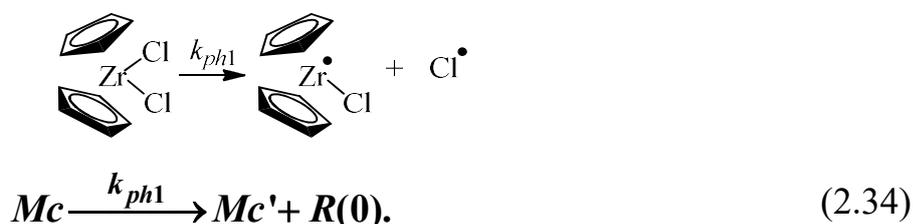
32. Взаимодействие аддукта $Ad_{210}(n)$ с радикально растущей цепью:



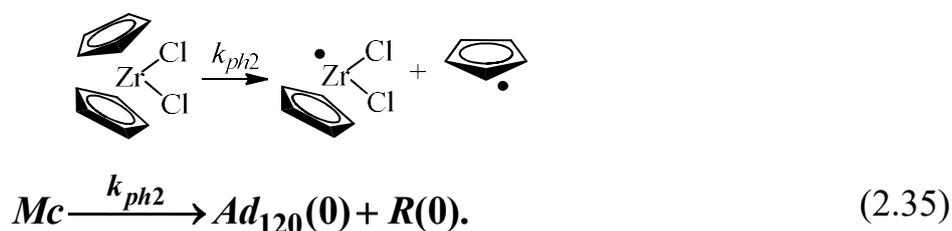
33. Фотоиницированный распад метилметакрилата (реакция записана в работе [341], исходя из анализа спектров электронного парамагнитного резонанса алифатических карбоновых кислот):



34. Фотоиницированный отрыв атома хлора от цирконоцендихлорида:

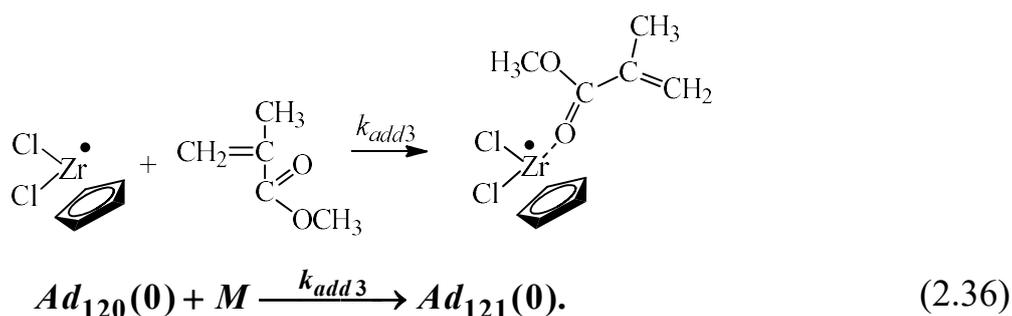


35. Фотоиницированный отрыв циклопентаденильного кольца от цирконоцендихлорида:

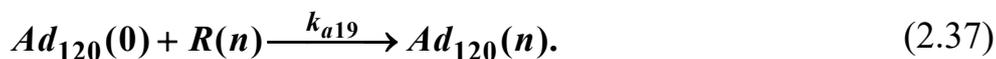
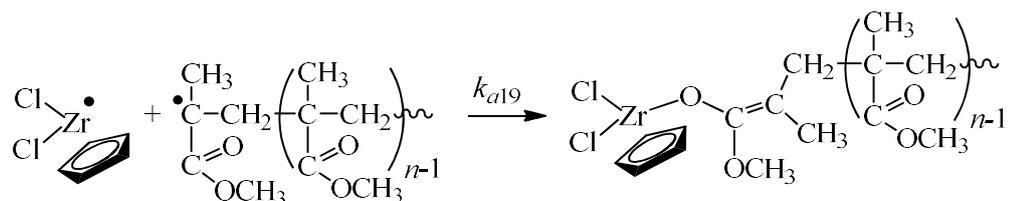


Механизм реакций (2.34) и (2.35) записан, исходя из того, что для комплексов переходных металлов характерны гомолитические окислительные-восстановительные реакции, в которых происходят восстановление центрального иона металла и окисление лигандов или же окисление центрального иона металла и восстановление лигандов, что сопровождается отрывом лигандов [342].

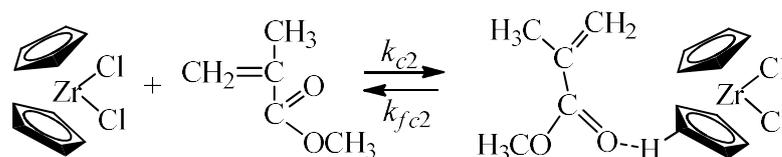
36. Присоединение метилметакрилата к аддукту $Ad_{120}(0)$:



37. Присоединение радикально растущей цепи к аддукту $Ad_{120}(0)$:



38. Образование и распад комплекса цирконоцендихлорида с метилметакрилатом:



Здесь n , z , m – степени полимеризации; k – константа скорости реакции; M – молекула метилметакрилата; Ad_{abc} – аддукт, содержащий в своем составе цирконоцендихлорид или его фрагмент; a – количество циклопентадиенильных колец в составе аддукта; b – количество атомов хлора в составе аддукта; c – количество скоординированных молекул метилметакрилата в составе аддукта.

Таким образом, реакции (2.7)-(2.38) данной кинетической схемы являются гипотетическим механизмом каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата. Для верификации этой гипотезы построена такая кинетическая модель радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, которая обеспечила удовлетворительный уровень согласования расчетных и экспериментальных данных о кинетике рассматриваемого процесса. Кинетическая модель построена по следующему алгоритму.

На основе кинетической схемы, состоящей из реакций (2.1)-(2.38), и закона действующих масс была записана следующая система дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - k_{c1}[I][Mc],$$

$$\frac{d[R(0)]}{dt} = 2fk_d[I] - k_{p1}[R(0)][M] + k_{c1}[I][Mc] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] + k_{ph1}[Mc] + k_{ph2}[Mc],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R(1)]}{dt} &= k_{p1}[R(0)][M] - k_{p1}[R(1)][M] - k_{tr}[R(1)][M] + k_{tr}[M] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - \\ &- k_{rec}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{disp}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{a1}[R(1)][Mc] - k_{a2}[R(1)][Mc] + \\ &+ k_{f2}[R'(1)][Mc'] - k_{a3}[R(1)][Ad_{121}(0)] + k_{f3}[Ad_{121}(1)] - k_{a4}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)] - \\ &- k_{a5}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{121}(z)] + k_{f5}[R'(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{111}(z)] - k_{a6}[R(1)][Ad_{121}(0)] - \\ &- k_{a7}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{120}(z)] + k_{f7} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{120}(z,1)] - k_{a8}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{120}(z,m)] + \\ &+ k_{f8}[R'(1)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{110}(z,m)] - k_{a9}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] + k_{f9} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{110}(z,1)] - \\ &- k_{a10}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{120}(z)] + k_{f10}[R'(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] - k_{a11}[R(1)][Ad_{122}(0)] + \\ &+ k_{f11}[R'(1)][Ad_{112}(0)] - k_{a12}[R(1)][Ad_{112}(0)] - k_{a13}[R(1)][Ad_{122}(0)] - k_{a14}[R(1)][Mc] - \\ &- k_{a15}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] + k_{f15}[R'(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] - k_{a16}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] + \\ &+ k_{f16}[R'(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{200}(z)] - k_{a17}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] - k_{a18}[R(1)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] - \\ &- k_{a19}[Ad_{120}(0)][R(1)], \\ \frac{d[R(n)]}{dt} &= k_{p1}[R(n-1)][M] - k_{p1}[R(n)][M] - k_{tr}[R(n)][M] - k_{rec}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - \\ &- k_{disp}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{a1}[R(n)][Mc] - k_{a2}[R(n)][Mc] + k_{f2}[R'(n)][Mc'] - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -k_{a3}[R(n)][Ad_{121}(0)] + k_{f3}[Ad_{121}(n)] - k_{a4}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)] - k_{a5}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{121}(z)] + \\
& + k_{f5}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{111}(z)] - k_{a6}[R(n)][Ad_{121}(0)] - k_{a7}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{120}(z)] + \\
& + k_{f7} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{120}(z, n)] - k_{a8}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{120}(z, m)] + k_{f8}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{110}(z, m)] - \\
& - k_{a9}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] + k_{f9} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{110}(z, n)] - k_{a10}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{120}(z)] + \\
& + k_{f10}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] - k_{a11}[R(n)][Ad_{122}(0)] + k_{f11}[R'(n)][Ad_{112}(0)] - \\
& - k_{a12}[R(n)][Ad_{112}(0)] - k_{a13}[R(n)][Ad_{122}(0)] - k_{a14}[R(n)][Mc] - k_{a15}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] + \\
& + k_{f15}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] - k_{a16}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] + k_{f16}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{200}(z)] - \\
& - k_{a17}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] - k_{a18}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] - k_{a19}[Ad_{120}(0)][R(n)], \quad n = 2, 3, \dots \\
\frac{d[P(n)]}{dt} & = k_{tr}[R(n)][M] + \frac{1}{2} k_{rec} \sum_{z=1}^{n-1} [R(z)][R(n-z)] + k_{disp}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + \\
& + k_{add1}[Ad'_{220}(n)][M] + k_{a4}[Ad'_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{a17}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] + \\
& + k_{a18}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)], \quad n = 1, 2, \dots \\
\frac{d[M]}{dt} & = -k_{p1}[M] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{tr}[M] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{add1}[M] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)] - \\
& - k_{c.m.2}[M] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{120}(z)] - k_{c.m.3}[M] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] - k_{add2}[M][Ad_{121}(0)] - \\
& - k_{c2}[M][Mc] + k_{fc2}[C] - k_{add3}[Ad_{120}(0)][M],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Mc]}{dt} &= -k_{c1}[I][Mc] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] - k_{a1}[Mc] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{a2}[Mc] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + \\ &+ k_{f2}[Mc'] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] - k_{a14}[Mc] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{c2}[Mc][M] + k_{fc2}[C] - k_{ph1}[Mc] - k_{ph2}[Mc], \end{aligned}$$

$$\frac{d[Ad_{220}(0)]}{dt} = k_{c1}[I][Mc] - k_{f1}[Ad_{220}(0)],$$

$$\frac{d[Mc']}{dt} = k_{a2}[Mc] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f2}[Mc'] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] + k_{ph1}[Mc],$$

$$\begin{aligned} \frac{d[R'(n)]}{dt} &= k_{a2}[R(n)][Mc] - k_{f2}[R'(n)][Mc'] + k_{a5}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{121}(z)] - \\ &- k_{f5}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{111}(z)] + k_{a8}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{120}(z, m)] - \\ &- k_{f8}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{110}(z, m)] + k_{a10}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{120}(z)] - k_{f10}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] + \\ &+ k_{a11}[R(n)][Ad_{122}(0)] - k_{f11}[R'(n)][Ad_{112}(0)] + k_{a15}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] - \\ &- k_{f15}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] + k_{a16}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] - \\ &- k_{f16}[R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{200}(z)], \quad n = 1, 2, \dots \end{aligned}$$

$$\frac{d[Ad'_{220}(n)]}{dt} = k_{a1}[R(n)][Mc] - k_{add1}[Ad'_{220}(n)][M] - k_{a4}[Ad'_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)], \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[Ad_{120}(0)]}{dt} = k_{ph2}[Mc] - k_{add3}[Ad_{120}(0)][M] - k_{a19}[Ad_{120}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)],$$

$$\frac{d[Ad_{121}(0)]}{dt} = k_{add1}[M] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)] - k_{a3}[Ad_{121}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f3} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{121}(z)] -$$

$$-k_{a6}[Ad_{121}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{add2}[Ad_{121}(0)][M] + k_{add3}[Ad_{120}(0)][M],$$

$$\frac{d[Ad_{121}(n)]}{dt} = k_{a3}[R(n)][Ad_{121}(0)] - k_{f3}[Ad_{121}(n)] + k_{c.m.2}[Ad_{120}(n)][M] -$$

$$-k_{p2}[Ad_{121}(n)] - k_{a5}[Ad_{121}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f5}[Ad_{111}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] +$$

$$+k_{a13}[R(n-1)][Ad_{122}(0)], \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[Ad_{120}(n)]}{dt} = k_{a4}[R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)] - k_{c.m.2}[Ad_{120}(n)][M] + k_{p2}[Ad_{121}(n-1)] +$$

$$+k_{a6}[R(n-1)][Ad_{121}(0)] - k_{a7}[Ad_{120}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f7} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{120}(n, z)] -$$

$$-k_{a10}[Ad_{120}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f10}[Ad_{110}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] + k_{a17}[Ad_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] +$$

$$+k_{a19}[Ad_{120}(0)][R(n)], \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[Ad_{111}(n)]}{dt} = k_{a5}[Ad_{121}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f5}[Ad_{111}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] - k_{p3}[Ad_{111}(n)] +$$

$$+k_{c.m.3}[Ad_{110}(n)][M] + k_{a12}[R(n-1)][Ad_{112}(0)], \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[Ad_{110}(n)]}{dt} = k_{p3}[Ad_{111}(n-1)] - k_{a9}[Ad_{110}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f9} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{110}(n, z)] -$$

$$-k_{c.m.3}[Ad_{110}(n)][M] + k_{a10}[Ad_{120}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f10}[Ad_{110}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] +$$

$$+k_{a18}[Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)], \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[Ad'_{120}(n, z)]}{dt} = k_{a7}[Ad_{120}(n)][R(z)] - k_{f7}[Ad'_{120}(n, z)] - k_{a8}[Ad'_{120}(n, z)] \sum_{m=1}^{\infty} [R(m)] +$$

$$+k_{f8}[Ad'_{110}(n, z)] \sum_{m=1}^{\infty} [R'(m)], \quad n = 1, 2, \dots; \quad z = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[Ad'_{110}(n, z)]}{dt} = k_{a8}[Ad'_{120}(n, z)] \sum_{m=1}^{\infty} [R(m)] - k_{f8}[Ad'_{110}(n, z)] \sum_{m=1}^{\infty} [R'(m)] +$$

$$+k_{a9}[Ad_{110}(n)][R(z)] - k_{f9}[Ad'_{110}(n, z)], \quad n = 1, 2, \dots; \quad z = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[Ad_{122}(0)]}{dt} = k_{add2}[Ad_{121}(0)][M] - k_{a11}[Ad_{122}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f11}[Ad_{112}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] -$$

$$-k_{a13}[Ad_{122}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)],$$

$$\frac{d[Ad_{112}(0)]}{dt} = k_{a11}[Ad_{122}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f11}[Ad_{112}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] - k_{a12}[Ad_{112}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)],$$

$$\frac{d[Ad_{220}(n)]}{dt} = k_{a14}[R(n)][Mc] - k_{a15}[Ad_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f15}[Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] -$$

$$-k_{a17}[Ad_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)], \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[Ad_{210}(n)]}{dt} = k_{a15}[Ad_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f15}[Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] -$$

$$-k_{a16}[Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f16}[Ad_{200}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] - k_{a18}[Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)], \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[Ad_{200}(n)]}{dt} = k_{a16}[Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f16}[Ad_{200}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)], \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{c2}[Mc][M] - k_{fc2}[C],$$

где [...] – концентрация компонента; $k_{p2} = k_{p2s} + k_{p2i}$, $k_{p3} = k_{p3s} + k_{p3i}$.

Эта система была переписана относительно производящих функций:

$$\Phi_1 = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)], \quad \Phi_2 = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [P(n)], \quad \Phi'_{220} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad'_{220}(n)],$$

$$\Phi'_1 = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)], \quad \Phi_{121} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{121}(n)], \quad \Phi_{120} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{120}(n)],$$

$$\Phi_{111} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{111}(n)], \quad \Phi_{110} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{110}(n)],$$

$$\Phi'_{120} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{120}(n, z)], \quad \Phi'_{110} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{110}(n, z)],$$

$$\Phi_{220} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{220}(n)], \quad \Phi_{210} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{210}(n)], \quad \Phi_{200} = \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{200}(n)].$$

Производящие функции позволяют рассчитать моменты молекулярно-массового распределения высокомолекулярных компонентов реакционной системы:

$$\mu_{10} = \sum_{n=1}^{\infty} [R(n)], \quad \mu_{11} = \sum_{n=1}^{\infty} n[R(n)], \quad \mu_{12} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2[R(n)],$$

$$\mu_{20} = \sum_{n=1}^{\infty} [P(n)], \quad \mu_{21} = \sum_{n=1}^{\infty} n[P(n)], \quad \mu_{22} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2[P(n)],$$

$$\mu'_{2200} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad'_{220}(n)], \quad \mu'_{2201} = \sum_{n=1}^{\infty} n[Ad'_{220}(n)], \quad \mu'_{2202} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2[Ad'_{220}(n)],$$

$$\mu'_{10} = \sum_{n=1}^{\infty} [R'(n)], \quad \mu'_{11} = \sum_{n=1}^{\infty} n[R'(n)], \quad \mu'_{12} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2[R'(n)],$$

$$\mu_{1210} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{121}(n)], \quad \mu_{1211} = \sum_{n=1}^{\infty} n[Ad_{121}(n)], \quad \mu_{1212} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2[Ad_{121}(n)],$$

$$\mu_{1200} = \sum_{n=1}^n [Ad_{120}(n)], \quad \mu_{1201} = \sum_{n=1}^{\infty} n[Ad_{120}(n)], \quad \mu_{1202} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2[Ad_{120}(n)],$$

$$\mu_{1110} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{111}(n)], \quad \mu_{1111} = \sum_{n=1}^{\infty} n[Ad_{111}(n)], \quad \mu_{1112} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2[Ad_{111}(n)],$$

$$\mu_{1100} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{110}(n)], \quad \mu_{1101} = \sum_{n=1}^{\infty} n[Ad_{110}(n)], \quad \mu_{1102} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2[Ad_{110}(n)],$$

$$\mu'_{12000} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{120}(n, z)], \quad \mu'_{12010} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n[Ad'_{120}(n, z)],$$

$$\mu'_{12001} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z[Ad'_{120}(n, z)], \quad \mu'_{12011} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} nz[Ad'_{120}(n, z)],$$

$$\mu'_{12020} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n^2[Ad'_{120}(n, z)], \quad \mu'_{12002} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z^2[Ad'_{120}(n, z)],$$

$$\mu'_{11000} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{110}(n, z)], \mu'_{11010} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n [Ad'_{110}(n, z)],$$

$$\mu'_{11001} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z [Ad'_{110}(n, z)], \mu'_{11011} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} nz [Ad'_{110}(n, z)],$$

$$\mu'_{11020} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n^2 [Ad'_{110}(n, z)], \mu'_{11002} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z^2 [Ad'_{110}(n, z)],$$

$$\mu_{2200} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{220}(n)], \mu_{2201} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{220}(n)], \mu_{2202} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{220}(n)],$$

$$\mu_{2100} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{210}(n)], \mu_{2101} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{210}(n)], \mu_{2102} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{210}(n)],$$

$$\mu_{2000} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{200}(n)], \mu_{2001} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{200}(n)], \mu_{2002} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{200}(n)].$$

Для перезаписи кинетических уравнений относительно производящих функций каждое уравнение, относящееся к высокомолекулярным компонентам реакционной системы, было умножено на s^n . Умножалась и левая часть уравнения, и все слагаемые в правой части. Затем уравнения, относящиеся к одним и тем же высокомолекулярным компонентам реакционной системы, суммировались. В итоге получена следующая система уравнений.

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - k_{c1}[I][Mc],$$

$$\frac{d[R(0)]}{dt} = 2fk_d[I] - k_{p1}[R(0)][M] + k_{c1}[I][Mc] + k_{f1}[Ad(0)] + k_{ph1}[Mc] + k_{ph2}[Mc],$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)]}{dt} = k_{p1}[R(0)][M]s - k_{p1}[M] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] + k_{p1}[M] \sum_{n=2}^{\infty} s^n [R(n-1)] -$$

$$-k_{tr}[M] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] + k_{tr}s[M] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{rec} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] -$$

$$-k_{disp} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{a1}[Mc] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - k_{a2}[Mc] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] +$$

$$\begin{aligned}
& +k_{f2}[Mc'] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] - k_{a3}[Ad_{121}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] + k_{f3} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{121}(n)] - \\
& -k_{a4} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)] - k_{a5} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{121}(z)] + \\
& +k_{f5} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{111}(z)] - k_{a6}[Ad_{121}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - \\
& -k_{a7} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{120}(z)] + k_{f7} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n [Ad'_{120}(z, n)] - \\
& -k_{a8} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{120}(z, m)] + k_{f8} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{110}(z, m)] - \\
& -k_{a9} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] + k_{f9} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n [Ad'_{110}(z, n)] - k_{a10} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{120}(z)] + \\
& +k_{f10} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] - k_{a11}[Ad_{122}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] + \\
& +k_{f11}[Ad_{112}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] - k_{a12}[Ad_{112}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - \\
& -k_{a13}[Ad_{122}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - k_{a14}[Mc] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - \\
& -k_{a15} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] + k_{f15} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] - \\
& -k_{a16} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] + k_{f16} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{200}(z)] - \\
& -k_{a17} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] - k_{a18} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] - \\
& -k_{a19}[Ad_{120}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)], \\
& \frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [P(n)]}{dt} = k_{tr}[M] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] + \frac{1}{2} k_{rec} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^n s^n [R(n)] [R(n-z)] +
\end{aligned}$$

$$+k_{disp} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{add1} [M] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad'_{220}(n)] + k_{a4} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad'_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] +$$

$$+k_{a17} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] + k_{a18} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)],$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -(k_{p1} + k_{tr}) [M] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{p1} [R(0)] [M] - k_{add1} [M] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)] -$$

$$-k_{c.m.2} [M] \sum_{z=1}^n [Ad_{120}(z)] - k_{c.m.3} [M] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] - k_{add2} [M] [Ad_{121}(0)] -$$

$$-k_{c2} [Mc] [M] + k_{fc2} [C] - k_{add3} [Ad_{120}(0)] [M],$$

$$\frac{d[Mc]}{dt} = -k_{c1} [I] [Mc] + k_{f1} [Ad_{220}(0)] - (k_{a1} + k_{a2}) [Mc] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f2} [Mc'] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] -$$

$$-k_{a14} [Mc] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{c2} [Mc] [M] + k_{fc2} [C] - k_{ph1} [Mc] - k_{ph2} [Mc],$$

$$\frac{d[Ad_{220}(0)]}{dt} = k_{c1} [I] [Mc] - k_{f1} [Ad_{220}(0)],$$

$$\frac{d[Mc']}{dt} = k_{a2} [Mc] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f2} [Mc'] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] + k_{ph1} [Mc],$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)]}{dt} = k_{a2} [Mc] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - k_{f2} [Mc'] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] +$$

$$+k_{a5} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{121}(z)] - k_{f5} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{111}(z)] +$$

$$+k_{a8} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{120}(z, m)] - k_{f8} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} [Ad'_{110}(z, m)] +$$

$$+k_{a10} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{120}(z)] - k_{f10} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{110}(z)] +$$

$$+k_{a11} [Ad_{122}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - k_{f11} [Ad_{112}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] +$$

$$+k_{a15} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{220}(z)] - k_{f15} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] +$$

$$+k_{a16} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{210}(z)] - k_{f16} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R'(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{200}(z)],$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad'_{220}(n)]}{dt} = k_{a1} [Mc] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - k_{add1} [M] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad'_{220}(n)] -$$

$$-k_{a4} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad'_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)],$$

$$\frac{d[Ad_{120}(0)]}{dt} = k_{ph2} [Mc] - k_{add3} [Ad_{120}(0)] [M] - k_{a19} [Ad_{120}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)],$$

$$\frac{d[Ad_{121}(0)]}{dt} = k_{add1} [M] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)] - k_{a3} [Ad_{121}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f3} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad_{121}(z)] -$$

$$-k_{a6} [Ad_{121}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{add2} [Ad_{121}(0)] [M] + k_{add3} [Ad_{120}(0)] [M],$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{121}(n)]}{dt} = k_{a3} [Ad_{121}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - k_{f3} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{121}(n)] +$$

$$+k_{c.m.2} [M] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{120}(n)] - k_{p2} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{121}(n)] - k_{a5} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{121}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] +$$

$$+k_{f5} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{111}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] + k_{a13} [Ad_{122}(0)] \sum_{n=2}^{\infty} s^n [R(n-1)],$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{120}(n)]}{dt} = k_{a4} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{220}(z)] - k_{c.m.2} [M] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{120}(n)] +$$

$$+k_{p2} \sum_{n=2}^{\infty} s^n [Ad_{121}(n-1)] + k_{a6} [Ad_{121}(0)] \sum_{n=2}^{\infty} s^n [R(n-1)] - k_{a7} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{120}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] +$$

$$\begin{aligned}
& +k_{f7} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} s^n [Ad'_{120}(n, z)] - k_{a10} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{120}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f10} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{110}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] + \\
& +k_{a17} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{a19} [Ad_{120}(0)] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)], \\
& \frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{111}(n)]}{dt} = k_{a5} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{121}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f5} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{111}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] - \\
& -k_{p3} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{111}(n)] + k_{c.m.3} [M] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{110}(n)] + k_{a12} [Ad_{112}(0)] \sum_{n=2}^{\infty} s^n [R(n-1)], \\
& \frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{110}(n)]}{dt} = k_{p3} \sum_{n=2}^{\infty} s^n [Ad_{111}(n-1)] - k_{a9} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{110}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + \\
& +k_{f9} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n [Ad'_{110}(n, z)] - k_{c.m.3} [M] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{110}(n)] + k_{a10} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{120}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - \\
& -k_{f10} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{110}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] + k_{a18} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)], \\
& \frac{d \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{120}(n, z)]}{dt} = k_{a7} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{120}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} q^z [R(z)] - k_{f7} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{120}(n, z)] - \\
& -k_{a8} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{120}(n, z)] \sum_{m=1}^{\infty} [R(m)] + k_{f8} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{110}(n, z)] \sum_{m=1}^{\infty} [R'(m)], \\
& \frac{d \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{110}(n, z)]}{dt} = k_{a8} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{120}(n, z)] \sum_{m=1}^{\infty} [R(m)] - \\
& -k_{f8} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{110}(n, z)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(m)] + k_{a9} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{110}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} q^z [R(z)] - \\
& -k_{f9} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} s^n q^z [Ad'_{110}(n, z)],
\end{aligned}$$

$$\frac{d[Ad_{122}(0)]}{dt} = k_{add2}[Ad_{121}(0)][M] - k_{a11}[Ad_{122}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] +$$

$$+ k_{f11}[Ad_{112}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] - k_{a13}[Ad_{122}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)],$$

$$\frac{d[Ad_{112}(0)]}{dt} = k_{a11}[Ad_{122}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f11}[Ad_{112}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] -$$

$$- k_{a12}[Ad_{112}(0)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)],$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{220}(n)]}{dt} = k_{a14}[Mc] \sum_{n=1}^{\infty} s^n [R(n)] - k_{a15} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] +$$

$$+ k_{f15} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] - k_{a17} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)],$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{210}(n)]}{dt} = k_{a15} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{220}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f15} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] -$$

$$- k_{a16} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] + k_{f16} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{200}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)] -$$

$$- k_{a18} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)],$$

$$\frac{d \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{200}(n)]}{dt} = k_{a16} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{210}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R(z)] - k_{f16} \sum_{n=1}^{\infty} s^n [Ad_{200}(n)] \sum_{z=1}^{\infty} [R'(z)],$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{c2}[Mc][M] - k_{fc2}[C].$$

После замены в этой системе уравнений всех бесконечных сумм на соответствующие производящие функции и моменты молекулярно-массовых распределений высокомолекулярных компонентов реакционной системы получена следующая система уравнений.

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - k_{c1}[I][Mc],$$

$$\frac{d[R(0)]}{dt} = 2fk_d[I] - k_{p1}[R(0)][M] + k_{c1}[I][Mc] + k_{f1}[Ad(0)] + k_{ph1}[Mc] + k_{ph2}[Mc],$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_1}{dt} = & k_{p1}[R(0)][M]s - k_{p1}\Phi_1[M] + k_{p1}s\Phi_1[M] - k_{tr}\Phi_1[M] + k_{tr}s\mu_{10}[M] - \\ & -(k_{rec} + k_{disp})\Phi_1\mu_{10} - (k_{a1} + k_{a2})\Phi_1[Mc] + k_{f2}[Mc']\Phi_1' - \\ & -k_{a3}[Ad_{121}(0)]\Phi_1 + k_{f3}\Phi_{121} - k_{a4}\Phi_1\mu'_{2200} - k_{a5}\Phi_1\mu_{1210} + k_{f5}\Phi_1'\mu_{1110} - \\ & -k_{a6}[Ad_{121}(0)]\Phi_1 - k_{a7}\Phi_1\mu_{1200} + k_{f7}\Phi_{120}|_{s=1,q=s} - k_{a8}\Phi_1\mu'_{12000} + k_{f8}\Phi_1'\mu'_{11000} - k_{a9}\Phi_1\mu_{1100} + \\ & + k_{f9}\Phi_{110}|_{s=1,q=s} - k_{a10}\Phi_1\mu_{1200} + k_{f10}\Phi_1'\mu_{1100} - k_{a11}[Ad_{122}(0)]\Phi_1 + k_{f11}[Ad_{112}(0)]\Phi_1' - \\ & -k_{a12}[Ad_{112}(0)]\Phi_1 - k_{a13}[Ad_{122}(0)]\Phi_1 - k_{a14}[Mc]\Phi_1 - k_{a15}\Phi_1\mu_{2200} + k_{f15}\Phi_1'\mu_{2100} - \\ & -k_{a16}\Phi_1\mu_{2100} + k_{f16}\Phi_1'\mu_{2000} - k_{a17}\Phi_1\mu_{2200} - k_{a18}\Phi_1\mu_{2100} - k_{a19}[Ad_{120}(0)]\Phi_1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_2}{dt} = & k_{tr}[M]\Phi_1 + \frac{1}{2}k_{rec}\Phi_1^2 + k_{disp}\Phi_1\mu_{10} + k_{add1}[M]\Phi_{220}' + k_{a4}\mu_{10}\Phi_{220}' + \\ & + k_{a17}\Phi_1\mu_{2200} + k_{a18}\Phi_1\mu_{2100}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} = & -(k_{p1} + k_{tr})[M]\mu_{10} - k_{p1}[R(0)][M] - k_{add1}[M]\mu'_{2200} - k_{c.m.2}[M]\mu_{1200} - \\ & -k_{c.m.3}[M]\mu_{1100} - k_{add2}[M][Ad_{121}(0)] - k_{c2}[Mc][M] + k_{fc2}[C] - k_{add3}[Ad_{120}(0)][M], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Mc]}{dt} = & -k_{c1}[I][Mc] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] - (k_{a1} + k_{a2})[Mc]\mu_{10} + k_{f2}[Mc']\mu'_{10} - k_{a14}[Mc]\mu_{10} - \\ & -k_{c2}[Mc][M] + k_{fc2}[C] - k_{ph1}[Mc] - k_{ph2}[Mc], \end{aligned}$$

$$\frac{d[Ad_{220}(0)]}{dt} = k_{c1}[I][Mc] - k_{f1}[Ad_{220}(0)],$$

$$\frac{d[Mc']}{dt} = k_{a2}[Mc]\mu_{10} - k_{f2}[Mc']\mu'_{10} + k_{ph1}[Mc],$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_1'}{dt} = & k_{a2}[Mc]\Phi_1 - k_{f2}[Mc']\Phi_1' + k_{a5}\Phi_1\mu_{1210} - k_{f5}\Phi_1'\mu_{1110} + k_{a8}\Phi_1\mu'_{12000} - k_{f8}\Phi_1'\mu'_{11000} + \\ & + k_{a10}\Phi_1\mu_{1200} - k_{f10}\Phi_1'\mu_{1100} + k_{a11}[Ad_{122}(0)]\Phi_1 - k_{f11}[Ad_{112}(0)]\Phi_1' + k_{a15}\Phi_1\mu_{2200} - \\ & -k_{f15}\Phi_1'\mu_{2100} + k_{a16}\Phi_1\mu_{2100} - k_{f16}\Phi_1'\mu_{2000}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\Phi'_{220}}{dt} = k_{a1}[Mc]\Phi_1 - k_{add1}[M]\Phi'_{220} - k_{a4}\Phi'_{220}\mu_{10},$$

$$\frac{d[Ad_{120}(0)]}{dt} = k_{ph2}[Mc] - k_{add3}[Ad_{120}(0)][M] - k_{a19}[Ad_{120}(0)]\mu_{10},$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Ad_{121}(0)]}{dt} &= k_{add1}[M]\mu'_{2200} - k_{a3}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} + k_{f3}\mu_{1210} - k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} - \\ &- k_{add2}[Ad_{121}(0)][M] + k_{add3}[Ad_{120}(0)][M], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{121}}{dt} &= k_{a3}[Ad_{121}(0)]\Phi_1 - k_{f3}\Phi_{121} + k_{c.m.2}[M]\Phi_{120} - k_{p2}\Phi_{121} - k_{a5}\Phi_{121}\mu_{10} + \\ &+ k_{f5}\Phi_{111}\mu'_{10} + k_{a13}[Ad_{122}(0)]s\Phi_1, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{120}}{dt} &= k_{a4}\mu'_{2200}\Phi_1 - k_{c.m.2}[M]\Phi_{120} + k_{p2}s\Phi_{121} + k_{a6}[Ad_{121}(0)]s\Phi_1 - \\ &- k_{a7}\Phi_{120}\mu_{10} + k_{f7}\Phi'_{120}|_{q=1} - k_{a10}\Phi_{120}\mu_{10} + k_{f10}\Phi_{110}\mu'_{10} + k_{a17}\Phi_{220}\mu_{10} + \\ &+ k_{a19}[Ad_{120}(0)]\Phi_1, \end{aligned}$$

$$\frac{d\Phi_{111}}{dt} = k_{a5}\Phi_{121}\mu_{10} - k_{f5}\Phi_{111}\mu'_{10} - k_{p3}\Phi_{111} + k_{c.m.3}[M]\Phi_{110} + k_{a12}[Ad_{112}(0)]s\Phi_1,$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{110}}{dt} &= k_{p3}s\Phi_{111} - k_{a9}\Phi_{110}\mu_{10} + k_{f9}\Phi'_{110}|_{q=1} - k_{c.m.3}[M]\Phi_{110} + k_{a10}\Phi_{120}\mu_{10} - \\ &- k_{f10}\Phi_{110}\mu'_{10} + k_{a18}\Phi_{210}\mu_{10}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\Phi'_{120}}{dt} = k_{a7}\Phi_{120}\Phi_1|_{s=q} - k_{f7}\Phi'_{120} - k_{a8}\Phi'_{120}\mu_{10} + k_{f8}\Phi'_{110}\mu'_{10},$$

$$\frac{d\Phi'_{110}}{dt} = k_{a8}\Phi'_{120}\mu_{10} - k_{f8}\Phi'_{110}\mu'_{10} + k_{a9}\Phi_{110}\Phi_1|_{s=q} - k_{f9}\Phi'_{110},$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Ad_{122}(0)]}{dt} &= k_{add2}[Ad_{121}(0)][M] - k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} + k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{10} - \\ &- k_{a13}[Ad_{122}(0)]\mu_{10}, \end{aligned}$$

$$\frac{d[Ad_{112}(0)]}{dt} = k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} - k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{10} - k_{a12}[Ad_{112}(0)]\mu_{10},$$

$$\frac{d\Phi_{220}}{dt} = k_{a14}[Mc]\Phi_1 - k_{a15}\Phi_{220}\mu_{10} + k_{f15}\Phi_{210}\mu'_{10} - k_{a17}\Phi_{220}\mu_{10},$$

$$\frac{d\Phi_{210}}{dt} = k_{a15}\Phi_{220}\mu_{10} - k_{f15}\Phi_{210}\mu'_{10} - k_{a16}\Phi_{210}\mu_{10} + k_{f16}\Phi_{200}\mu'_{10} - k_{a18}\Phi_{210}\mu_{10},$$

$$\frac{d\Phi_{200}}{dt} = k_{a16}\Phi_{210}\mu_{10} - k_{f16}\Phi_{200}\mu'_{10},$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{c2}[Mc][M] - k_{fc2}[C].$$

Производящие функции обладают следующими свойствами, позволяющими рассчитывать моменты молекулярно-массового распределения высокомолекулярных компонентов реакционной системы:

$$\Phi_1|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [R(n)] = \mu_{10}, \quad \left. \frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n[R(n)] = \mu_{11},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [R(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [R(n)] = \mu_{12} - \mu_{11},$$

$$\Phi_2|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [P(n)] = \mu_{20}, \quad \left. \frac{\partial \Phi_2}{\partial s} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [P(n)] = \mu_{21},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi_2}{\partial s^2} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [P(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [P(n)] = \mu_{22} - \mu_{21},$$

$$\Phi'_{220}|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [\Phi'_{220}(n)] = \mu'_{2200}, \quad \left. \frac{\partial \Phi'_{220}}{\partial s} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [\Phi'_{220}(n)] = \mu'_{2201},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi'_{220}}{\partial s^2} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [\Phi'_{220}(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [\Phi'_{220}(n)] = \mu'_{2202} - \mu'_{2201},$$

$$\Phi'_1|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [R'(n)] = \mu'_{10}, \quad \left. \frac{\partial \Phi'_1}{\partial s} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [R'(n)] = \mu'_{11},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi'_1}{\partial s^2} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [R'(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [R'(n)] = \mu'_{12} - \mu'_{11},$$

$$\Phi_{121}|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{121}(n)] = \mu_{1210}, \quad \left. \frac{\partial \Phi_{121}}{\partial s} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{121}(n)] = \mu_{1211},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi_{121}}{\partial s^2} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{121}(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{121}(n)] = \mu_{1212} - \mu_{1211},$$

$$\Phi_{120}|_{s=1} = \sum_{n=1}^n [Ad_{120}(n)] = \mu_{1200}, \quad \left. \frac{\partial \Phi_{120}}{\partial s} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{120}(n)] = \mu_{1201},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi_{120}}{\partial s^2} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{120}(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{120}(n)] = \mu_{1202} - \mu_{1201},$$

$$\Phi_{111}|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{111}(n)] = \mu_{1110}, \quad \left. \frac{\partial \Phi_{111}}{\partial s} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{111}(n)] = \mu_{1111},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi_{111}}{\partial s^2} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{111}(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{111}(n)] = \mu_{1112} - \mu_{1111},$$

$$\Phi_{110}|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{110}(n)] = \mu_{1100}, \quad \left. \frac{\partial \Phi_{110}}{\partial s} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{110}(n)] = \mu_{1101},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi_{110}}{\partial s^2} \right|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{110}(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{110}(n)] = \mu_{1102} - \mu_{1101},$$

$$\Phi'_{120}|_{s=1, q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{120}(n, z)] = \mu'_{12000},$$

$$\left. \frac{\partial \Phi'_{120}}{\partial s} \right|_{s=1, q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n [Ad'_{120}(n, z)] = \mu'_{12010},$$

$$\left. \frac{\partial \Phi'_{120}}{\partial q} \right|_{s=1, q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z [Ad'_{120}(n, z)] = \mu'_{12001},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial s \partial q} \right|_{s=1, q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} nz [Ad'_{120}(n, z)] = \mu'_{12011},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial s^2} \right|_{s=1, q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n^2 [Ad'_{120}(n, z)] - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n [Ad'_{120}(n, z)] = \mu'_{12020} - \mu'_{12010},$$

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial q^2} \right|_{s=1, q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z^2 [Ad'_{120}(n, z)] - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z [Ad'_{120}(n, z)] = \mu'_{12002} - \mu'_{12001},$$

$$\Phi'_{110}|_{s=1,q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} [Ad'_{110}(n,z)] = \mu'_{11000},$$

$$\frac{\partial \Phi'_{110}}{\partial s} \Big|_{s=1,q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n [Ad'_{110}(n,z)] = \mu'_{11010}$$

$$\frac{\partial \Phi'_{110}}{\partial q} \Big|_{s=1,q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} q [Ad'_{110}(n,z)] = \mu'_{11001},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial s \partial q} \Big|_{s=1,q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} nz [Ad'_{110}(n,z)] = \mu'_{11011},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial s^2} \Big|_{s=1,q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n^2 [Ad'_{110}(n,z)] - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n [Ad'_{110}(n,z)] = \mu'_{11020} - \mu'_{11010},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial q^2} \Big|_{s=1,q=1} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z^2 [Ad'_{110}(n,z)] - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} z [Ad'_{110}(n,z)] = \mu'_{11002} - \mu'_{11001},$$

$$\Phi_{220}|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{220}(n)] = \mu_{2200}, \quad \frac{\partial \Phi_{220}}{\partial s} \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{220}(n)] = \mu_{2201},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_{220}}{\partial s^2} \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{220}(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{220}(n)] = \mu_{2202} - \mu_{2201},$$

$$\Phi_{210}|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{210}(n)] = \mu_{2100}, \quad \frac{\partial \Phi_{210}}{\partial s} \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{210}(n)] = \mu_{2101}$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_{210}}{\partial s^2} \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{210}(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{210}(n)] = \mu_{2102} - \mu_{2101},$$

$$\Phi_{200}|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} [Ad_{200}(n)] = \mu_{2000}, \quad \frac{\partial \Phi_{200}}{\partial s} \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{200}(n)] = \mu_{2001},$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_{200}}{\partial s^2} \Big|_{s=1} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 [Ad_{200}(n)] - \sum_{n=1}^{\infty} n [Ad_{200}(n)] = \mu_{2002} - \mu_{2001}.$$

Система дифференциальных уравнений, записанная относительно производящих функций, была преобразована с учетом данных соотношений.

Каждое из представленных соотношений позволило получить одно уравнение, записанное относительно моментов молекулярно-массового распределения. Вот соответствующие преобразования.

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{10}}{dt} &= \frac{d(\Phi_1|_{s=1})}{dt} = k_{p1}[R(0)][M] - k_{p1}(\Phi_1|_{s=1})[M] + k_{p1}(\Phi_1|_{s=1})[M] - \\
&- k_{tr}(\Phi_1|_{s=1})[M] + k_{tr}\mu_{10}[M] - (k_{rec} + k_{disp})(\Phi_1|_{s=1})\mu_{10} - \\
&- (k_{a1} + k_{a2})(\Phi_1|_{s=1})[Mc] + k_{f2}[Mc'](\Phi_1|_{s=1}) - k_{a3}[Ad_{121}(0)](\Phi_1|_{s=1}) + \\
&+ k_{f3}(\Phi_{121}|_{s=1}) - k_{a4}(\Phi_1|_{s=1})\mu'_{2200} - k_{a5}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1210} + k_{f5}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1110} - \\
&- k_{a6}[Ad_{121}(0)](\Phi_1|_{s=1}) - k_{a7}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1200} + k_{f7}(\Phi'_{120}|_{s=1,q=1}) - k_{a8}(\Phi_1|_{s=1})\mu'_{12000} + \\
&+ k_{f8}(\Phi_1|_{s=1})\mu'_{11000} - k_{a9}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1100} + k_{f9}(\Phi'_{110}|_{s=1,q=1}) - k_{a10}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1200} + \\
&+ k_{f10}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1100} - k_{a11}[Ad_{122}(0)](\Phi_1|_{s=1}) + k_{f11}[Ad_{112}(0)](\Phi_1|_{s=1}) - \\
&- k_{a12}[Ad_{112}(0)](\Phi_1|_{s=1}) - k_{a13}[Ad_{122}(0)](\Phi_1|_{s=1}) - k_{a14}[Mc](\Phi_1|_{s=1}) - \\
&- k_{a15}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2200} + k_{f15}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2100} - k_{a16}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2100} + k_{f16}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2000} - \\
&- k_{a17}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2200} - k_{a18}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2100} - k_{a19}[Ad_{120}(0)](\Phi_1|_{s=1}) = \\
&= k_{p1}[R(0)][M] - (k_{rec} + k_{disp})\mu_{10}^2 - (k_{a1} + k_{a2})\mu_{10}[Mc] + k_{f2}[Mc']\mu'_{10} - \\
&- k_{a3}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} + k_{f3}\mu_{1210} - k_{a4}\mu_{10}\mu'_{2200} - k_{a5}\mu_{10}\mu_{1210} + k_{f5}\mu'_{10}\mu_{1110} - \\
&- k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} - k_{a7}\mu_{10}\mu_{1200} + k_{f7}\mu'_{12000} - k_{a8}\mu_{10}\mu'_{12000} + k_{f8}\mu'_{10}\mu'_{11000} - \\
&- k_{a9}\mu_{10}\mu_{1100} + k_{f9}\mu'_{11000} - k_{a10}\mu_{10}\mu_{1200} + k_{f10}\mu'_{10}\mu_{1100} - k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} + \\
&+ k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{10} - k_{a12}[Ad_{112}(0)]\mu_{10} - k_{a13}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} - k_{a14}[Mc]\mu_{10} - \\
&- k_{a15}\mu_{10}\mu_{2200} + k_{f15}\mu'_{10}\mu_{2100} - k_{a16}\mu_{10}\mu_{2100} + k_{f16}\mu'_{10}\mu_{2000} - \\
&- k_{a17}\mu_{10}\mu_{2200} - k_{a18}\mu_{10}\mu_{2100} - k_{a20}[Ad_{120}(0)]\mu_{10}, \\
\frac{d\mu_{11}}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{p1}[R(0)][M] - k_{p1}\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)[M] + k_{p1}\left(\left(\Phi_1|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\right)[M] -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -k_{tr} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) [M] + k_{tr} \mu_{10} [M] - (k_{rec} + k_{disp}) \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{10} - (k_{a1} + k_{a2}) \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) [Mc] + \\
& + k_{f2} [Mc'] \left(\frac{\partial \Phi'_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) - k_{a3} [Ad_{121}(0)] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) + k_{f3} \left(\frac{\partial \Phi_{121}}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) - k_{a4} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu'_{2200} - \\
& - k_{a5} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1210} + k_{f5} \left(\frac{\partial \Phi'_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1110} - k_{a6} [Ad_{121}(0)] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) - \\
& - k_{a7} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1200} + k_{f7} \left(\frac{\partial \Phi'_{120}}{\partial q} \Big|_{s=1, q=1} \right) - k_{a8} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu'_{12000} + k_{f8} \left(\frac{\partial \Phi'_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu'_{11000} - \\
& - k_{a9} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1100} + k_{f9} \left(\frac{\partial \Phi'_{110}}{\partial q} \Big|_{s=1, q=1} \right) - k_{a10} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1200} + k_{f10} \left(\frac{\partial \Phi'_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1100} - \\
& - k_{a11} [Ad_{122}(0)] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) + k_{f11} [Ad_{112}(0)] \left(\frac{\partial \Phi'_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) - k_{a12} [Ad_{112}(0)] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) - \\
& - k_{a13} [Ad_{122}(0)] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) - k_{a14} [Mc] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) - k_{a15} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2200} + \\
& + k_{f15} \left(\frac{\partial \Phi'_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2100} - k_{a16} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2100} + k_{f16} \left(\frac{\partial \Phi'_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2000} - \\
& - k_{a17} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2200} - k_{a18} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2100} - k_{a19} [Ad_{120}(0)] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) = \\
& = k_{p1} [R(0)] [M] + k_{p1} \mu_{10} [M] - k_{tr} \mu_{11} [M] + k_{tr} \mu_{10} [M] - (k_{rec} + k_{disp}) \mu_{11} \mu_{10} - \\
& - (k_{a1} + k_{a2}) \mu_{11} [Mc] + k_{f2} [Mc'] \mu'_{11} - k_{a3} [Ad_{121}(0)] \mu_{11} + k_{f3} \mu_{1211} - \\
& - k_{a4} \mu_{11} \mu'_{2200} - k_{a5} \mu_{11} \mu_{1210} + k_{f5} \mu'_{11} \mu_{1110} - k_{a6} [Ad_{121}(0)] \mu_{11} - k_{a7} \mu_{11} \mu_{1200} + \\
& + k_{f7} \mu'_{12001} - k_{a8} \mu_{11} \mu'_{12000} + k_{f8} \mu'_{11} \mu'_{11000} - k_{a9} \mu_{11} \mu_{1100} + k_{f9} \mu'_{11001} - \\
& - k_{a10} \mu_{11} \mu_{1200} + k_{f10} \mu'_{11} \mu_{1100} - k_{a11} [Ad_{122}(0)] \mu_{11} + k_{f11} [Ad_{112}(0)] \mu'_{11} - \\
& - k_{a12} [Ad_{112}(0)] \mu_{11} - k_{a13} [Ad_{122}(0)] \mu_{11} - k_{a14} [Mc] \mu_{11} - k_{a15} \mu_{11} \mu_{2200} + \\
& + k_{f15} \mu'_{11} \mu_{2100} - k_{a16} \mu_{11} \mu_{2100} + k_{f16} \mu'_{11} \mu_{2000} - \\
& - k_{a17} \mu_{11} \mu_{2200} - k_{a18} \mu_{11} \mu_{2100} - k_{a19} [Ad_{120}(0)] \mu_{11},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\mu_{12} - \mu_{11})}{dt} &= \frac{d\left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right)}{dt} = -k_{p1} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) [M] + k_{p1} \left(2\left(\left.\frac{\partial \Phi_1}{\partial s}\right|_{s=1}\right) + \left(s \left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right)\right) [M] - \\
&- k_{tr} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) [M] - (k_{rec} + k_{disp}) \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{10} - (k_{a1} + k_{a2}) \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) [Mc] + \\
&+ k_{f2} [Mc'] \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) - k_{a3} [Ad_{121}(0)] \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) + k_{f3} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_{121}}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) - \\
&- k_{a4} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu'_{2200} - k_{a5} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{1210} + k_{f5} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{1110} - \\
&- k_{a6} [Ad_{121}(0)] \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) - k_{a7} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{1200} + k_{f7} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial q^2}\right|_{s=1, q=1}\right) - \\
&- k_{a8} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu'_{12000} + k_{f8} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu'_{11000} - k_{a9} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{1100} + \\
&+ k_{f9} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial q^2}\right|_{s=1, q=1}\right) - k_{a10} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{1200} + k_{f10} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{1100} - \\
&- k_{a11} [Ad_{122}(0)] \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) + k_{f11} [Ad_{112}(0)] \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) - k_{a12} [Ad_{112}(0)] \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) - \\
&- k_{a13} [Ad_{122}(0)] \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) - k_{a14} [Mc] \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) - k_{a15} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{2200} + \\
&+ k_{f15} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{2100} - k_{a16} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{2100} + k_{f16} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{2000} - \\
&- k_{a17} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{2200} - k_{a18} \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) \mu_{2100} - k_{a19} [Ad_{120}(0)] \left(\left.\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right) =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2k_{p1}\mu_{11}[M] - k_{tr}(\mu_{12} - \mu_{11})[M] - (k_{rec} + k_{disp})(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{10} - \\
&- (k_{a1} + k_{a2})(\mu_{12} - \mu_{11})[Mc] + k_{f2}[Mc'](\mu'_{12} - \mu'_{11}) - k_{a3}[Ad_{121}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) + \\
&+ k_{f3}(\mu_{1212} - \mu_{1211}) - k_{a4}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu'_{2200} - k_{a5}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1210} + k_{f5}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{1110} - \\
&- k_{a6}[Ad_{121}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{a7}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1200} + k_{f7}(\mu'_{12002} - \mu'_{12001}) - \\
&- k_{a8}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu'_{12000} + k_{f8}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu'_{11000} - k_{a9}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1100} + k_{f9}(\mu'_{11002} - \mu'_{11001}) - \\
&- k_{a10}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1200} + k_{f10}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{1100} - k_{a11}[Ad_{122}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) + \\
&+ k_{f11}[Ad_{112}(0)](\mu'_{12} - \mu'_{11}) - k_{a12}[Ad_{112}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{a13}[Ad_{122}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - \\
&- k_{a14}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{a15}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2200} + k_{f15}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2100} - k_{a16}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100} + \\
&+ k_{f16}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2000} - k_{a17}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2200} - k_{a18}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100} - k_{a19}[Ad_{120}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}), \\
&\frac{d\mu_{20}}{dt} = \frac{d(\Phi_2|_{s=1})}{dt} = k_{tr}[M](\Phi_1|_{s=1}) + \frac{1}{2}k_{rec}(\Phi_1|_{s=1})^2 + k_{disp}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{10} + k_{add1}[M](\Phi'_{220}|_{s=1}) + \\
&+ k_{a4}\mu_{10}(\Phi'_{220}|_{s=1}) + k_{a17}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2200} + k_{a18}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2100} = k_{tr}[M]\mu_{10} + \frac{1}{2}k_{rec}\mu_{10}^2 + \\
&+ k_{disp}\mu_{10}^2 + k_{add1}[M]\mu'_{2200} + k_{a4}\mu_{10}\mu'_{2200} + k_{a17}\mu_{10}\mu_{2200} + k_{a18}\mu_{10}\mu_{2100}, \\
&\frac{d\mu_{21}}{dt} = \frac{d\left(\frac{\partial\Phi_2}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{tr}[M]\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + \frac{1}{2}k_{rec}2(\Phi_1|_{s=1})\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + k_{disp}\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + \\
&+ k_{add1}[M]\left(\frac{\partial\Phi'_{220}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + k_{a4}\mu_{10}\left(\frac{\partial\Phi'_{220}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + k_{a17}\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{2200} + k_{a18}\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{2100} = \\
&= k_{tr}[M]\mu_{11} + (k_{rec} + k_{disp})\mu_{10}\mu_{11} + k_{add1}[M]\mu'_{2201} + k_{a4}\mu_{10}\mu'_{2201} + k_{a17}\mu_{11}\mu_{2200} + k_{a18}\mu_{11}\mu_{2100}, \\
&\frac{d(\mu_{22} - \mu_{21})}{dt} = \frac{d\left(\frac{\partial^2\Phi_2}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{tr}[M]\left(\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) + \frac{1}{2}k_{rec}2\left(\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)^2 + (\Phi_1|_{s=1})\left(\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\right) + \\
&+ k_{disp}\left(\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + k_{add1}[M]\left(\frac{\partial^2\Phi'_{220}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) + k_{a4}\mu_{10}\left(\frac{\partial^2\Phi'_{220}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +k_{a17} \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2200} + k_{a18} \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2100} = k_{tr}[M](\mu_{12} - \mu_{11}) + \\
& +k_{rec}(\mu_{11}^2 + \mu_{10}(\mu_{12} - \mu_{11})) + k_{disp}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{10} + k_{add1}[M](\mu'_{2202} - \mu'_{2201}) + \\
& +k_{a4}\mu_{10}(\mu'_{2202} - \mu'_{2201}) + k_{a17}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2200} + k_{a18}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100}, \\
& \frac{d\mu'_{10}}{dt} = \frac{d(\Phi'_1|_{s=1})}{dt} = k_{a2}[Mc](\Phi_1|_{s=1}) - k_{f2}[Mc'](\Phi_1|_{s=1}) + k_{a5}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1210} - k_{f5}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1110} + \\
& +k_{a8}(\Phi_1|_{s=1})\mu'_{12000} - k_{f8}(\Phi_1|_{s=1})\mu'_{11000} + k_{a10}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1200} - k_{f10}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{1100} + \\
& +k_{a11}[Ad_{122}(0)](\Phi_1|_{s=1}) - k_{f11}[Ad_{112}(0)](\Phi_1|_{s=1}) + k_{a15}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2200} - k_{f15}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2100} + \\
& +k_{a16}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2100} - k_{f16}(\Phi_1|_{s=1})\mu_{2000} = k_{a2}[Mc]\mu_{10} - k_{f2}[Mc']\mu'_{10} + k_{a5}\mu_{10}\mu_{1210} - \\
& -k_{f5}\mu'_{10}\mu_{1110} + k_{a8}\mu_{10}\mu'_{12000} - k_{f8}\mu'_{10}\mu'_{11000} + k_{a10}\mu_{10}\mu_{1200} - k_{f10}\mu'_{10}\mu_{1100} + \\
& +k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} - k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{10} + k_{a15}\mu_{10}\mu_{2200} - k_{f15}\mu'_{10}\mu_{2100} + k_{a16}\mu_{10}\mu_{2100} - \\
& -k_{f16}\mu'_{10}\mu_{2000}, \\
& \frac{d\mu'_{11}}{dt} = \frac{d\left(\frac{\partial \Phi'_1}{\partial s} \Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a2}[Mc] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) - k_{f2}[Mc'] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) + k_{a5} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1210} - \\
& -k_{f5} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1110} + k_{a8} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu'_{12000} - k_{f8} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu'_{11000} + k_{a10} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1200} - \\
& -k_{f10} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{1100} + k_{a11}[Ad_{122}(0)] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) - k_{f11}[Ad_{112}(0)] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) + \\
& +k_{a15} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2200} - k_{f15} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2100} + k_{a16} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2100} - k_{f16} \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \mu_{2000} = \\
& = k_{a2}[Mc]\mu_{11} - k_{f2}[Mc']\mu'_{11} + k_{a5}\mu_{11}\mu_{1210} - k_{f5}\mu'_{11}\mu_{1110} + k_{a8}\mu_{11}\mu'_{12000} - \\
& -k_{f8}\mu'_{11}\mu'_{11000} + k_{a10}\mu_{11}\mu_{1200} - k_{f10}\mu'_{11}\mu_{1100} + k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{11} - k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{11} + \\
& +k_{a15}\mu_{11}\mu_{2200} - k_{f15}\mu'_{11}\mu_{2100} + k_{a16}\mu_{11}\mu_{2100} - k_{f16}\mu'_{11}\mu_{2000},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\mu'_{12} - \mu'_{11})}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2 \Phi'_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a2}[Mc] \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) - k_{f2}[Mc'] \left(\frac{\partial^2 \Phi'_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) + k_{a5} \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{1210} - \\
&- k_{f5} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{1110} + k_{a8} \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu'_{12000} - k_{f8} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu'_{11000} + k_{a10} \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{1200} - \\
&- k_{f10} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{1100} + k_{a11}[Ad_{122}(0)] \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) - k_{f11}[Ad_{112}(0)] \left(\frac{\partial^2 \Phi'_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) + \\
&+ k_{a15} \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{2200} - k_{f15} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{2100} + k_{a16} \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{2100} - k_{f16} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{2000} = \\
&= k_{a2}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f2}[Mc'](\mu'_{12} - \mu'_{11}) + k_{a5}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1210} - \\
&- k_{f5}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{1110} + k_{a8}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu'_{12000} - k_{f8}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu'_{11000} + k_{a10}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1200} - \\
&- k_{f10}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{1100} + k_{a11}[Ad_{122}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f11}[Ad_{112}(0)](\mu'_{12} - \mu'_{11}) + \\
&+ k_{a15}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2200} - k_{f15}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2100} + k_{a16}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100} - k_{f16}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2000}, \\
\frac{d\mu'_{2200}}{dt} &= \frac{d(\Phi'_{220}|_{s=1})}{dt} = k_{a1}[Mc](\Phi_1|_{s=1}) - k_{add1}[M](\Phi'_{220}|_{s=1}) - k_{a4}(\Phi'_{220}|_{s=1})\mu_{10} = \\
&= k_{a1}[Mc]\mu_{10} - k_{add1}[M]\mu'_{2200} - k_{a4}\mu'_{2200}\mu_{10}, \\
\frac{d\mu'_{2201}}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial \Phi'_{220}}{\partial s} \Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a1}[Mc] \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1}\right) - k_{add1}[M] \left(\frac{\partial \Phi'_{220}}{\partial s} \Big|_{s=1}\right) - k_{a4} \left(\frac{\partial \Phi'_{220}}{\partial s} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} = \\
&= k_{a1}[Mc]\mu_{11} - k_{add1}[M]\mu'_{2201} - k_{a4}\mu'_{2201}\mu_{10}, \\
\frac{d(\mu'_{2202} - \mu'_{2201})}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2 \Phi'_{220}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a1}[Mc] \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) - k_{add1}[M] \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{220}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) - \\
&- k_{a4} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{220}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} = k_{a1}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{add1}[M](\mu'_{2202} - \mu'_{2201}) - k_{a4}(\mu'_{2202} - \mu'_{2201})\mu_{10},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{1210}}{dt} &= \frac{d(\Phi_{121}|_{s=1})}{dt} = k_{a3}[Ad_{121}(0)](\Phi_1|_{s=1}) - k_{f3}(\Phi_{121}|_{s=1}) + k_{c.m.2}[M](\Phi_{120}|_{s=1}) - \\ &- k_{p2}(\Phi_{121}|_{s=1}) - k_{a5}(\Phi_{121}|_{s=1})\mu_{10} + k_{f5}(\Phi_{111}|_{s=1})\mu'_{10} + k_{a13}[Ad_{122}(0)](\Phi_1|_{s=1}) = \\ &= k_{a3}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} - k_{f3}\mu_{1210} + k_{c.m.2}[M]\mu_{1200} - k_{p2}\mu_{1210} - k_{a5}\mu_{1210}\mu_{10} + \\ &+ k_{f5}\mu_{1110}\mu'_{10} + k_{a13}[Ad_{122}(0)]\mu_{10}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{1211}}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial\Phi_{121}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a3}[Ad_{121}(0)]\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) - k_{f3}\left(\frac{\partial\Phi_{121}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + \\ &+ k_{c.m.2}[M]\left(\frac{\partial\Phi_{120}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) - k_{p2}\left(\frac{\partial\Phi_{121}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) - k_{a5}\left(\frac{\partial\Phi_{121}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + k_{f5}\left(\frac{\partial\Phi_{111}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu'_{10} + \\ &+ k_{a13}[Ad_{122}(0)]\left[\left(\Phi_1|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\right] = k_{a3}[Ad_{121}(0)]\mu_{11} - k_{f3}\mu_{1211} + k_{c.m.2}[M]\mu_{1201} - \\ &- k_{p2}\mu_{1211} - k_{a5}\mu_{1211}\mu_{10} + k_{f5}\mu_{1111}\mu'_{10} + k_{a13}[Ad_{122}(0)](\mu_{10} + \mu_{11}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{1212} - \mu_{1211})}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2\Phi_{121}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a3}[Ad_{121}(0)]\left(\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) - k_{f3}\left(\frac{\partial^2\Phi_{121}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) + \\ &+ k_{c.m.2}[M]\left(\frac{\partial^2\Phi_{120}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) - k_{p2}\left(\frac{\partial^2\Phi_{121}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) - k_{a5}\left(\frac{\partial^2\Phi_{121}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + k_{f5}\left(\frac{\partial^2\Phi_{111}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu'_{10} + \\ &+ k_{a13}[Ad_{122}(0)]\left[2\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\right] = k_{a3}[Ad_{121}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - \\ &- k_{f3}(\mu_{1212} - \mu_{1211}) + k_{c.m.2}[M](\mu_{1202} - \mu_{1201}) - k_{p2}(\mu_{1212} - \mu_{1211}) - \\ &- k_{a5}(\mu_{1212} - \mu_{1211})\mu_{10} + k_{f5}(\mu_{1112} - \mu_{1111})\mu'_{10} + k_{a13}[Ad_{122}(0)](\mu_{11} + \mu_{12}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{1200}}{dt} &= \frac{d(\Phi_{120}|_{s=1})}{dt} = k_{a4}\mu'_{2200}(\Phi_1|_{s=1}) - k_{c.m.2}[M](\Phi_{120}|_{s=1}) + k_{p2}(\Phi_{121}|_{s=1}) + \\ &+ k_{a6}[Ad_{121}(0)](\Phi_1|_{s=1}) - k_{a7}(\Phi_{120}|_{s=1})\mu_{10} + k_{f7}(\Phi'_{120}|_{s=1,q=1}) - k_{a10}(\Phi_{120}|_{s=1})\mu_{10} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +k_{f10}(\Phi_{110}|_{s=1})\mu'_{10} + k_{a17}(\Phi_{220}|_{s=1})\mu_{10} + k_{a19}[Ad_{120}(0)](\Phi_1|_{s=1}) = k_{a4}\mu'_{2200}\mu_{10} - \\
& -k_{c.m.2}[M]\mu_{1200} + k_{p2}\mu_{1210} + k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} - k_{a7}\mu_{1200}\mu_{10} + k_{f7}\mu'_{12000} - \\
& -k_{a10}\mu_{1200}\mu_{10} + k_{f10}\mu_{1100}\mu'_{10} + k_{a17}\mu_{2200}\mu_{10} + k_{a19}[Ad_{120}(0)]\mu_{10}, \\
& \frac{d\mu_{1201}}{dt} = \frac{d\left(\frac{\partial\Phi_{120}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a4}\mu'_{2200}\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) - k_{c.m.2}[M]\left(\frac{\partial\Phi_{120}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + \\
& +k_{p2}\left(\left(\Phi_{121}\Big|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial\Phi_{121}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\right) + k_{a6}[Ad_{121}(0)]\left(\left(\Phi_1\Big|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\right) - \\
& -k_{a7}\left(\frac{\partial\Phi_{120}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + k_{f7}\left(\frac{\partial\Phi'_{120}}{\partial s}\Big|_{s=1,q=1}\right) - k_{a10}\left(\frac{\partial\Phi_{120}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + \\
& +k_{f10}\left(\frac{\partial\Phi_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu'_{10} + k_{a17}\left(\frac{\partial\Phi_{220}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + k_{a19}[Ad_{120}(0)]\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) = k_{a4}\mu'_{2200}\mu_{11} - \\
& -k_{c.m.2}[M]\mu_{1201} + k_{p2}(\mu_{1210} + \mu_{1211}) + k_{a6}[Ad_{121}(0)](\mu_{10} + \mu_{11}) - k_{a7}\mu_{1201}\mu_{10} + \\
& +k_{f7}\mu'_{12010} - k_{a10}\mu_{1201}\mu_{10} + k_{f10}\mu_{1101}\mu'_{10} + k_{a17}\mu_{2201}\mu_{10} + k_{a19}[Ad_{120}(0)]\mu_{11}, \\
& \frac{d(\mu_{1202} - \mu_{1201})}{dt} = \frac{d\left(\frac{\partial^2\Phi_{120}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a4}\mu'_{2200}\left(\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) - k_{c.m.2}[M]\left(\frac{\partial^2\Phi_{120}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) + \\
& +k_{p2}\left(2\left(\frac{\partial\Phi_{121}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial^2\Phi_{121}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\right) + k_{a6}[Ad_{121}(0)]\left(2\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\right) - \\
& -k_{a7}\left(\frac{\partial^2\Phi_{120}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + k_{f7}\left(\frac{\partial^2\Phi'_{120}}{\partial s^2}\Big|_{s=1,q=1}\right) - k_{a10}\left(\frac{\partial^2\Phi_{120}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + \\
& +k_{f10}\left(\frac{\partial^2\Phi_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu'_{10} + k_{a17}\left(\frac{\partial^2\Phi_{220}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + k_{a19}[Ad_{120}(0)]\left(\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) = \\
& = k_{a4}\mu'_{2200}(\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{c.m.2}[M](\mu_{1202} - \mu_{1201}) + \\
& +k_{p2}(\mu_{1211} + \mu_{1212}) + k_{a6}[Ad_{121}(0)](\mu_{11} + \mu_{12}) - k_{a7}(\mu_{1202} - \mu_{1201})\mu_{10} +
\end{aligned}$$

$$+k_{f7}(\mu'_{12020} - \mu'_{12010}) - k_{a10}(\mu_{1202} - \mu_{1201})\mu_{10} + k_{f10}(\mu_{1102} - \mu_{1101})\mu'_{10} +$$

$$+k_{a17}(\mu_{2202} - \mu_{2201})\mu_{10} + k_{a19}[Ad_{120}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}),$$

$$\frac{d\mu_{1110}}{dt} = \frac{d(\Phi_{111}|_{s=1})}{dt} = k_{a5}(\Phi_{121}|_{s=1})\mu_{10} - k_{f5}(\Phi_{111}|_{s=1})\mu'_{10} - k_{p3}(\Phi_{111}|_{s=1}) +$$

$$+k_{c.m.3}[M](\Phi_{110}|_{s=1}) + k_{a12}[Ad_{112}(0)](\Phi_1|_{s=1}) = k_{a5}\mu_{1210}\mu_{10} - k_{f5}\mu_{1110}\mu'_{10} -$$

$$-k_{p3}\mu_{1110} + k_{c.m.3}[M]\mu_{1100} + k_{a12}[Ad_{112}(0)]\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu_{1111}}{dt} = \frac{d\left(\frac{\partial\Phi_{111}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a5}\left(\frac{\partial\Phi_{121}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} - k_{f5}\left(\frac{\partial\Phi_{111}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu'_{10} - k_{p3}\left(\frac{\partial\Phi_{111}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) +$$

$$+k_{c.m.3}[M]\left(\frac{\partial\Phi_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + k_{a12}[Ad_{112}(0)]\left[\left(\Phi_1\Big|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\right] =$$

$$= k_{a5}\mu_{1211}\mu_{10} - k_{f5}\mu_{1111}\mu'_{10} - k_{p3}\mu_{1111} + k_{c.m.3}[M]\mu_{1101} + k_{a12}[Ad_{112}(0)](\mu_{10} + \mu_{11}),$$

$$\frac{d(\mu_{1112} - \mu_{1111})}{dt} = \frac{d\left(\frac{\partial^2\Phi_{111}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a5}\left(\frac{\partial^2\Phi_{121}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} - k_{f5}\left(\frac{\partial^2\Phi_{111}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu'_{10} -$$

$$-k_{p3}\left(\frac{\partial^2\Phi_{111}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) + k_{c.m.3}[M]\left(\frac{\partial^2\Phi_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) +$$

$$+k_{a12}[Ad_{112}(0)]\left[2\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial^2\Phi_1}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\right] =$$

$$= k_{a5}(\mu_{1212} - \mu_{1211})\mu_{10} - k_{f5}(\mu_{1112} - \mu_{1111})\mu'_{10} - k_{p3}(\mu_{1112} - \mu_{1111}) +$$

$$+k_{c.m.3}[M](\mu_{1102} - \mu_{1101}) + k_{a12}[Ad_{112}(0)](\mu_{11} + \mu_{12}),$$

$$\frac{d\mu_{1100}}{dt} = \frac{d(\Phi_{110}|_{s=1})}{dt} = k_{p3}(\Phi_{111}|_{s=1}) - k_{a9}(\Phi_{110}|_{s=1})\mu_{10} + k_{f9}(\Phi'_{110}|_{s=1,q=1}) -$$

$$-k_{c.m.3}[M](\Phi_{110}|_{s=1}) + k_{a10}(\Phi_{120}|_{s=1})\mu_{10} - k_{f10}(\Phi_{110}|_{s=1})\mu'_{10} + k_{a18}(\Phi_{210}|_{s=1})\mu_{10} =$$

$$= k_{p3}\mu_{1110} - k_{a9}\mu_{1100}\mu_{10} + k_{f9}\mu'_{11000} - k_{c.m.3}[M]\mu_{1100} +$$

$$+k_{a10}\mu_{1200}\mu_{10} - k_{f10}\mu_{1100}\mu'_{10} + k_{a18}\mu_{2100}\mu_{10},$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu_{1101}}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial\Phi_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{p3}\left(\left(\Phi_{111}\Big|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial\Phi_{111}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\right) - k_{a9}\left(\frac{\partial\Phi_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + \\
&+ k_{f9}\left(\frac{\partial\Phi'_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1,q=1}\right) - k_{c.m.3}[M]\left(\frac{\partial\Phi_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + k_{a10}\left(\frac{\partial\Phi_{120}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} - \\
&- k_{f10}\left(\frac{\partial\Phi_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu'_{10} + k_{a18}\left(\frac{\partial\Phi_{210}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} = \\
&= k_{p3}(\mu_{1110} + \mu_{1111}) - k_{a9}\mu_{1101}\mu_{10} + k_{f9}\mu'_{11010} - k_{c.m.3}[M]\mu_{1101} + \\
&+ k_{a10}\mu_{1201}\mu_{10} - k_{f10}\mu_{1101}\mu'_{10} + k_{a18}\mu_{2101}\mu_{10},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\mu_{1102} - \mu_{1101})}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2\Phi_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{p3}\left(2\left(\frac{\partial\Phi_{111}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) + \left(s\frac{\partial^2\Phi_{111}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\right) - \\
&- k_{a9}\left(\frac{\partial^2\Phi_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + k_{f9}\left(\frac{\partial^2\Phi'_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1,q=1}\right) - k_{c.m.3}[M]\left(\frac{\partial^2\Phi_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right) + \\
&+ k_{a10}\left(\frac{\partial^2\Phi_{120}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} - k_{f10}\left(\frac{\partial^2\Phi_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu'_{10} + k_{a18}\left(\frac{\partial^2\Phi_{210}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} = \\
&= k_{p3}(\mu_{1111} + \mu_{1112}) - k_{a9}(\mu_{1102} - \mu_{1101})\mu_{10} + k_{f9}(\mu'_{11020} - \mu'_{11010}) - \\
&- k_{c.m.3}[M](\mu_{1102} - \mu_{1101}) + k_{a10}(\mu_{1202} - \mu_{1201})\mu_{10} - \\
&- k_{f10}(\mu_{1102} - \mu_{1101})\mu'_{10} + k_{a18}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\mu'_{12000}}{dt} &= \frac{d\left(\Phi'_{120}\Big|_{s=1,q=1}\right)}{dt} = k_{a7}\left(\Phi_{120}\Big|_{s=1}\right)\left(\Phi_1\Big|_{s=1}\right) - k_{f7}\left(\Phi'_{120}\Big|_{s=1,q=1}\right) - k_{a8}\left(\Phi'_{120}\Big|_{s=1,q=1}\right)\mu_{10} + \\
&+ k_{f8}\left(\Phi'_{110}\Big|_{s=1,q=1}\right)\mu'_{10} = k_{a7}\mu_{1200}\mu_{10} - k_{f7}\mu'_{12000} - k_{a8}\mu'_{12000}\mu_{10} + k_{f8}\mu'_{11000}\mu'_{10},
\end{aligned}$$

$$\frac{d\mu'_{12001}}{dt} = \frac{d\left(\frac{\partial\Phi'_{120}}{\partial q}\Big|_{s=1,q=1}\right)}{dt} = k_{a7}\left(\Phi_{120}\Big|_{s=1}\right)\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) - k_{f7}\left(\frac{\partial\Phi'_{120}}{\partial q}\Big|_{s=1,q=1}\right) -$$

$$-k_{a8} \left(\frac{\partial \Phi'_{120}}{\partial q} \Big|_{s=1, q=1} \right) \mu_{10} + k_{f8} \left(\frac{\partial \Phi'_{110}}{\partial q} \Big|_{s=1, q=1} \right) \mu'_{10} = k_{a7} \mu_{1200} \mu_{11} -$$

$$-k_{f7} \mu'_{12001} - k_{a8} \mu'_{12001} \mu_{10} + k_{f8} \mu'_{11001} \mu'_{10},$$

$$\frac{d(\mu'_{12002} - \mu'_{12001})}{dt} = \frac{d \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial q^2} \Big|_{s=1, q=1} \right)}{dt} = k_{a7} (\Phi_{120}|_{s=1}) \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1} \right) -$$

$$-k_{f7} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial q^2} \Big|_{s=1, q=1} \right) - k_{a8} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial q^2} \Big|_{s=1, q=1} \right) \mu_{10} + k_{f8} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial q^2} \Big|_{s=1, q=1} \right) \mu'_{10} =$$

$$= k_{a7} \mu_{1200} (\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f7} (\mu'_{12002} - \mu'_{12001}) -$$

$$-k_{a8} (\mu'_{12002} - \mu'_{12001}) \mu_{10} + k_{f8} (\mu'_{11002} - \mu'_{11001}) \mu'_{10},$$

$$\frac{d\mu'_{12010}}{dt} = \frac{d \left(\frac{\partial \Phi'_{120}}{\partial s} \Big|_{s=1, q=1} \right)}{dt} = k_{a7} \left(\frac{\partial \Phi_{120}}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) (\Phi_1|_{s=1}) - k_{f7} \left(\frac{\partial \Phi'_{120}}{\partial s} \Big|_{s=1, q=1} \right) -$$

$$-k_{a8} \left(\frac{\partial \Phi'_{120}}{\partial s} \Big|_{s=1, q=1} \right) \mu_{10} + k_{f8} \left(\frac{\partial \Phi'_{110}}{\partial s} \Big|_{s=1, q=1} \right) \mu'_{10} = k_{a7} \mu_{1201} \mu_{10} -$$

$$-k_{f7} \mu'_{12010} - k_{a8} \mu'_{12010} \mu_{10} + k_{f8} \mu'_{11010} \mu'_{10},$$

$$\frac{d\mu'_{12011}}{dt} = \frac{d \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial s \partial q} \Big|_{s=1, q=1} \right)}{dt} = k_{a7} \left(\frac{\partial \Phi_{120}}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1} \right) +$$

$$-k_{f7} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial s \partial q} \Big|_{s=1, q=1} \right) - k_{a8} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial s \partial q} \Big|_{s=1, q=1} \right) \mu_{10} + k_{f8} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial s \partial q} \Big|_{s=1, q=1} \right) \mu'_{10} =$$

$$= k_{a7} \mu_{1201} \mu_{11} - k_{f7} \mu'_{12011} - k_{a8} \mu'_{12011} \mu_{10} + k_{f8} \mu'_{11011} \mu'_{10},$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\mu'_{12020} - \mu'_{12010})}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial s^2} \Big|_{s=1, q=1}\right)}{dt} = k_{a7} \left(\frac{\partial^2 \Phi_{120}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) (\Phi_1|_{s=1}) - k_{f7} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial s^2} \Big|_{s=1, q=1}\right) - \\
&- k_{a8} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial s^2} \Big|_{s=1, q=1}\right) \mu_{10} + k_{f8} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial s^2} \Big|_{s=1, q=1}\right) \mu'_{10} = k_{a7} (\mu_{1202} - \mu_{1201}) \mu_{10} - \\
&- k_{f7} (\mu'_{12020} - \mu'_{12010}) - k_{a8} (\mu'_{12020} - \mu'_{12010}) \mu_{10} + k_{f8} (\mu'_{11020} - \mu'_{11010}) \mu'_{10}, \\
\frac{d\mu'_{11000}}{dt} &= \frac{d(\Phi_{110}|_{s=1})}{dt} = k_{a8} (\Phi'_{120}|_{s=1, q=1}) \mu_{10} - k_{f8} (\Phi'_{110}|_{s=1, q=1}) \mu'_{10} + \\
&+ k_{a9} (\Phi_{110}|_{s=1}) (\Phi_1|_{s=1}) - k_{f9} (\Phi'_{110}|_{s=1, q=1}) = k_{a8} \mu'_{12000} \mu_{10} - \\
&- k_{f8} \mu'_{11000} \mu'_{10} + k_{a9} \mu_{1100} \mu_{10} - k_{f9} \mu'_{11000}, \\
\frac{d\mu'_{11001}}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial \Phi'_{110}}{\partial q} \Big|_{s=1, q=1}\right)}{dt} = k_{a8} \left(\frac{\partial \Phi'_{120}}{\partial q} \Big|_{s=1, q=1}\right) \mu_{10} - k_{f8} \left(\frac{\partial \Phi'_{110}}{\partial q} \Big|_{s=1, q=1}\right) \mu'_{10} + \\
&+ k_{a9} (\Phi_{110}|_{s=1}) \left(\frac{\partial \Phi_1}{\partial s} \Big|_{s=1}\right) - k_{f9} \left(\frac{\partial \Phi'_{110}}{\partial q} \Big|_{s=1, q=1}\right) = \\
&= k_{a8} \mu'_{12001} \mu_{10} - k_{f8} \mu'_{11001} \mu'_{10} + k_{a9} \mu_{1100} \mu_{11} - k_{f9} \mu'_{11001}, \\
\frac{d(\mu'_{11002} - \mu'_{11001})}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial q^2} \Big|_{s=1, q=1}\right)}{dt} = k_{a8} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{120}}{\partial q^2} \Big|_{s=1, q=1}\right) \mu_{10} - k_{f8} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial q^2} \Big|_{s=1, q=1}\right) \mu'_{10} + \\
&+ k_{a9} (\Phi_{110}|_{s=1}) \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) - k_{f9} \left(\frac{\partial^2 \Phi'_{110}}{\partial q^2} \Big|_{s=1, q=1}\right) = k_{a8} (\mu'_{12002} - \mu'_{12001}) \mu_{10} - \\
&- k_{f8} (\mu'_{11002} - \mu'_{11001}) \mu'_{10} + k_{a9} \mu_{1100} (\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f9} (\mu'_{11002} - \mu'_{11001}),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu'_{11010}}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial\Phi_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a8}\left(\frac{\partial\Phi'_{120}}{\partial s}\Big|_{s=1,q=1}\right)\mu_{10} - k_{f8}\left(\frac{\partial\Phi'_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1,q=1}\right)\mu'_{10} + \\ &+ k_{a9}\left(\frac{\partial\Phi_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\left(\Phi_1\Big|_{s=1}\right) - k_{f9}\left(\frac{\partial\Phi'_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1,q=1}\right) = k_{a8}\mu'_{12010}\mu_{10} - \\ &- k_{f8}\mu'_{11010}\mu'_{10} + k_{a9}\mu_{1101}\mu_{10} - k_{f9}\mu'_{11010}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu'_{11011}}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2\Phi'_{110}}{\partial s\partial q}\Big|_{s=1,q=1}\right)}{dt} = k_{a8}\left(\frac{\partial^2\Phi'_{120}}{\partial s\partial q}\Big|_{s=1,q=1}\right)\mu_{10} - k_{f8}\left(\frac{\partial^2\Phi'_{110}}{\partial s\partial q}\Big|_{s=1,q=1}\right)\mu'_{10} + \\ &+ k_{a9}\left(\frac{\partial\Phi_{110}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) - k_{f9}\left(\frac{\partial^2\Phi'_{110}}{\partial s\partial q}\Big|_{s=1,q=1}\right) = k_{a8}\mu'_{12011}\mu_{10} - \\ &- k_{f8}\mu'_{11011}\mu'_{10} + k_{a9}\mu_{1101}\mu_{11} - k_{f9}\mu'_{11011}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu'_{11020} - \mu'_{11010})}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2\Phi'_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1,q=1}\right)}{dt} = k_{a8}\left(\frac{\partial^2\Phi'_{120}}{\partial s^2}\Big|_{s=1,q=1}\right)\mu_{10} - k_{f8}\left(\frac{\partial^2\Phi'_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1,q=1}\right)\mu'_{10} + \\ &+ k_{a9}\left(\frac{\partial^2\Phi_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1}\right)\left(\Phi_1\Big|_{s=1}\right) - k_{f9}\left(\frac{\partial^2\Phi'_{110}}{\partial s^2}\Big|_{s=1,q=1}\right) = k_{a8}(\mu'_{12020} - \mu'_{12010})\mu_{10} - \\ &- k_{f8}(\mu'_{11020} - \mu'_{11010})\mu'_{10} + k_{a9}(\mu_{1102} - \mu_{1101})\mu_{10} - k_{f9}(\mu'_{11020} - \mu'_{11010}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2200}}{dt} &= \frac{d(\Phi_{220}\Big|_{s=1})}{dt} = k_{a14}[Mc]\left(\Phi_1\Big|_{s=1}\right) - k_{a15}(\Phi_{220}\Big|_{s=1})\mu_{10} + k_{f15}(\Phi_{210}\Big|_{s=1})\mu'_{10} - \\ &- k_{a17}(\Phi_{220}\Big|_{s=1})\mu_{10} = k_{a14}[Mc]\mu_{10} - k_{a15}\mu_{2200}\mu_{10} + k_{f15}\mu_{2100}\mu'_{10} - k_{a17}\mu_{2200}\mu_{10}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2201}}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial\Phi_{220}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a14}[Mc]\left(\frac{\partial\Phi_1}{\partial s}\Big|_{s=1}\right) - k_{a15}\left(\frac{\partial\Phi_{220}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} + k_{f15}\left(\frac{\partial\Phi_{210}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu'_{10} - \\ &- k_{a17}\left(\frac{\partial\Phi_{220}}{\partial s}\Big|_{s=1}\right)\mu_{10} = k_{a14}[Mc]\mu_{11} - k_{a15}\mu_{2201}\mu_{10} + k_{f15}\mu_{2101}\mu'_{10} - k_{a17}\mu_{2201}\mu_{10}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d(\mu_{2202} - \mu_{2201})}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2 \Phi_{220}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a14}[Mc] \left(\frac{\partial^2 \Phi_1}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) - k_{a15} \left(\frac{\partial^2 \Phi_{220}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} + \\
&+ k_{f15} \left(\frac{\partial^2 \Phi_{210}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu'_{10} - k_{a17} \left(\frac{\partial^2 \Phi_{220}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} = k_{a14}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - \\
&- k_{a15}(\mu_{2202} - \mu_{2201})\mu_{10} + k_{f15}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu'_{10} - k_{a17}(\mu_{2202} - \mu_{2201})\mu_{10}, \\
\frac{d\mu_{2100}}{dt} &= \frac{d(\Phi_{220}|_{s=1})}{dt} = k_{a15}(\Phi_{220}|_{s=1})\mu_{10} - k_{f15}(\Phi_{210}|_{s=1})\mu'_{10} - k_{a16}(\Phi_{210}|_{s=1})\mu_{10} + \\
&+ k_{f16}(\Phi_{200}|_{s=1})\mu'_{10} - k_{a18}(\Phi_{210}|_{s=1})\mu_{10} = k_{a15}\mu_{2200}\mu_{10} - k_{f15}\mu_{2100}\mu'_{10} - \\
&- k_{a16}\mu_{2100}\mu_{10} + k_{f16}\mu_{2000}\mu'_{10} - k_{a18}\mu_{2100}\mu_{10}, \\
\frac{d\mu_{2101}}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial \Phi_{210}}{\partial s} \Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a15} \left(\frac{\partial \Phi_{220}}{\partial s} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} - k_{f15} \left(\frac{\partial \Phi_{210}}{\partial s} \Big|_{s=1}\right) \mu'_{10} - \\
&- k_{a16} \left(\frac{\partial \Phi_{210}}{\partial s} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} + k_{f16} \left(\frac{\partial \Phi_{200}}{\partial s} \Big|_{s=1}\right) \mu'_{10} - k_{a18} \left(\frac{\partial \Phi_{210}}{\partial s} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} = k_{a15}\mu_{2201}\mu_{10} - \\
&- k_{f15}\mu_{2101}\mu'_{10} - k_{a16}\mu_{2101}\mu_{10} + k_{f16}\mu_{2001}\mu'_{10} - k_{a18}\mu_{2101}\mu_{10}, \\
\frac{d(\mu_{2102} - \mu_{2101})}{dt} &= \frac{d\left(\frac{\partial^2 \Phi_{210}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a15} \left(\frac{\partial^2 \Phi_{220}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} - k_{f15} \left(\frac{\partial^2 \Phi_{210}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu'_{10} - \\
&- k_{a16} \left(\frac{\partial^2 \Phi_{210}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} + k_{f16} \left(\frac{\partial^2 \Phi_{200}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu'_{10} - k_{a18} \left(\frac{\partial^2 \Phi_{210}}{\partial s^2} \Big|_{s=1}\right) \mu_{10} = \\
&= k_{a15}(\mu_{2202} - \mu_{2201})\mu_{10} - k_{f15}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu'_{10} - k_{a16}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10} + \\
&+ k_{f16}(\mu_{2002} - \mu_{2001})\mu'_{10} - k_{a18}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10}, \\
\frac{d\mu_{2000}}{dt} &= \frac{d(\Phi_{200}|_{s=1})}{dt} = k_{a16}(\Phi_{210}|_{s=1})\mu_{10} - k_{f16}(\Phi_{200}|_{s=1})\mu'_{10} = \\
&= k_{a16}\mu_{2100}\mu_{10} - k_{f16}\mu_{2000}\mu'_{10},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{2001}}{dt} &= \frac{d\left(\left.\frac{\partial\Phi_{200}}{\partial s}\right|_{s=1}\right)}{dt} = k_{a16}\left(\left.\frac{\partial\Phi_{210}}{\partial s}\right|_{s=1}\right)\mu_{10} - k_{f16}\left(\left.\frac{\partial\Phi_{200}}{\partial s}\right|_{s=1}\right)\mu'_{10} = \\ &= k_{a16}\mu_{2101}\mu_{10} - k_{f16}\mu_{2001}\mu'_{10}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{2002} - \mu_{2001})}{dt} &= \frac{d\left(\left.\frac{\partial^2\Phi_{200}}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right)}{dt} + k_{a16}\left(\left.\frac{\partial^2\Phi_{210}}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right)\mu_{10} - k_{f16}\left(\left.\frac{\partial^2\Phi_{200}}{\partial s^2}\right|_{s=1}\right)\mu'_{10} = \\ &= k_{a16}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10} - k_{f16}(\mu_{2002} - \mu_{2001})\mu'_{10}. \end{aligned}$$

В итоге получены окончательные уравнения кинетической модели, записанной относительно моментов молекулярно-массового распределения высокомолекулярных компонентов реакционной системы:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d[I] - k_{c1}[I][Mc],$$

$$\frac{d[R(0)]}{dt} = 2fk_d[I] - k_{p1}[R(0)][M] + k_{c1}[I][Mc] + k_{f1}[Ad(0)] + k_{ph1}[Mc] + k_{ph2}[Mc],$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{10}}{dt} &= k_{p1}[R(0)][M] - (k_{rec} + k_{disp})\mu_{10}^2 - (k_{a1} + k_{a2})\mu_{10}[Mc] + k_{f2}[Mc']\mu'_{10} - \\ &- k_{a3}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} + k_{f3}\mu_{1210} - k_{a4}\mu_{10}\mu'_{2200} - k_{a5}\mu_{10}\mu_{1210} + k_{f5}\mu'_{10}\mu_{1110} - k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} - \\ &- k_{a7}\mu_{10}\mu_{1200} + k_{f7}\mu'_{12000} - k_{a8}\mu_{10}\mu'_{12000} + k_{f8}\mu'_{10}\mu'_{11000} - k_{a9}\mu_{10}\mu_{1100} + k_{f9}\mu'_{11000} - \\ &- k_{a10}\mu_{10}\mu_{1200} + k_{f10}\mu'_{10}\mu_{1100} - k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} + k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{10} - k_{a12}[Ad_{112}(0)]\mu_{10} - \\ &- k_{a13}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} - k_{a14}[Mc]\mu_{10} - k_{a15}\mu_{10}\mu_{2200} + k_{f15}\mu'_{10}\mu_{2100} - k_{a16}\mu_{10}\mu_{2100} + \\ &+ k_{f16}\mu'_{10}\mu_{2000} - k_{a17}\mu_{10}\mu_{2200} - k_{a18}\mu_{10}\mu_{2100} - k_{a20}[Ad_{120}(0)]\mu_{10}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{11}}{dt} &= k_{p1}[R(0)][M] + k_{p1}\mu_{10}[M] - k_{tr}\mu_{11}[M] + k_{tr}\mu_{10}[M] - (k_{rec} + k_{disp})\mu_{11}\mu_{10} - \\ &- (k_{a1} + k_{a2})\mu_{11}[Mc] + k_{f2}[Mc']\mu'_{11} - k_{a3}[Ad_{121}(0)]\mu_{11} + k_{f3}\mu_{1211} - \\ &- k_{a4}\mu_{11}\mu'_{2200} - k_{a5}\mu_{11}\mu_{1210} + k_{f5}\mu'_{11}\mu_{1110} - k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{11} - k_{a7}\mu_{11}\mu_{1200} + k_{f7}\mu'_{12001} - \\ &- k_{a8}\mu_{11}\mu'_{12000} + k_{f8}\mu'_{11}\mu'_{11000} - k_{a9}\mu_{11}\mu_{1100} + k_{f9}\mu'_{11001} - k_{a10}\mu_{11}\mu_{1200} + k_{f10}\mu'_{11}\mu_{1100} - \\ &- k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{11} + k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{11} - k_{a12}[Ad_{112}(0)]\mu_{11} - k_{a13}[Ad_{122}(0)]\mu_{11} - \end{aligned}$$

$$-k_{a14}[Mc]\mu_{11} - k_{a15}\mu_{11}\mu_{2200} + k_{f15}\mu'_{11}\mu_{2100} - k_{a16}\mu_{11}\mu_{2100} + k_{f16}\mu'_{11}\mu_{2000} -$$

$$-k_{a17}\mu_{11}\mu_{2200} - k_{a18}\mu_{11}\mu_{2100} - k_{a19}[Ad_{120}(0)]\mu_{11},$$

$$\frac{d(\mu_{12} - \mu_{11})}{dt} = 2k_{p1}\mu_{11}[M] - k_{tr}(\mu_{12} - \mu_{11})[M] - (k_{rec} + k_{disp})(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{10} -$$

$$-(k_{a1} + k_{a2})(\mu_{12} - \mu_{11})[Mc] + k_{f2}[Mc'](\mu'_{12} - \mu'_{11}) - k_{a3}[Ad_{121}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) +$$

$$+k_{f3}(\mu_{1212} - \mu_{1211}) - k_{a4}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu'_{2200} - k_{a5}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1210} + k_{f5}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{1110} -$$

$$-k_{a6}[Ad_{121}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{a7}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1200} + k_{f7}(\mu'_{12002} - \mu'_{12001}) -$$

$$-k_{a8}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu'_{12000} + k_{f8}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu'_{11000} - k_{a9}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1100} + k_{f9}(\mu'_{11002} - \mu'_{11001}) -$$

$$-k_{a10}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1200} + k_{f10}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{1100} - k_{a11}[Ad_{122}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) +$$

$$+k_{f11}[Ad_{112}(0)](\mu'_{12} - \mu'_{11}) - k_{a12}[Ad_{112}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{a13}[Ad_{122}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) -$$

$$-k_{a14}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{a15}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2200} + k_{f15}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2100} - k_{a16}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100} +$$

$$+k_{f16}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2000} - k_{a17}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2200} - k_{a18}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100} - k_{a19}[Ad_{120}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}),$$

$$\frac{d\mu_{20}}{dt} = k_{tr}[M]\mu_{10} + \frac{1}{2}k_{rec}\mu_{10}^2 + k_{disp}\mu_{10}^2 + k_{add1}[M]\mu'_{2200} +$$

$$+k_{a4}\mu_{10}\mu'_{2200} + k_{a17}\mu_{10}\mu_{2200} + k_{a18}\mu_{10}\mu_{2100},$$

$$\frac{d\mu_{21}}{dt} = k_{tr}[M]\mu_{11} + (k_{rec} + k_{disp})\mu_{10}\mu_{11} + k_{add1}[M]\mu'_{2201} +$$

$$+k_{a4}\mu_{10}\mu'_{2201} + k_{a17}\mu_{11}\mu_{2200} + k_{a18}\mu_{11}\mu_{2100},$$

$$\frac{d(\mu_{22} - \mu_{21})}{dt} = k_{tr}[M](\mu_{12} - \mu_{11}) + k_{rec}(\mu_{11}^2 + \mu_{10}(\mu_{12} - \mu_{11})) + k_{disp}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{10} +$$

$$+k_{add1}[M](\mu'_{2202} - \mu'_{2201}) + k_{a4}\mu_{10}(\mu'_{2202} - \mu'_{2201}) + k_{a17}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2200} + k_{a18}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100},$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -(k_{p1} + k_{tr})[M]\mu_{10} - k_{p1}[R(0)][M] - k_{add1}[M]\mu'_{2200} - k_{c.m.2}[M]\mu_{1200} -$$

$$-k_{c.m.3}[M]\mu_{1100} - k_{add2}[M][Ad_{121}(0)] - k_{c2}[Mc][M] + k_{fc2}[C] - k_{add3}[Ad_{120}(0)][M],$$

$$\frac{d[Mc]}{dt} = -k_{c1}[I][Mc] + k_{f1}[Ad_{220}(0)] - (k_{a1} + k_{a2})[Mc]\mu_{10} + k_{f2}[Mc']\mu'_{10} - k_{a14}[Mc]\mu_{10} -$$

$$-k_{c2}[Mc][M] + k_{fc2}[C] - k_{ph1}[Mc] - k_{ph2}[Mc],$$

$$\frac{d[Ad_{220}(0)]}{dt} = k_{c1}[I][Mc] - k_{f1}[Ad_{220}(0)],$$

$$\frac{d[Mc']}{dt} = k_{a2}[Mc]\mu_{10} - k_{f2}[Mc']\mu'_{10} + k_{ph1}[Mc],$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu'_{10}}{dt} = & k_{a2}[Mc]\mu_{10} - k_{f2}[Mc']\mu'_{10} + k_{a5}\mu_{10}\mu_{1210} - k_{f5}\mu'_{10}\mu_{1110} + k_{a8}\mu_{10}\mu'_{12000} - k_{f8}\mu'_{10}\mu'_{11000} + \\ & + k_{a10}\mu_{10}\mu_{1200} - k_{f10}\mu'_{10}\mu_{1100} + k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} - k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{10} + k_{a15}\mu_{10}\mu_{2200} - \\ & - k_{f15}\mu'_{10}\mu_{2100} + k_{a16}\mu_{10}\mu_{2100} - k_{f16}\mu'_{10}\mu_{2000}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu'_{11}}{dt} = & k_{a2}[Mc]\mu_{11} - k_{f2}[Mc']\mu'_{11} + k_{a5}\mu_{11}\mu_{1210} - k_{f5}\mu'_{11}\mu_{1110} + k_{a8}\mu_{11}\mu'_{12000} - \\ & - k_{f8}\mu'_{11}\mu'_{11000} + k_{a10}\mu_{11}\mu_{1200} - k_{f10}\mu'_{11}\mu_{1100} + k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{11} - k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{11} + \\ & + k_{a15}\mu_{11}\mu_{2200} - k_{f15}\mu'_{11}\mu_{2100} + k_{a16}\mu_{11}\mu_{2100} - k_{f16}\mu'_{11}\mu_{2000}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu'_{12} - \mu'_{11})}{dt} = & k_{a2}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f2}[Mc'](\mu'_{12} - \mu'_{11}) + k_{a5}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1210} - \\ & - k_{f5}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{1110} + k_{a8}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu'_{12000} - k_{f8}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu'_{11000} + k_{a10}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{1200} - \\ & - k_{f10}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{1100} + k_{a11}[Ad_{122}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f11}[Ad_{112}(0)](\mu'_{12} - \mu'_{11}) + \\ & + k_{a15}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2200} - k_{f15}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2100} + k_{a16}(\mu_{12} - \mu_{11})\mu_{2100} - k_{f16}(\mu'_{12} - \mu'_{11})\mu_{2000}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu'_{2200}}{dt} = k_{a1}[Mc]\mu_{10} - k_{add1}[M]\mu'_{2200} - k_{a4}\mu'_{2200}\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu'_{2201}}{dt} = k_{a1}[Mc]\mu_{11} - k_{add1}[M]\mu'_{2201} - k_{a4}\mu'_{2201}\mu_{10},$$

$$\frac{d(\mu'_{2202} - \mu'_{2201})}{dt} = k_{a1}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{add1}[M](\mu'_{2202} - \mu'_{2201}) - k_{a4}(\mu'_{2202} - \mu'_{2201})\mu_{10},$$

$$\frac{d[Ad_{120}(0)]}{dt} = k_{ph2}[Mc] - k_{add3}[Ad_{120}(0)][M] - k_{a19}[Ad_{120}(0)]\mu_{10},$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Ad_{121}(0)]}{dt} = & k_{add1}[M]\mu'_{2200} - k_{a3}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} + k_{f3}\mu_{1210} - k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} - \\ & - k_{add2}[Ad_{121}(0)][M] + k_{add3}[Ad_{120}(0)][M], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_{1210}}{dt} = & k_{a3}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} - k_{f3}\mu_{1210} + k_{c.m.2}[M]\mu_{1200} - k_{p2}\mu_{1210} - k_{a5}\mu_{1210}\mu_{10} + \\ & + k_{f5}\mu_{1110}\mu'_{10} + k_{a13}[Ad_{122}(0)]\mu_{10}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu_{1211}}{dt} = k_{a3}[Ad_{121}(0)]\mu_{11} - k_{f3}\mu_{1211} + k_{c.m.2}[M]\mu_{1201} -$$

$$-k_{p2}\mu_{1211} - k_{a5}\mu_{1211}\mu_{10} + k_{f5}\mu_{1111}\mu'_{10} + k_{a13}[Ad_{122}(0)](\mu_{10} + \mu_{11}),$$

$$\frac{d(\mu_{1212} - \mu_{1211})}{dt} = k_{a3}[Ad_{121}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f3}(\mu_{1212} - \mu_{1211}) + k_{c.m.2}[M](\mu_{1202} - \mu_{1201}) -$$

$$-k_{p2}(\mu_{1212} - \mu_{1211}) - k_{a5}(\mu_{1212} - \mu_{1211})\mu_{10} + k_{f5}(\mu_{1112} - \mu_{1111})\mu'_{10} + k_{a13}[Ad_{122}(0)](\mu_{11} + \mu_{12}),$$

$$\frac{d\mu_{1200}}{dt} = k_{a4}\mu'_{2200}\mu_{10} - k_{c.m.2}[M]\mu_{1200} + k_{p2}\mu_{1210} + k_{a6}[Ad_{121}(0)]\mu_{10} -$$

$$-k_{a7}\mu_{1200}\mu_{10} + k_{f7}\mu'_{12000} - k_{a10}\mu_{1200}\mu_{10} + k_{f10}\mu_{1100}\mu'_{10} + k_{a17}\mu_{2200}\mu_{10} + k_{a19}[Ad_{120}(0)]\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu_{1201}}{dt} = k_{a4}\mu'_{2200}\mu_{11} - k_{c.m.2}[M]\mu_{1201} + k_{p2}(\mu_{1210} + \mu_{1211}) + k_{a6}[Ad_{121}(0)](\mu_{10} + \mu_{11}) -$$

$$-k_{a7}\mu_{1201}\mu_{10} + k_{f7}\mu'_{12010} - k_{a10}\mu_{1201}\mu_{10} +$$

$$+k_{f10}\mu_{1101}\mu'_{10} + k_{a17}\mu_{2201}\mu_{10} + k_{a19}[Ad_{120}(0)]\mu_{11},$$

$$\frac{d(\mu_{1202} - \mu_{1201})}{dt} = k_{a4}\mu'_{2200}(\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{c.m.2}[M](\mu_{1202} - \mu_{1201}) + k_{p2}(\mu_{1211} + \mu_{1212}) +$$

$$+k_{a6}[Ad_{121}(0)](\mu_{11} + \mu_{12}) - k_{a7}(\mu_{1202} - \mu_{1201})\mu_{10} + k_{f7}(\mu'_{12020} - \mu'_{12010}) - k_{a10}(\mu_{1202} - \mu_{1201})\mu_{10} +$$

$$+k_{f10}(\mu_{1102} - \mu_{1101})\mu'_{10} + k_{a17}(\mu_{2202} - \mu_{2201})\mu_{10} + k_{a19}[Ad_{120}(0)](\mu_{12} - \mu_{11}),$$

$$\frac{d\mu_{1110}}{dt} = k_{a5}\mu_{1210}\mu_{10} - k_{f5}\mu_{1110}\mu'_{10} - k_{p3}\mu_{1110} + k_{c.m.3}[M]\mu_{1100} + k_{a12}[Ad_{112}(0)]\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu_{1111}}{dt} = k_{a5}\mu_{1211}\mu_{10} - k_{f5}\mu_{1111}\mu'_{10} - k_{p3}\mu_{1111} + k_{c.m.3}[M]\mu_{1101} + k_{a12}[Ad_{112}(0)](\mu_{10} + \mu_{11}),$$

$$\frac{d(\mu_{1112} - \mu_{1111})}{dt} = k_{a5}(\mu_{1212} - \mu_{1211})\mu_{10} - k_{f5}(\mu_{1112} - \mu_{1111})\mu'_{10} - k_{p3}(\mu_{1112} - \mu_{1111}) +$$

$$+k_{c.m.3}[M](\mu_{1102} - \mu_{1101}) + k_{a12}[Ad_{112}(0)](\mu_{11} + \mu_{12}),$$

$$\frac{d\mu_{1100}}{dt} = k_{p3}\mu_{1110} - k_{a9}\mu_{1100}\mu_{10} + k_{f9}\mu'_{11000} - k_{c.m.3}[M]\mu_{1100} + k_{a10}\mu_{1200}\mu_{10} -$$

$$-k_{f10}\mu_{1100}\mu'_{10} + k_{a18}\mu_{2100}\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu_{1101}}{dt} = k_{p3}(\mu_{1110} + \mu_{1111}) - k_{a9}\mu_{1101}\mu_{10} + k_{f9}\mu'_{11010} - k_{c.m.3}[M]\mu_{1101} +$$

$$+k_{a10}\mu_{1201}\mu_{10} - k_{f10}\mu_{1101}\mu'_{10} + k_{a18}\mu_{2101}\mu_{10},$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu_{1102} - \mu_{1101})}{dt} &= k_{p3}(\mu_{1111} + \mu_{1112}) - k_{a9}(\mu_{1102} - \mu_{1101})\mu_{10} + k_{f9}(\mu'_{11020} - \mu'_{11010}) - \\ &- k_{c.m.3}[M](\mu_{1102} - \mu_{1101}) + k_{a10}(\mu_{1202} - \mu_{1201})\mu_{10} - \\ &- k_{f10}(\mu_{1102} - \mu_{1101})\mu'_{10} + k_{a18}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu'_{12000}}{dt} = k_{a7}\mu_{1200}\mu_{10} - k_{f7}\mu'_{12000} - k_{a8}\mu'_{12000}\mu_{10} + k_{f8}\mu'_{11000}\mu'_{10},$$

$$\frac{d\mu'_{12001}}{dt} = k_{a7}\mu_{1200}\mu_{11} - k_{f7}\mu'_{12001} - k_{a8}\mu'_{12001}\mu_{10} + k_{f8}\mu'_{11001}\mu'_{10},$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu'_{12002} - \mu'_{12001})}{dt} &= k_{a7}\mu_{1200}(\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f7}(\mu'_{12002} - \mu'_{12001}) - \\ &- k_{a8}(\mu'_{12002} - \mu'_{12001})\mu_{10} + k_{f8}(\mu'_{11002} - \mu'_{11001})\mu'_{10}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu'_{12010}}{dt} = k_{a7}\mu_{1201}\mu_{10} - k_{f7}\mu'_{12010} - k_{a8}\mu'_{12010}\mu_{10} + k_{f8}\mu'_{11010}\mu'_{10},$$

$$\frac{d\mu'_{12011}}{dt} = k_{a7}\mu_{1201}\mu_{11} - k_{f7}\mu'_{12011} - k_{a8}\mu'_{12011}\mu_{10} + k_{f8}\mu'_{11011}\mu'_{10},$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu'_{12020} - \mu'_{12010})}{dt} &= k_{a7}(\mu_{1202} - \mu_{1201})\mu_{10} - \\ &- k_{f7}(\mu'_{12020} - \mu'_{12010}) - k_{a8}(\mu'_{12020} - \mu'_{12010})\mu_{10} + k_{f8}(\mu'_{11020} - \mu'_{11010})\mu'_{10}, \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu'_{11000}}{dt} = k_{a8}\mu'_{12000}\mu_{10} - k_{f8}\mu'_{11000}\mu'_{10} + k_{a9}\mu_{1100}\mu_{10} - k_{f9}\mu'_{11000},$$

$$\frac{d\mu'_{11001}}{dt} = k_{a8}\mu'_{12001}\mu_{10} - k_{f8}\mu'_{11001}\mu'_{10} + k_{a9}\mu_{1100}\mu_{11} - k_{f9}\mu'_{11001},$$

$$\begin{aligned} \frac{d(\mu'_{11002} - \mu'_{11001})}{dt} &= k_{a8}(\mu'_{12002} - \mu'_{12001})\mu_{10} - k_{f8}(\mu'_{11002} - \mu'_{11001})\mu'_{10} + \\ &+ k_{a9}\mu_{1100}(\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{f9}(\mu'_{11002} - \mu'_{11001}), \end{aligned}$$

$$\frac{d\mu'_{11010}}{dt} = k_{a8}\mu'_{12010}\mu_{10} - k_{f8}\mu'_{11010}\mu'_{10} + k_{a9}\mu_{1101}\mu_{10} - k_{f9}\mu'_{11010},$$

$$\frac{d\mu'_{11011}}{dt} = k_{a8}\mu'_{12011}\mu_{10} - k_{f8}\mu'_{11011}\mu'_{10} + k_{a9}\mu_{1101}\mu_{11} - k_{f9}\mu'_{11011},$$

$$\frac{d(\mu'_{11020} - \mu'_{11010})}{dt} = k_{a8}(\mu'_{12020} - \mu'_{12010})\mu_{10} - k_{f8}(\mu'_{11020} - \mu'_{11010})\mu'_{10} +$$

$$+k_{a9}(\mu_{1102} - \mu_{1101})\mu_{10} - k_{f9}(\mu'_{11020} - \mu'_{11010}),$$

$$\frac{d[Ad_{122}(0)]}{dt} = k_{add2}[Ad_{121}(0)][M] - k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} + k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{10} - k_{a13}[Ad_{122}(0)]\mu_{10},$$

$$\frac{d[Ad_{112}(0)]}{dt} = k_{a11}[Ad_{122}(0)]\mu_{10} - k_{f11}[Ad_{112}(0)]\mu'_{10} - k_{a12}[Ad_{112}(0)]\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu_{2200}}{dt} = k_{a14}[Mc]\mu_{10} - k_{a15}\mu_{2200}\mu_{10} + k_{f15}\mu_{2100}\mu'_{10} - k_{a17}\mu_{2200}\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu_{2201}}{dt} = k_{a14}[Mc]\mu_{11} - k_{a15}\mu_{2201}\mu_{10} + k_{f15}\mu_{2101}\mu'_{10} - k_{a17}\mu_{2201}\mu_{10},$$

$$\frac{d(\mu_{2202} - \mu_{2201})}{dt} = k_{a14}[Mc](\mu_{12} - \mu_{11}) - k_{a15}(\mu_{2202} - \mu_{2201})\mu_{10} +$$

$$+k_{f15}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu'_{10} - k_{a17}(\mu_{2202} - \mu_{2201})\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu_{2100}}{dt} = k_{a15}\mu_{2200}\mu_{10} - k_{f15}\mu_{2100}\mu'_{10} - k_{a16}\mu_{2100}\mu_{10} + k_{f16}\mu_{2000}\mu'_{10} - k_{a18}\mu_{2100}\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu_{2101}}{dt} = k_{a15}\mu_{2201}\mu_{10} - k_{f15}\mu_{2101}\mu'_{10} - k_{a16}\mu_{2101}\mu_{10} + k_{f16}\mu_{2001}\mu'_{10} - k_{a18}\mu_{2101}\mu_{10},$$

$$\frac{d(\mu_{2102} - \mu_{2101})}{dt} = k_{a15}(\mu_{2202} - \mu_{2201})\mu_{10} - k_{f15}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu'_{10} -$$

$$-k_{a16}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10} + k_{f16}(\mu_{2002} - \mu_{2001})\mu'_{10} - k_{a18}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10},$$

$$\frac{d\mu_{2000}}{dt} = k_{a16}\mu_{2100}\mu_{10} - k_{f16}\mu_{2000}\mu'_{10},$$

$$\frac{d\mu_{2001}}{dt} = k_{a16}\mu_{2101}\mu_{10} - k_{f16}\mu_{2001}\mu'_{10},$$

$$\frac{d(\mu_{2002} - \mu_{2001})}{dt} = k_{a16}(\mu_{2102} - \mu_{2101})\mu_{10} - k_{f16}(\mu_{2002} - \mu_{2001})\mu'_{10},$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{c2}[Mc][M] - k_{fc2}[C].$$

Данные уравнения дополнены уравнениями, необходимыми для расчета доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата S:

$$S = \sum_i \left(\left(\frac{[syn_i]}{[syn_i] + [iso_i]} \right)^2 q_i \right), \quad q_i = \frac{[M_i]}{[M]_0 - [M]}.$$

Вот эти уравнения:

$$\frac{d[syn_2]}{dt} = k_{p2s} \mu_{1210},$$

$$\frac{d[iso_2]}{dt} = k_{p2i} \mu_{1210},$$

$$\frac{d[syn_3]}{dt} = k_{p3s} \mu_{1110},$$

$$\frac{d[iso_3]}{dt} = k_{p3i} \mu_{1110},$$

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{p1} \mu_{10} [M],$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_{p2} \mu_{1210},$$

$$\frac{d[M_3]}{dt} = k_{p3} \mu_{1110},$$

где $[M_j]$ – концентрация метилметакрилата, заполимеризовавшегося на активных центрах определенного типа, определяемого индексом j ($j = 1$ – радикальные активные центры, $j = 2$ – координационные активные центры 1-го типа, $j = 3$ – координационные активные центры 2-го типа); $[syn]$ – концентрация диад звеньев с *транс*-расположением карбонильных групп (эти диады приводят к формированию синдиотактических триад); $[iso]$ – концентрация диад звеньев с *цис*-расположением карбонильных групп; (эти диады приводят к формированию изотактических триад).

При расчетах по кинетической модели использована следующая модель константы скорости обрыва цепи из работы [83]:

$$k_{rec} = \frac{k_{rec0}}{k_{rec0} + k_{disp0}} F(k_{rec0} + k_{disp0}),$$

$$k_{disp} = \frac{k_{disp0}}{k_{rec0} + k_{disp0}} F(k_{rec0} + k_{disp0}),$$

где

$$F(\alpha) = \left(\frac{1}{\frac{1}{\alpha - k_{rd}} + \frac{1}{g_2} \left(M_w^{g_3} e^{g_1 X_{V_f}} - M_{w_0}^{g_3} \right)} + k_{rd} \right),$$

$$X_{V_f} = \frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f_0}},$$

$$g_1 = 1.676, \quad g_2 = 5.101 \cdot 10^9 e^{\frac{3211}{T}}, \quad g_3 = 1, \quad k_{rd} = k_{p1}[M],$$

$$V_f = V_{f.m.} \frac{\frac{1-U}{\rho_m} + \frac{U}{\rho_p}}{\frac{1-U}{\rho_m} + \frac{U}{\rho_p}} + V_{f.p.} \frac{\frac{U}{\rho_p}}{\frac{1-U}{\rho_m} + \frac{U}{\rho_p}},$$

$$V_{f.m.} = 0.025 + 0.001(T - 167), \quad V_{f.p.} = 0.025 + 0.00048(T - 378),$$

$$\rho_m = 968 - 1.15(T - 273.15), \text{ кг/м}^3, \quad \rho_p = 1212 - 0.845(T - 273.15), \text{ кг/м}^3.$$

Здесь k_{rd} – константа скорости реакционной диффузии, вызванной движением активного конца радикально растущей цепи из-за реакции роста цепи; $V_{f.m.}$, $V_{f.p.}$ – доли свободного объема метилметакрилата и полиметилметакрилата соответственно; ρ_m и ρ_p – плотности метилметакрилата и полиметилметакрилата соответственно. Эта модель описывает влияние диффузионных ограничений на константы скоростей обрыва цепи.

В основе модели лежит представление о взаимодействии радикально растущих цепей как о процессе, включающем в себя три следующие стадии.

1. Сближение центров тяжести радикально растущих цепей (трансляционная диффузия). На этой стадии радикально растущие цепи сближаются друг с другом. Скорость стадии зависит от вязкости реакционной системы (которая, в свою очередь, определяется конверсией метилметакрилата) и среднемассовой молекулярной массы радикально растущих цепей.

2. Процесс ориентации активных концов радикально растущих цепей (сегментальная диффузия). На этой стадии после сближения радикально растущие цепи должны правильно ориентироваться для эффективного столкновения их активных концов, что зависит от гибкости радикально растущих цепей.

3. Протекание химической реакции между радикально растущими цепями.

Фактически эта модель заменяет константы скоростей реакций обрыва цепи k_{rec0} и k_{disp0} на кажущиеся константы скоростей k_{rec} and k_{disp} . Замена происходит по следующей формуле [343]:

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{chem}} + \frac{1}{k_{diff}},$$

где k_{app} – кажущаяся константа скорости, k_{chem} – истинная константа скорости, k_{diff} – диффузионная константа скорости.

Поэтому все константы скоростей реакций с участием двух высокомолекулярных компонентов реакционной системы записаны по модели из работы [83]:

$$\begin{aligned} k_{a4} &= F(k_{a40}), \quad k_{a5} = F(k_{a50}), \quad k_{f5} = F(k_{f50}), \quad k_{a7} = F(k_{a70}), \\ k_{a8} &= F(k_{a80}), \quad k_{f8} = F(k_{f80}), \quad k_{a9} = F(k_{a90}), \quad k_{a10} = F(k_{a100}), \quad k_{f10} = F(k_{f100}), \\ k_{a15} &= F(k_{a150}), \quad k_{f15} = F(k_{f150}), \quad k_{a16} = F(k_{a160}), \quad k_{f16} = F(k_{f160}), \quad k_{a17} = F(k_{a170}), \\ k_{a18} &= F(k_{a180}), \end{aligned}$$

Так как значения констант скоростей, обусловленных наличием в реакционной системе цирконоцендихлорида, заранее неизвестны, k_{rd} принималось равным 0. В противном случае при $k_0 < k_{rd}$, значения констант скоростей, вычисленные по функции F , получались бы отрицательными.

Влияние эффекта клетки на эффективность инициирования также учитывалось по формуле из модели, представленной в работе [83]:

$$f = \frac{2f_0}{1 + e^{g_4 \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{f0}} \right)}},$$

где $f_0 = 1$, $g_4 = 3.792e^{-746/T}$.

Влияние гелевого эффекта на константу скорости радикального роста цепи k_{p1} , выражающееся в уменьшении значения этой константы скорости при стекловании реакционной системы, не учитывалось.

Построенная кинетическая модель позволяет рассчитывать конверсию метилметакрилата U , среднечисленную M_n и среднемассовую M_w молекулярные массы полиметилметакрилата и долю синдиотактических триад в его составе S :

$$U = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0},$$

$$M_n = m \frac{\sum_i (\mu_{i1} + \mu_{i10} + \mu_{i01})}{\sum_i (\mu_{i0} + \mu_{i00})}, \quad M_w = m \frac{\sum_i (\mu_{i2} + \mu_{i20} + 2\mu_{i11} + \mu_{i02})}{\sum_i (\mu_{i1} + \mu_{i10} + \mu_{i01})},$$

$$S = \sum_j \left(\left(\frac{[syn_j]}{[syn_j] + [iso_j]} \right)^2 q_j \right), \quad q_j = \frac{[M_j]}{[M]_0 - [M]},$$

где m – молекулярная масса метилметакрилата.

Здесь μ_{xy} и μ_{xyz} – моменты молекулярно-массового распределения высокомолекулярных компонентов реакционной системы, записанные в общем виде:

$$\mu_{ix} = \sum_{n=1}^{\infty} n^x [c_i(n)], \quad \mu_{ixy} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=1}^{\infty} n^x z^y [c_i(n, z)],$$

где c – компонент реакционной системы; i – порядковый номер высокомолекулярного компонента реакционной системы; x и y – порядок статистического момента; n и z – степени полимеризации полимерных цепей, (n и z одновременно используются, когда в составе высокомолекулярного компонента присутствует две отдельно скоординированные к атому циркония полимерные цепи).

Сравнение результатов расчета по данной кинетической модели с аналогичными экспериментальными кривыми представлено на рис. 35-38. Поскольку параметры температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций, обусловленных наличием в реакционной системе

цирконоцендихлорида, на этом этапе построения кинетической модели неизвестны, расчеты проводились при нулевых значениях констант скоростей этих реакций. То есть фактически моделировался процесс свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата. Значения параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата (2.1) – (2.6) взяты из работ [47, 334-338]. Сравнение расчетных кривых проведено с экспериментальными временными зависимостями конверсии метилметакрилата в процессе его свободнорадикальной полимеризации (инициатор: пероксид бензоила или азобисизобутиронитрил) и конверсионными зависимостями среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата при его синтезе в процессе свободнорадикальной полимеризации (инициатор: азобисизобутиронитрил).

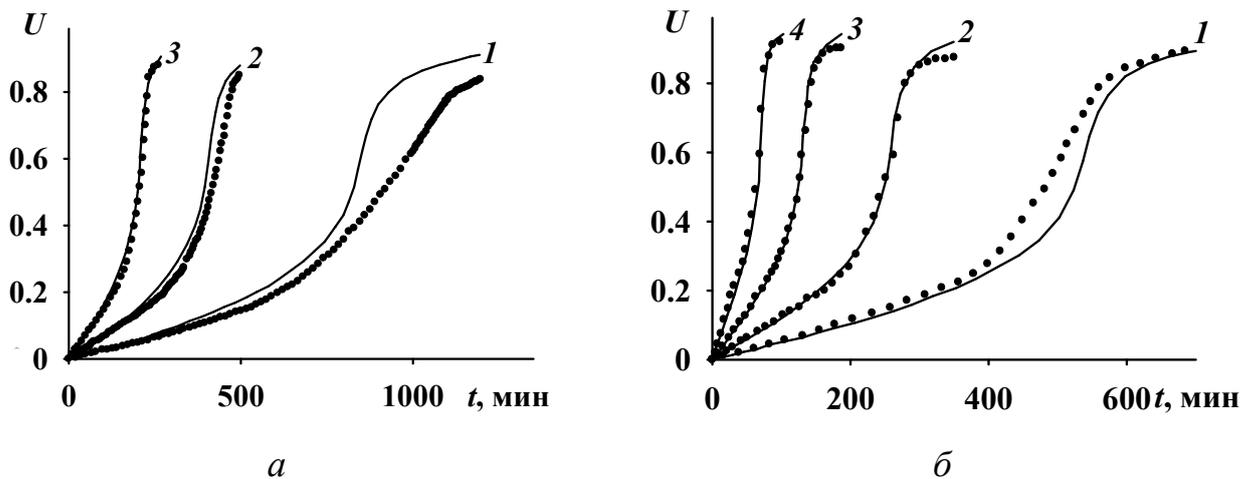


Рис. 35. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата с участием азобисизобутиронитрила; $[I]_0 = 1$ (а), 3 (б) ммоль/л; $T = 323$ (1), 333 (2), 343 (3), 353 (4) К; точки – эксперимент (экспериментальные данные предоставлены лабораторией полимерной химии Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН), линии – расчет по модели

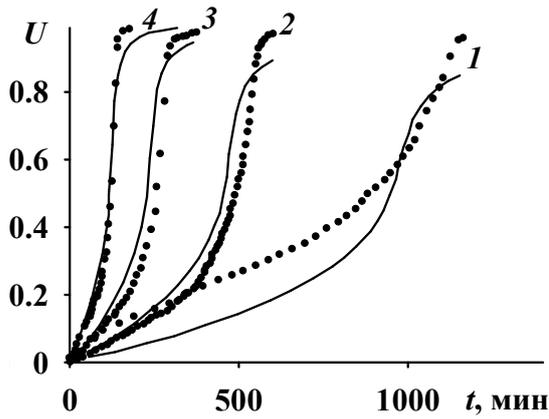


Рис. 36. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата с участием пероксида бензоила; $[I]_0 = 1$ ммоль/л; $T = 323$ (1), 333 (2), 343 (3), 353 (4) К; точки – эксперимент [322], линии – расчет по модели

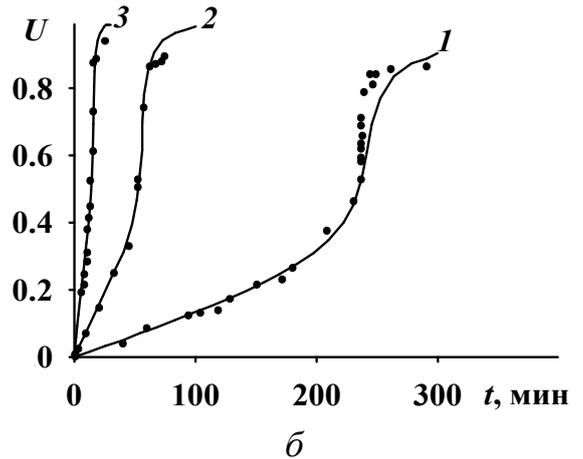
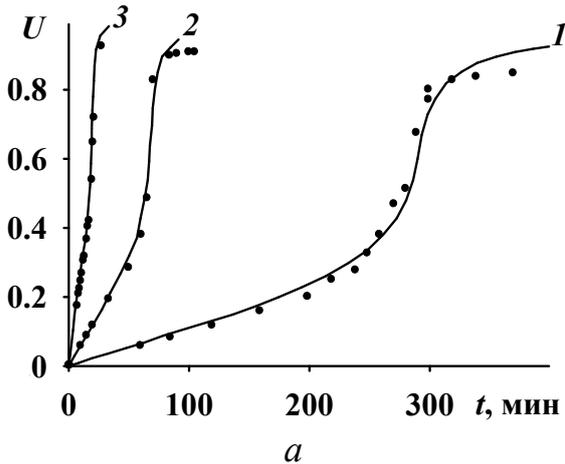


Рис. 37. Кинетические кривые свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата инициируемой азобисизобутиронитрилом; $[I]_0 = 0.0155$ (а), 0.0258 (б) моль/л; $T = 323$ (1), 343 (2), 363 (3) К; точки – эксперимент [84], линии – расчет по модели

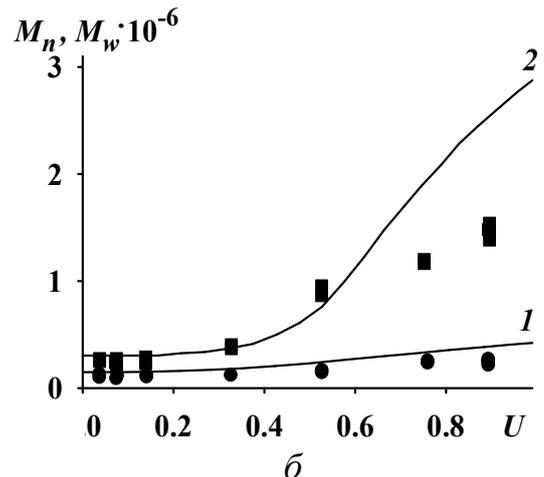
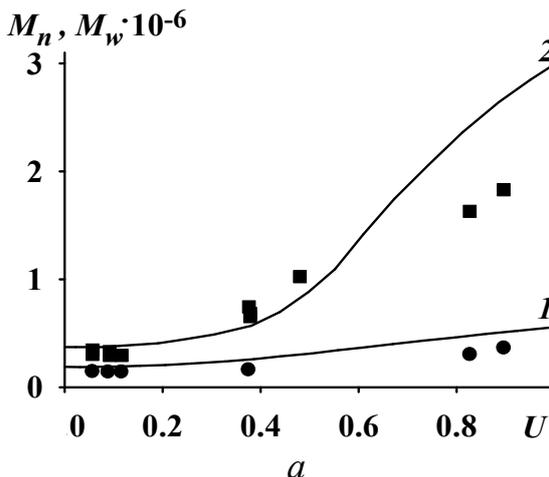


Рис. 38. Зависимости среднечисленной (1, ●) и среднемассовой (2, ■) молекулярных масс полиметилметакрилата, который получен свободнорадикальной полимеризацией метилметакрилата, инициируемой азобисизобутиронитрилом, от конверсии метилметакрилата; $[I]_0 = 0.0155$ (а), 0.0258 (б) моль/л; $T = 343$ К; точки – эксперимент [84], линии – расчет по модели

2.2. Решение обратной кинетической задачи

Для нахождения параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций решена обратная кинетическая задача. Решение обратной кинетической задачи заключалось в определении такого набора параметров температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций, при которых расхождение между рассчитанными по кинетической модели и экспериментальными данными было бы минимально и погрешность расчета по кинетической модели не превышала бы погрешности эксперимента. Для решения обратной кинетической задачи использовались следующие экспериментальные данные.

1. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (инициатор – пероксид бензоила) при температурах $T = 313, 323, 333, 343, 353$ К, начальной концентрации пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л и начальной концентрации цирконоцендихлорида $[M_c]_0 = 1$ ммоль/л [322].

2. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (инициатор – азобисизобутиронитрил) при температурах $T = 313, 323, 333, 343$ К, начальной концентрации азобисизобутиронитрила $[I]_0 = 1, 3$ ммоль/л и начальной концентрации цирконоцендихлорида $[M_c]_0 = 1, 3$ ммоль/л [322].

3. Временная зависимость конверсии метилметакрилата U в процессе полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора, полученного радикальной полимеризацией метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (инициатор – пероксид бензоила), при температуре $T = 293$ К. Начальный состав реакционной системы при полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора: макроинициатор – 3% масс., метилметакрилат – 97% масс. Макроинициатор синтезировали при $T = 333$ К, $[I]_0 = [M_c]_0 = 1$ ммоль/л и отбирали при конверсии метилметакрилата $U = 0.6$ [344].

4. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U в процессе фотоинициированной полимеризации метилметакрилата с участием или в отсутствие цирконоцендихлорида (спектр длин волн облучения – 365-400 нм) при температуре $T = 333$ К, начальной концентрации цирконоцендихлорида $[Mc]_0 = 2$ ммоль/л [323].

5. Конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (инициатор – пероксид бензоила) при температуре $T = 333, 343$ К, $[I]_0 = [Mc]_0 = 1$ ммоль/л [322].

6. Значения доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата, полученного в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (инициатор – пероксид бензоила) при температурах $T = 278, 303, 333$ К, начальной концентрации пероксида бензоила $[I]_0 = 1$ ммоль/л и начальной концентрации цирконоцендихлорида $[Mc]_0 = 0.2, 0.5, 1$ ммоль/л [323].

Эти экспериментальные данные предоставлены лабораторией полимерной химии Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН. Экспериментальные данные получены по следующей методике.

Метилметакрилат дважды перегоняли в вакууме. Чистоту мономера контролировали методом ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Пероксид бензоила и азобисизобутиронитрил дважды перекристаллизовывали из метанола и высушивали при 293 К в вакууме до постоянного веса. Цирконоцендихлорид фирмы Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Полимеризацию метилметакрилата проводили следующим образом. Реакционную систему (метилметакрилат + иницирующая система⁸) заливали в дилатометр. Использовали дилатометры из молибденового стекла объемом 5-7 см³ для исследования кинетики на низких конверсиях (затворная жидкость –

⁸ Под иницирующей системой здесь и далее понимается система, состоящая из инициатора радикальной полимеризации и цирконоцендихлорида. В работе используются следующие условные обозначения: ПБ + ЦЦ – иницирующая система, состоящая из пероксида бензоила и цирконоцендихлорида; ГПЭБ + ЦЦ – иницирующая система, состоящая из гидропероксида этилбензола и цирконоцендихлорида; ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ – иницирующая система, состоящая из аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия и цирконоцендихлорида; АИБН + ЦЦ – иницирующая система, состоящая из азобисизобутиронитрила и цирконоцендихлорида.

метилметакрилат) и 2 см^3 на глубоких конверсиях (затворная жидкость – перегнанный в вакууме глицерин). Реакционную систему в дилатометре вакуумировали до остаточного давления менее 1.33 Па. После этого дилатометр заполняли глицерином. Полимеризацию проводили в термостате, температуру в котором поддерживали с точностью $\pm 0.05 \text{ К}$. Конверсию рассчитывали по изменению объема реакционной системы.

Фотополимеризация инициировалась при помощи ртутной лампы ПРК-2. Лампа ПРК-2 имела диапазон волн $\lambda = 240\text{-}400 \text{ нм}$ и работала в стабилизированном режиме. Диапазон длин волн фотооблучения реакционной системы снижался за счет фильтрации света лампы стенкой термостата и реакционного сосуда из молибденового стекла (длины волн пропускаемого света $\lambda \geq 365 \text{ нм}$).

Полиметилметакрилатный макроинициатор синтезирован следующим образом. Сначала отдельно готовили растворы цирконоцендихлорида в метилметакрилате ($[Mc]_0 = 2 \text{ моль/л}$) и пероксида бензоила в метилметакрилате ($[I]_0 = 2 \text{ моль/л}$). Затем аликвоты этих растворов заливали в ампулу (после смешения растворов концентрации пероксида бензоила и цирконоцендихлорида становились равными $[I]_0 = [Mc]_0 = 1 \text{ моль/л}$). Ампулу дегазировали до удаления остатков воздуха. Макроинициатор синтезировали при температуре 333 К. Полиметилметакрилатный макроинициатор, выделявшийся в процессе синтеза в виде отдельной фазы, отделялся от реакционной системы и очищался путем четырехкратного переосаждения в этаноле, а затем высушивался при температуре 293 К в вакууме до достижения постоянной массы. Для полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора, макроинициатор растворяли в метилметакрилате и получали реакционную систему следующего состава: макроинициатор – 3% масс., метилметакрилат – 97% масс.

Получившийся в результате полимеризации полиметилметакрилат (вне зависимости от начального состава реакционной системы) растворяли в ацетоне и осаждали в присутствии 10-15-кратного избытка этанола. Затем из полиметилметакрилата удаляли остатки инициатора и цирконоцендихлорида путем 3-кратного переосаждения в ацетоне и хлороформе. После этого

полиметилметакрилат высушивали при температуре 313 К в вакууме до достижения постоянной массы.

Среднечисленную M_n и среднемассовую M_w молекулярные массы полиметилметакрилата определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Waters GPC 2000 при 30°C с хлороформом в качестве элюента (скорость потока: 0.5 мл/мин). Систему из трех колонок (НТ-3, НТ-4 и НТ-6), набитых стирогелем, калибровали по полистирольным стандартам с узким молекулярно-массовым распределением (коэффициент полидисперсности $PD \leq 1.2$) на основе универсальной зависимости Бенуа [336] и уравнения, связывающего молекулярную массу полимера с его характеристической вязкостью. Характеристическую вязкость растворов полиметилметакрилата в бензоле $[\eta]$ (100 мл/г) измеряли при 298К в модифицированном вискозиметре Уббелодде [346]. Для этого полиметилметакрилат выделяли при низкой конверсии метилметакрилата (менее 5%), дважды переосаждали из ацетона в метанол и высушивали в вакууме при 313 К до постоянного веса. Молекулярную массу полиметилметакрилата рассчитывали с использованием уравнения Марка–Хувинка–Сакурады $[\eta] = K \cdot M^\alpha$. Для этого использовали экспериментально полученное в работе [347] соотношение

$$M = m \cdot 2.81 \cdot 10^3 [\eta]^{1.32},$$

где m – молекулярная масса метилметакрилата.

Доли изо-, гетеро- и синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата определяли с помощью ^1H и ^{13}C ЯМР на приборе Bruker AM-400. Растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – тетраметилсилан, рабочая частота 300 МГц. Измерения проводили при температуре 298 К. Доли триад рассчитывали по интегральной высоте сигнала α -метильной группы (изо-, гетеро- и синдио- при 1.17, 0.98 и 0.79 ppm, соответственно) по методике из работы [348].

Предельно допустимые расхождения между расчетными и экспериментальными значениями приняты, исходя из следующих соображений.

Воспроизводимость результатов дилатометрического измерения скорости полимеризации зависит от значения этой скорости (чем ниже скорость полимеризации, тем хуже воспроизводимость) [349]. Скорости полимеризации, соответствующие прямолинейным участкам конверсионных кривых на рис. 39-41, лежат в диапазоне 10^{-3} - 10^{-2} моль/(л·мин). В работе [349] воспроизводимость скоростей полимеризации, лежащих в этом диапазоне, составила 20-30%. Поэтому в данной работе предельно допустимое расхождение между расчетными и экспериментальными значениями конверсии метилметакрилата принято равным 25%.

На основе большого количества исследований [350] установлено, что воспроизводимость экспериментально измеренных с помощью гель-хроматографии значений среднечисленной молекулярной массы полимеров лежит в диапазоне 3.5-33.4%, воспроизводимость экспериментально измеренных значений среднемассовой молекулярной массы полимеров лежит в диапазоне 4.3-17.7%. Поэтому предельно допустимые расхождения между расчетными и экспериментальными значениями среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата приняты равными 33.4% и 17.7% соответственно.

Средние расхождения между ближайшими экспериментальными значениями доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата в табл. 1 составляют 2.5%. Поэтому предельно допустимое расхождение между расчетными и экспериментальными значениями доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата принято равным 2.5%. Такое решение принято для того, чтобы считать удовлетворительными только те решения обратной кинетической задачи, при которых экспериментальные и расчетные тенденции влияния условий полимеризации метилметакрилата на долю синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата совпадают.

Решение обратной кинетической задачи проведено методом прямого поиска путем минимизации следующего функционала:

$$F = \sum_j \left(\frac{U_j^p - U_j^{\varepsilon}}{U_j^{\varepsilon}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{M_{n,j}^p - M_{n,j}^{\varepsilon}}{M_{n,j}^{\varepsilon}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{M_{w,j}^p - M_{w,j}^{\varepsilon}}{M_{w,j}^{\varepsilon}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{S_j^p - S_j^{\varepsilon}}{S_j^{\varepsilon}} \right)^2,$$

где j – порядковый номер точки, ε – экспериментальные значения, p – расчетные значения.

Сравнение экспериментальных и расчетных временных зависимостей конверсии метилметакрилата U и конверсионных зависимостей среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата представлено на рис. 39-42, сравнение экспериментальных и расчетных значений доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата S – в табл. 1.

Точность кинетической модели оценена значением средних абсолютных ошибок в процентах (mean absolute percentage error, MAPE) при описании моделью экспериментальных временных зависимостей конверсии метилметакрилата δ_U (рис. 39-41), среднечисленной молекулярной массы полиметилметакрилата δ_{M_n} (рис. 42), среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата δ_{M_w} (рис. 42), и доли синдиотактических триад δ_S (табл. 1):

$$\delta_U = \frac{1}{J_U} \sum_j \left| \frac{U_j^p - U_j^{\varepsilon}}{U_j^{\varepsilon}} \right| = 24.3\%, \quad \delta_{M_n} = \frac{1}{J_{M_n}} \sum_j \left| \frac{M_{n,j}^p - M_{n,j}^{\varepsilon}}{M_{n,j}^{\varepsilon}} \right| = 27.2\%,$$

$$\delta_{M_w} = \frac{1}{J_{M_w}} \sum_j \left| \frac{M_{w,j}^p - M_{w,j}^{\varepsilon}}{M_{w,j}^{\varepsilon}} \right| = 17.2\%, \quad \delta_S = \frac{1}{J_S} \sum_j \left| \frac{S_j^p - S_j^{\varepsilon}}{S_j^{\varepsilon}} \right| = 2.0\%,$$

где J_U , J_{M_n} , J_{M_w} и J_S – суммарное количество соответствующих экспериментальных точек, j – порядковый номер экспериментальной точки. Поскольку средние относительные ошибки в процентах не превысили соответствующие предельно допустимые расхождения между расчетными и экспериментальными данными:

$$\delta_U < 25\%, \quad \delta_{M_n} < 33.4\%, \quad \delta_{M_w} < 17.7\%, \quad \delta_S < 2.5\%,$$

точность кинетической модели признана удовлетворительной.

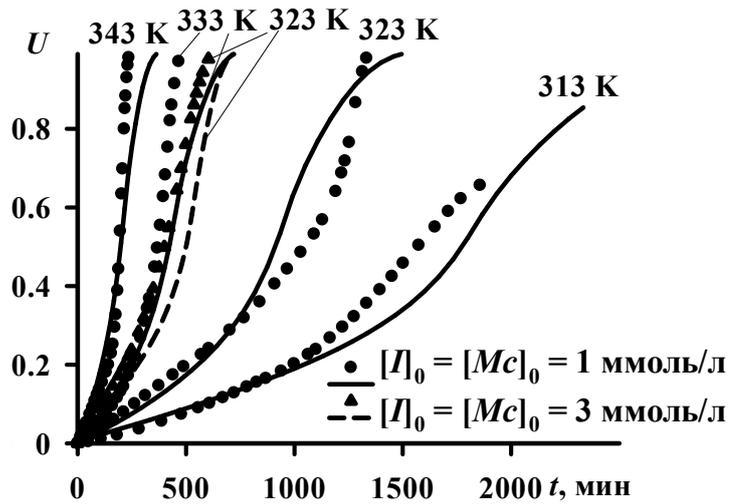


Рис. 39. Временные зависимости конверсии метилметакрилата в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием АИБН + ЦЦ; точки – эксперимент, линии – расчет; цифры вблизи кривых – температуры полимеризации; $[M]_0 = 9.4$ моль/л

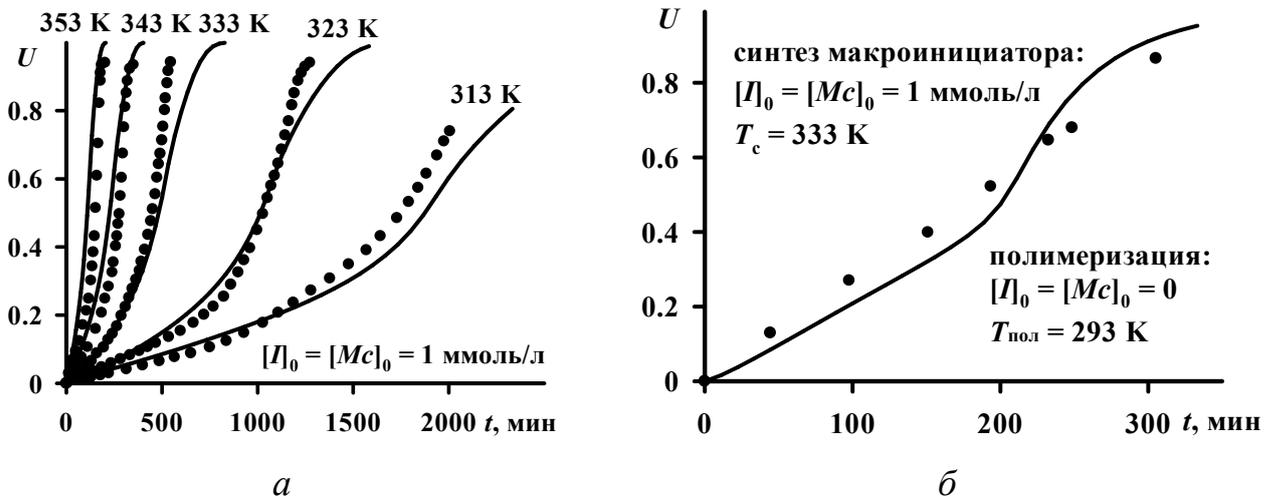


Рис. 40. Временные зависимости конверсии метилметакрилата в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ПБ + ЦЦ (а) и в полимеризации метилметакрилата присутствии полиметилметакрилатного макроинициатора (б); макроинициатор получен в процессе, изображенном на рис. 40, а при $T = 333$ К, макроинициатор отбирался при конверсии метилметакрилата $U = 0.6$; макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата; точки – эксперимент, линии – расчет; цифры вблизи кривых – температуры полимеризации; $[M]_0 = 9.4$ моль/л

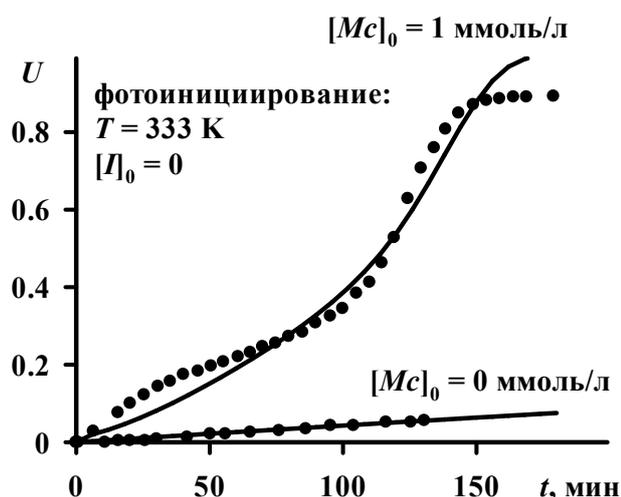


Рис. 41. Временные зависимости конверсии метилметакрилата в процессе фотоиницированной радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконодихлорида и постоянным облучением светом со спектром длин волн $\lambda = 365\text{-}400 \text{ нм}$; точки – эксперимент, линии – расчет; цифры вблизи кривых – начальная концентрация цирконодихлорида; $[M]_0 = 9.4 \text{ моль/л}$

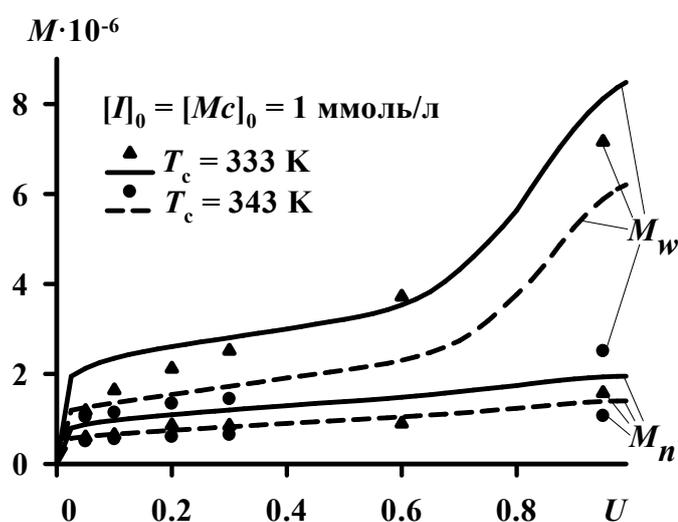


Рис. 42. Конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ПБ + ЦЦ; точки – эксперимент, линии – расчет; $[M]_0 = 9.4 \text{ моль/л}$

Содержание синдиотактических триад в полиметилметакрилате при конверсии метилметакрилата $U = 0.95$, $[I]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ моль/л

$[Mc]_0$, ммоль/л	Температура, К	Доля синдиотактических триад S	
		эксперимент	расчет
0.5	333	0.62	0.647
1.0	333	0.65	0.656
0.5	278	0.69	0.704
0.2	303	0.70	0.696
0.5	303	0.72	0.705

Найденные в результате решения обратной кинетической задачи параметры приведены в табл. 2 с учетом их интервалов неопределенности, в пределах которых средние относительные ошибки δ_U , δ_{M_n} , δ_{M_w} и δ_S в процентах не превысили соответствующие предельно допустимые относительные расхождения между расчетными и экспериментальными данными. Интервалы неопределенности каждого параметра определялись в результате многократных расчетов δ_U , δ_{M_n} , δ_{M_w} и δ_S при переборе значения этого параметра с фиксированным шагом. При расчете интервала неопределенности каждого параметра значения остальных параметров оставались неизменными и равными соответствующим значениям, полученным в результате решения обратной кинетической задачи. Если у параметра не приведена верхняя граница интервала неопределенности, то значение этой границы минимум на порядок больше, чем само значение параметра; если у параметра не приведена нижняя граница интервала неопределенности, то минимальное значение параметра равно нулю.

Параметры температурных арренисовских зависимостей констант скоростей реакций радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида

Реакции свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата	
1	2
$I \xrightarrow{k_d} 2R(0) \quad (2.1)$	эффективность иницирования $f_0 = 1$ [334], $k_d = 1.18 \cdot 10^{14} e^{-125450/(RT)}$ [335]*
$R(0) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(1) \quad (2.2)$	$k_{p1} = 2.67 \cdot 10^6 e^{-22360/(RT)}$ [47]
$R(n) + M \xrightarrow{k_{p1}} R(n+1) \quad ** \quad (2.3)$	$k_{p1} = 2.67 \cdot 10^6 e^{-22360/(RT)}$ [47]
$R(n) + M \xrightarrow{k_{tr}} R(1) + P(n) \quad (2.4)$	$k_{tr} = 5 \cdot 10^5 e^{-45270/(RT)}$ [334]
$R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{rec}} P(n+z) \quad (2.5)$	$k_{rec0} + k_{disp0} = 3.74 \cdot 10^8 e^{-5600/(RT)}$, $\frac{k_{rec0}}{k_{disp0}} = 3.96 \cdot 10^{-4} e^{2060/T}$ [336-338].
$R(n) + R(z) \xrightarrow{k_{disp}} P(n) + P(z) \quad (2.6)$	
Взаимодействие цирконоцендихлорида Mc с инициатором I с последующим распадом аддукта $Ad_{220}(0)$	
$I + Mc \xrightarrow{k_{c1}} Ad_{220}(0) + R(0) \quad (2.7)$	$k_{c1} = 1.59_{-0.25}^{+0.54} \cdot 10^{10} e^{-69730_{-700}^{+350}/(RT)}$
$Ad_{220}(0) \xrightarrow{k_{f1}} Mc + R(0) \quad (2.8)$	$k_{f1} = 4.45_{-2.36} \cdot 10^{16} e^{-134280_{-10740}^{+2010}/(RT)}$
Взаимодействие цирконоцендихлорида Mc с радикально растущей цепью R и реакции с участием образующихся при этом аддуктов	
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a1}} Ad'_{220}(n) \quad (2.9)$	$k_{a1} = 9.19_{-1.19}^{+0.92} \cdot 10^9 e^{-41360_{-210}^{+210}/(RT)}$
$Mc + R(n) \xrightleftharpoons[k_{f2}]{k_{a2}} Mc' + R'(n) \quad (2.10)$	$k_{a2} = 1.58^{+11.09} \cdot 10^{14} e^{-78570_{-5890}/(RT)}$ $k_{f2} = 3.06 \cdot 10^{11} e^{-105130/(RT)}$
$Ad'_{220}(n) + M \xrightarrow{k_{add1}} Ad_{121}(0) + P(n) \quad (2.11)$	$k_{add1} = 4.66_{-3.68} \cdot 10^{16} e^{-108860_{-3810}/(RT)}$
$Ad_{121}(0) + R(n) \xrightleftharpoons[k_{f3}]{k_{a3}} Ad_{121}(n) \quad (2.12)$	$k_{a3} = 2.34 \cdot 10^9 e^{-39360_{-6690}/(RT)}$ $k_{f3} = 1.05 \cdot 10^{11} e^{-117620_{-30580}/(RT)}$
$Ad'_{220}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a4}} Ad_{120}(z) + P(n) \quad (2.13)$	$k_{a4} = 1.50^{+5.09} \cdot 10^9 e^{-11140_{-4120}/(RT)}$
$Ad_{120}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.2}} Ad_{121}(n) \quad (2.14)$	$k_{c.m.2} = 2.73^{+0.85} \cdot 10^9 e^{-51640_{-520}/(RT)}$

1	2
$Ad_{121}(n) \xrightarrow{k_{p2i}} Ad_{120}(n+1) \quad (2.15i)$ $Ad_{121}(n) \xrightarrow{k_{p2s}} Ad_{120}(n+1) \quad (2.15s)$	$k_{p2i} = 9.60_{-4.03}^{+17.28} \cdot 10^{12} e^{-77910_{-3120}^{+1560}/(RT)}$ $k_{p2s} = 4.11_{-3.21}^{+1.36} \cdot 10^9 e^{-50650_{-760}^{+4050}/(RT)}$
$Ad_{121}(n) + R(z) \xrightleftharpoons[k_{f5}]{k_{a5}} Ad_{111}(n) + R(z) \quad (2.16)$	$k_{a5} = 7.33 \cdot 10^{11} e^{-44110_{-9700}/(RT)}$ $k_{f5} = 2.45 \cdot 10^9 e^{-89440_{-42930}/(RT)}$
$Ad_{121}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a6}} Ad_{120}(n+1) \quad (2.17)$	$k_{a6} = 3.99_{-1.12}^{+3.99} \cdot 10^7 e^{-21710_{-2060}^{+870}/(RT)}$
$Ad_{120}(n) + R(z) \xrightleftharpoons[k_{f7}]{k_{a7}} Ad'_{120}(n, z) \quad (2.18)$	$k_{a7} = 2.79_{-1.54}^{+2.40} \cdot 10^{15} e^{-53810_{-1610}^{+2150}/(RT)}$ $k_{f7} = 2.44 \cdot 10^{12} e^{-121140_{-12110}/(RT)}$
$\begin{aligned} Ad'_{120}(n, z) + R(m) &\xrightleftharpoons[k_{f8}]{k_{a8}} \\ &\xrightleftharpoons[k_{f8}]{k_{a8}} Ad'_{110}(n, z) + R'(m) \end{aligned} \quad (2.19)$	$k_{a8} = 1.80_{-1.06} \cdot 10^{10} e^{-34490_{-2410}/(RT)}$ $k_{f8} = 1.65 \cdot 10^{12} e^{-108400_{-34680}/(RT)}$
$Ad_{110}(n) + R(z) \xrightleftharpoons[k_{f9}]{k_{a9}} Ad'_{110}(n, z) \quad (2.20)$	$k_{a9} = 2.37_{-0.20}^{+0.52} \cdot 10^{15} e^{-62230_{-310}^{+250}/(RT)}$ $k_{f9} = 9.22_{-1.48}^{+1.11} \cdot 10^7 e^{-74010_{-300}^{+370}/(RT)}$
$Ad_{120}(n) + R(z) \xrightleftharpoons[k_{f10}]{k_{a10}} Ad_{110}(n) + R(z) \quad (2.21)$	$k_{a10} = 1.37_{-0.77}^{+2.47} \cdot 10^{10} e^{-21580_{-2800}^{+2160}/(RT)}$ $k_{f10} = 4.11 \cdot 10^{13} e^{-115760_{-37040}/(RT)}$
$Ad_{110}(n) + M \xrightarrow{k_{c.m.3}} Ad_{111}(n) \quad (2.22)$	$k_{c.m.3} = 2.50_{-0.25}^{+0.14} \cdot 10^4 e^{-22220_{-110}^{+220}/(RT)}$
$Ad_{111}(n) \xrightarrow{k_{p3i}} Ad_{110}(n+1) \quad (2.23i)$ $Ad_{111}(n) \xrightarrow{k_{p3s}} Ad_{110}(n+1) \quad (2.23s)$	$k_{p3i} = 3.92_{-0.43}^{+0.71} \cdot 10^7 e^{-35960_{-180}^{+180}/(RT)}$ $k_{p3s} = 4.97_{-0.75}^{+0.60} \cdot 10^8 e^{-38100_{-190}^{+380}/(RT)}$
$Ad_{121}(0) + M \xrightarrow{k_{add2}} Ad_{122}(0) \quad (2.24)$	$k_{add2} = 4.56^{+11.85} \cdot 10^{11} e^{-110440_{-3310}/(RT)}$
$Ad_{122}(0) + R(n) \xrightleftharpoons[k_{f11}]{k_{a11}} Ad_{112}(0) + R(n) \quad (2.25)$	$k_{a11} = 1.37 \cdot 10^9 e^{-30490/(RT)}$ $k_{f11} = 4.09 \cdot 10^{12} e^{-111770/(RT)}$
$Ad_{112}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a12}} Ad_{111}(n+1) \quad (2.26)$	$k_{a12} = 7.04 \cdot 10^{12} e^{-50410/(RT)}$
$Ad_{122}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a13}} Ad_{121}(n+1) \quad (2.27)$	$k_{a13} = 3.89 \cdot 10^9 e^{-25330/(RT)}$

1	2
$Mc + R(n) \xrightarrow{k_{a14}} Ad_{220}(n) \quad (2.28)$	$k_{a14} = 9.12^{+12.77} \cdot 10^{12} e^{-67780-2710/(RT)}$
$Ad_{220}(n) + R(z) \xrightleftharpoons[k_{f15}]{k_{a15}} Ad_{210}(n) + R'(z) \quad (2.29)$	$k_{a15} = 2.68 \cdot 10^{10} e^{-35250/(RT)}$ $k_{f15} = 1.59 \cdot 10^{12} e^{-105950/(RT)}$
$Ad_{210}(n) + R(z) \xrightleftharpoons[k_{f16}]{k_{a16}} Ad_{200}(n) + R'(z) \quad (2.30)$	$k_{a16} = 8.81 \cdot 10^{12} e^{-49780/(RT)}$ $k_{f16} = 1.62 \cdot 10^{12} e^{-107150/(RT)}$
$Ad_{220}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a17}} Ad_{120}(n) + P(z) \quad (2.31)$	$k_{a17} = 2.73 \cdot 10^9 e^{-26810/(RT)}$
$Ad_{210}(n) + R(z) \xrightarrow{k_{a18}} Ad_{110}(n) + P(z) \quad (2.32)$	$k_{a18} = 5.60 \cdot 10^{10} e^{-36850/(RT)}$
Реакции, обусловленные фотоиницированием	
$M \xrightarrow{k_{ph0}} 2R(0) \quad (2.33)$	$k_{ph0} = 2.11^{+11.37} \cdot 10^{-10}$ при 333 К.
$Mc \xrightarrow{k_{ph1}} Mc' + R(0) \quad (2.34)$	$k_{ph1} = 2.28_{-2.14} \cdot 10^{-3}$ при 333 К.
$Mc \xrightarrow{k_{ph2}} Ad_{120}(0) + R(0) \quad (2.35)$	$k_{ph2} = 2.25^{+1.04}_{-0.45} \cdot 10^{-3}$ при 333 К.
$Ad_{120}(0) + M \xrightarrow{k_{add3}} Ad_{121}(0) \quad (2.36)$	$k_{add3} = 1.06_{-1.05} \cdot 10^5$ при 333 К.
$Ad_{120}(0) + R(n) \xrightarrow{k_{a19}} Ad_{120}(n) \quad (2.37)$	$k_{a19} = 1.14 \cdot 10^5$ при 333 К.
Реакция цирконоцендихлорида с метилметакрилатом	
$Mc + M \xrightleftharpoons[k_{fc2}]{k_{c2}} C \quad (2.38)$	$k_{c2} = 2.20^{+0.22}_{-0.53} \cdot 10^{12} e^{-94280^{+470}_{-230}/(RT)}$ $k_{fc2} = 2.55^{+2.12}_{-0.48} \cdot 10^{11} e^{-100170^{+500}_{-1500}/(RT)}$

* размерность констант скоростей реакций: для мономолекулярных реакций – 1/с, для бимолекулярных реакций – л/(моль·с)

** n, z, m – степени полимеризации цепей ($n = 1, 2, 3, \dots, z = 1, 2, 3, \dots, m = 1, 2, 3, \dots$).

Из интервалов неопределенности предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакций из табл. 2 можно сделать следующие выводы.

1. Ни один из интервалов неопределенности параметров не является нулевым, поэтому гипотезу о механизме каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата (рис. 43) можно считать верифицированной.

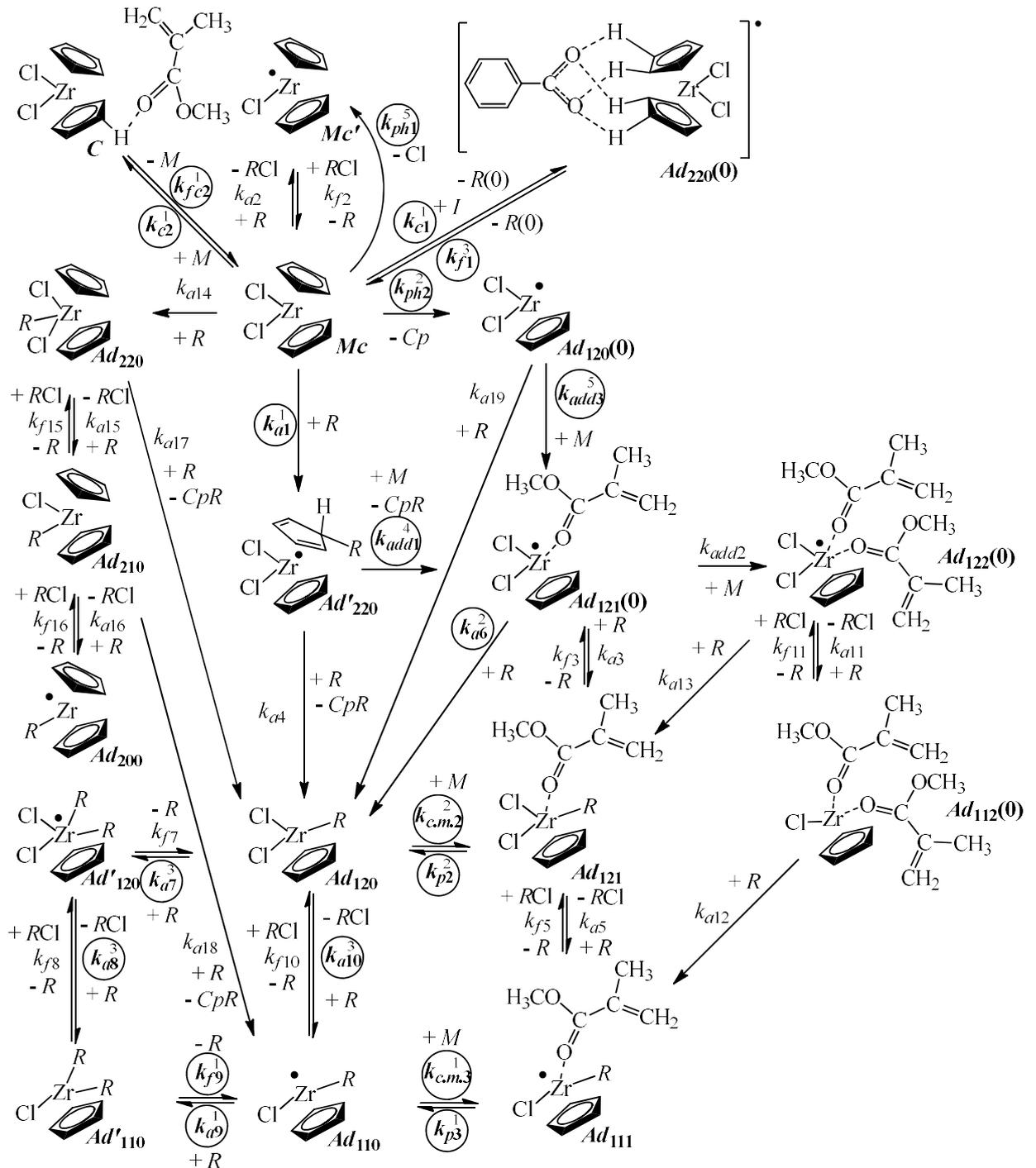


Рис. 43. Реакции цирконодихлорида и его аддуктов с радикально растущей цепью R , инициатором I , метилметакрилатом M ; относительную ширину интервала неопределенности предэкспоненциального множителя константы скорости реакции характеризует число в кругу вблизи соответствующей константы скорости согласно следующей расшифровке: интервал неопределенности предэкспоненциального множителя константы скорости реакции из табл. 2 больше или равен $\pm 0\%$ (1), $\pm 20\%$ (2), $\pm 40\%$ (3), $\pm 60\%$ (4), $\pm 80\%$ (5), $\pm 100\%$ (константы скорости не в кругах) от самого значения предэкспоненциального множителя (если подходят несколько интервалов, выбирается наибольший из них)

2. В механизме каталитического действия цирконоцендихлорида из 42 реакций значимыми являются только 19. Каждую из оставшихся незначимых реакций, чьи константы скоростей на рис. 43 не обведены кругом, можно исключить из кинетической схемы (при условии, что все остальные реакции в ней останутся). Константы скоростей реакций k_{c1} , k_{c2} , k_{fc2} , k_{a1} , k_{a9} , k_{j9} , $k_{c.m.3}$, k_{p3} – наиболее значимы для кинетики радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и для адекватного описания имеющихся экспериментальных данных. Тем не менее, каждый (даже незначимый) найденный из решения обратной кинетической задачи параметр приведен в табл. 2, чтобы было понятно, относительно каких значений интервалы неопределенности рассчитывались.

Построена кинетическая модель радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида. Кинетическая модель построена на основе реакций свободнорадикальной полимеризации и реакций гипотетического механизма каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата, записанных, исходя из результатов квантово-химических расчетов из работ [327, 339, 340]. Эта схема включает в себя следующие группы реакций:

1. реакции свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата;
2. реакции, которые обусловлены взаимодействием между цирконоцендихлоридом и инициатором радикальной полимеризации;
3. реакции, которые обусловлены взаимодействием между цирконоцендихлоридом и радикально растущими цепями.
4. реакции, которые обусловлены взаимодействием между цирконоцендихлоридом и метилметакрилатом.

В группу реакций, которые обусловлены взаимодействием между цирконоцендихлоридом и радикально растущими цепями входят реакции механизмов OMRP и ATRP, реакции образования координационных активных центров двух типов и роста цепи на них.

Решена обратная кинетическая задача, найдены параметры температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций процесса, при которых кинетическая модель описывает экспериментальные временные зависимости конверсии метилметакрилата, конверсионные зависимости среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс полиметилметакрилата и значений доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата в пределах допустимых относительных расхождений между расчетными и экспериментальными данными. Таким образом, точность кинетической модели признана удовлетворительной, и гипотетический механизм каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата обоснован в рамках кинетического моделирования.

В результате расчета интервалов неопределенности предэкспоненциальных множителей температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций показано, что все группы реакций значимы для кинетики рассматриваемого процесса. То есть нельзя приравнять к нулю предэкспоненциальные множители температурных аррениусовских зависимостей всех констант скоростей реакций одной из групп реакций, при этом не превысив предельно допустимые относительные расхождения между расчетными и экспериментальными данными.

Установлено, что в механизме каталитического действия цирконоцендихлорида из 42 реакций значимы только 19. Наибольшее количество незначимых реакций находятся в группе реакций, которые обусловлены взаимодействием между цирконоцендихлоридом и радикально растущими цепями (включая реакции механизмов OMRP и ATRP).

Показано, что координационные активные центры образуются по реакциям с наименьшими стерическими затруднениями, в которых атом циркония в аддуктах цирконоцендихлорида с радикально растущими цепями имеет не более 4-х лигандов.

Значимыми реакциями также являются обратимая деактивация цирконоцендихлорида за счет комплексообразования с метилметакрилатом и распад инициатора под действием цирконоцендихлорида, а также OMRP и ATRP, контролирующие не столько концентрацию радикальных активных центров, сколько концентрацию координационных активных центров. Это говорит о том, что цирконоцендихлорид работает не как контролирующий агент радикальной полимеризации, а как катализатор одновременно и радикального, и координационного роста цепи.

Построенная кинетическая модель позволяет рассчитывать конверсию метилметакрилата U , среднечисленную M_n и среднемассовую M_w молекулярные массы полиметилметакрилата и долю синдиотактических триад в его составе S для следующих процессов:

1. свободнорадикальная полимеризация метилметакрилата.
2. радикальная полимеризация метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, инициируемая вещественным инициатором.
3. фотоиницируемая радикальная полимеризация метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида.
4. радикальная полимеризация метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора, полученного радикальной полимеризацией метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида.

Поскольку точность кинетической модели признана удовлетворительной, с ее помощью проведены вычислительные эксперименты, интерпретация результатов которых представлена в главе 3.

Результаты, представленные в главе 2 диссертации, опубликованы в статье [351] и тезисах докладов конференций [352-354].

ГЛАВА 3 КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С УЧАСТИЕМ ЦИРКОНОЦЕНДИХЛОРИДА

Глава 3 посвящена решению 2-ой, 3-ей и 4-ой задачи диссертации. В этой главе представлены следующие результаты данного диссертационного исследования.

1. Закономерности влияния температуры полимеризации в диапазоне 323-343 К и отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора $[M_c]_0/[I]_0$ в диапазоне 0.1-10 на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата. Закономерности влияния установлены в результате вычислительных экспериментов, проведенных на кинетической модели. Вычислительные эксперименты моделировали кинетику радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и инициаторов трех типов: пероксида бензоила, гидропероксида этилбензола, аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия.

2. Закономерности влияния конверсии метилметакрилата на функционирование радикальных и координационных активных центров в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида при температуре полимеризации 333 К и отношении начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора (пероксида бензоила) $[M_c]_0/[I]_0 = 1$. Закономерности функционирования радикальных и координационных активных центров установлены в результате вычислительных экспериментов, проведенных на кинетической модели. Установлены причины проявления гель-эффекта в данном процессе вопреки тому, что в нем, во-первых, заметную роль играет координационный рост цепи, для которого гель-эффект не свойственен, и, во-вторых, присутствуют реакции полимеризации с обратимой деактивацией цепи, которые гель-эффект должны подавлять.

3. Закономерности влияния температуры полимеризации в диапазоне 323-343 К и условий синтеза макроинициатора (температуры синтеза в диапазоне 323-343 К и отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора $[M_c]_0/[I]_0$ в диапазоне 0.1-10) на скорость полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора и долю синдиотактических триад в составе получаемого полиметилметакрилата. Закономерности влияния установлены в результате вычислительных экспериментов, проведенных на кинетической модели. Вычислительные эксперименты моделировали кинетику двух химических процессов: 1. синтеза полиметилметакрилатного макроинициатора в результате радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и инициаторов трех типов: пероксида бензоила, гидропероксида этилбензола, аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия; 2. полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора.

3.1 Влияние условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на скорость полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полиметилметакрилата

С применением кинетической модели, представленной в главе 2, проведены вычислительные эксперименты при следующих условиях. Во всех вычислительных экспериментах начальная концентрация инициатора составляла $[I]_0 = 1$ ммоль/л, начальная концентрация метилметакрилата составляла $[M]_0 = 9.4$ моль/л. Вычислительные эксперименты проведены при различных:

1. температурах полимеризации $T = 323, 333, 343$ К и концентрации цирконоцендихлорида $[M_c]_0 = 1$ ммоль/л;

2. отношениях начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора $[M_c]_0/[I]_0 = 0.1, 1, 10$ и температуре полимеризации $T = 333$ К;

3. типах инициатора – пероксиде бензоила, гидропероксиде этилбензола и аддукте гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия.

Параметры температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей распада последних двух инициаторов определены в результате решения обратной кинетической задачи для процесса окисления этилбензола (в ходе которого они образуются) и процесса разложения гидропероксида этилбензола. Для этого построена кинетическая модель данных процессов. Экспериментальные данные для решения обратной кинетической задачи получены следующим образом.

Окисление этилбензола проводилось при атмосферном давлении и температурах 363-403 К в стеклянном реакторе колонного типа диаметром 28 мм и длиной 410 мм, изготовленном из стекла марки Pyrex (рис. 44). Время окисления – 6 ч, объемная скорость подачи воздуха – 0.3 л/мин, начальная концентрация 2-этилгексаноата кадмия – $[Cd(ЭГ)_2]_0 = 5$ ммоль/л.

2-этилгексаноат кадмия был получен взаимодействием 2-этилгексановой кислоты с оксидом кадмия в кипящем бензоле. Для полного вовлечения в реакцию 2-этилгексановой кислоты применялся небольшой (1-2% масс.) избыток оксида кадмия. Образующаяся в реакции вода отделялась в ловушке Дина-Старка. После отделения избытка оксида кадмия и отгонки бензола 2-этилгексаноат кадмия промывался дистиллированной водой и сушился под вакуумом. Содержание 2-этилгексаноата кадмия в полученных образцах составляло 99.12-99.74% масс.

В ходе эксперимента каждый час отбирались пробы. Концентрация гидропероксида этилбензола в пробах определялась иодометрически.

Каталитический распад гидропероксида этилбензола (начальная концентрация гидропероксида этилбензола $[I]_0 = 1$ моль/л, растворитель – хлорбензол) изучался ампульным методом в атмосфере азота в температурном интервале 363-403 К. За изменением концентрации гидропероксида следили иодометрически.

Количественный и качественный состав исходных и реакционных смесей определялся на лабораторном хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 (производитель – ЗАО СКБ «Хроматэк», Россия, г. Йошкар-Ола) с использованием

капиллярной колонки Sol Gel Wax длиной 30 м, диаметром 0.53 мм. Газ-носитель – гелий.

Очистка этилбензола и хлорбензола проводилась кислотнo-щелoчным методом.

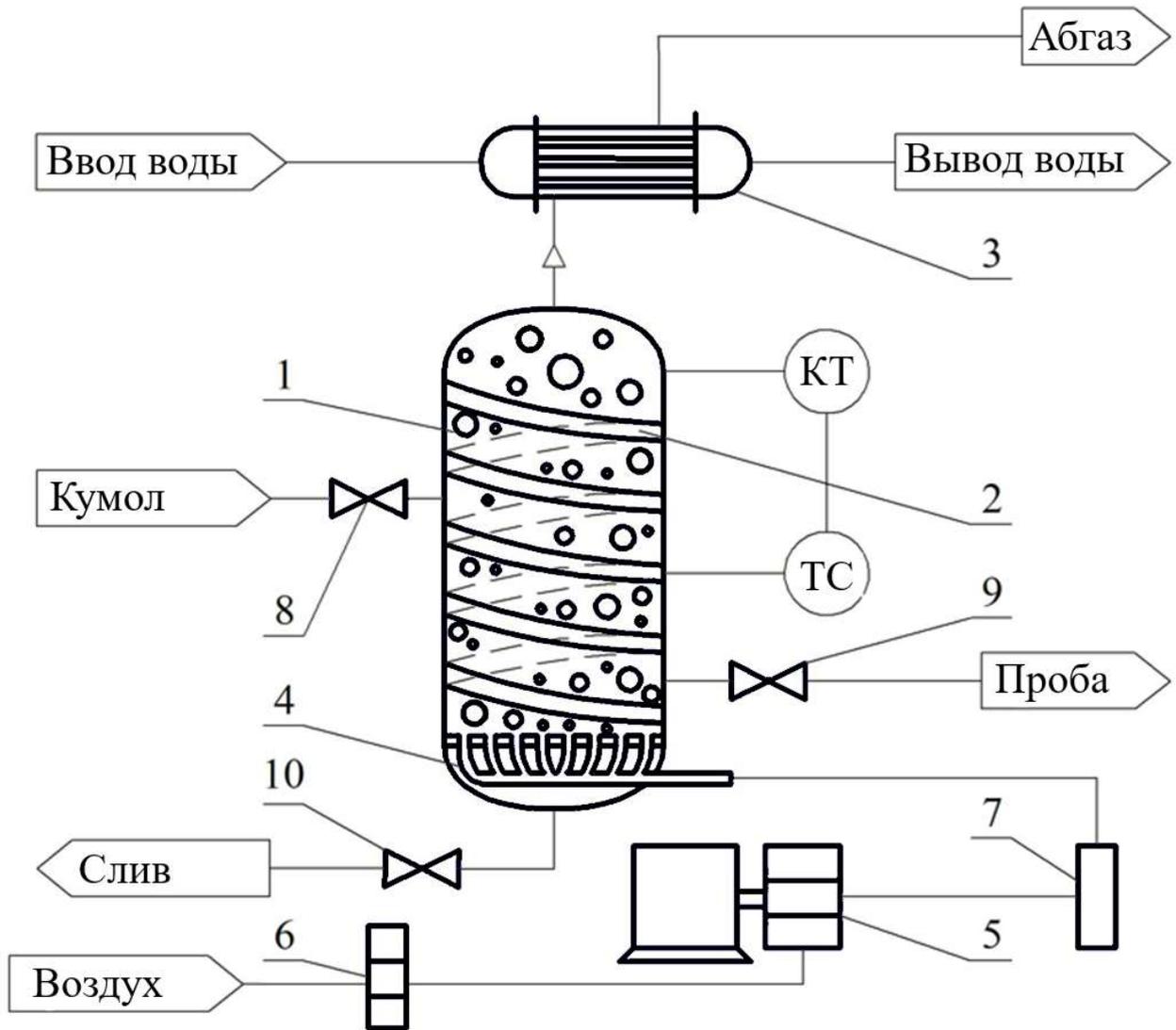
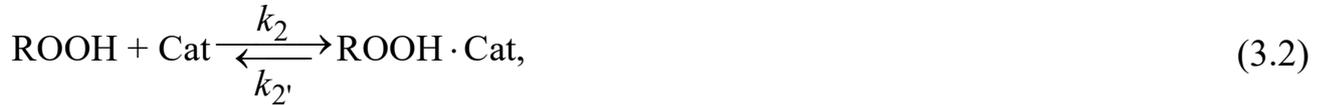


Рис. 44. Схема экспериментальной установки окисления кумола: 1 – реактор; 2 – змеевик для нагрева реакционной системы; 3 – система охлаждения; 4 – распределительная решетка; 5 – компрессор; 6 – фильтр; 7 – система осушки; 8 – кран подачи кумола; 9 – пробоотборный кран; 10 – кран слива реакционной смеси; КТ – контактный термометр; ТС – термостат.

Кинетическая модель построена на основе кинетической схемы, включающей следующие реакции.

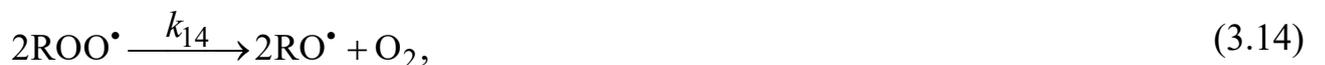
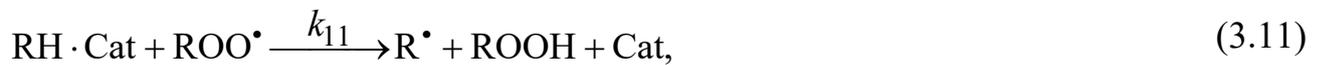
Образование промежуточных каталитических комплексов:

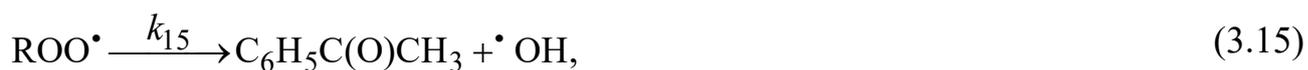


Инициирование цепи:

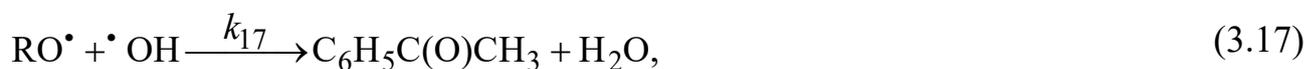


Рост цепи:





Обрыв цепи:



Деактивация катализатора:



где RH – этилбензол, Cat – 2-этилгексаноат кадмия, RH·Cat – промежуточный аддукт «этилбензол + 2-этилгексаноат кадмия», ROOH – гидропероксид этилбензола, ROOH·Cat – промежуточный аддукт «гидропероксид этилбензола + катализатор», ROH – метилфенилкарбинол, O₂ – кислород, R[•] – этилбензольный радикал, [•]OOH – гидропероксильный радикал, RO[•] – этилбензолпероксильный радикал, [•]OH – гидроксильный радикал, ROO[•] – этилбензолпероксильный радикал, H₂O – вода, C₆H₅C(O)CH₃ – ацетофенон, Cat' – дезактивированный 2-этилгексаноат кадмия.

Сравнение экспериментальных данных и данных, рассчитанных по кинетической модели после решения обратной кинетической задачи, представлено на рис. 45 и 46. Параметры температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций, найденные в результате решения обратной кинетической задачи, представлены в табл. 3. Точность описания кинетической моделью из настоящей диссертации экспериментальных данных о полимеризации метилметакрилата, инициируемой гидропероксидом этилбензола и аддуктом гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия, не оценивалась. Поэтому результаты вычислительных экспериментов в части, связанной с гидропероксидом этилбензола и аддуктом гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия, носят более оценочный характер, чем результаты вычислительных экспериментов в части, связанной с пероксидом бензоила.

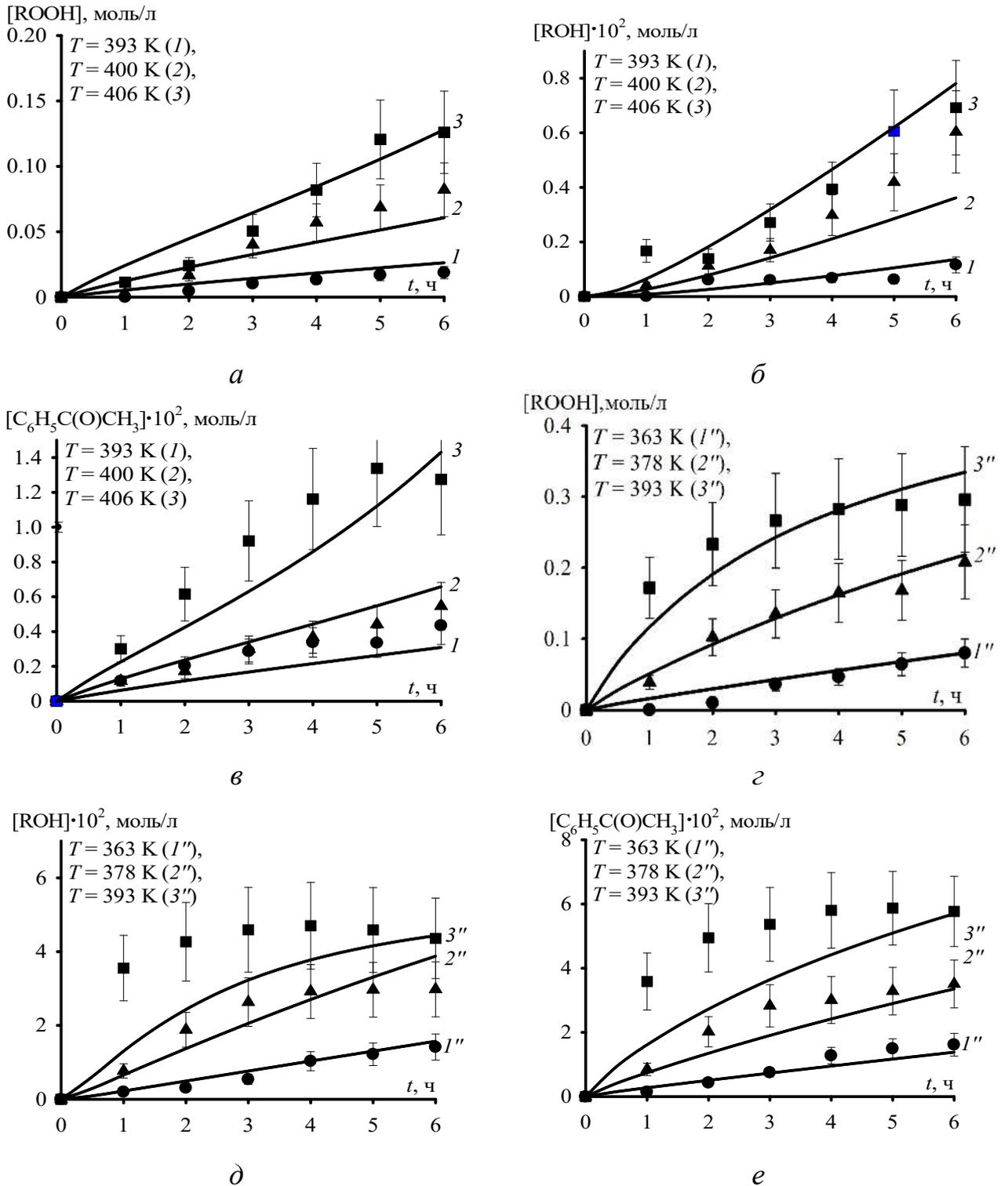


Рис. 45. Кинетика накопления гидропероксида этилбензола (а, г), метилфенилкарбинола (б, д) и ацетофенона (в, е) в окислении этилбензола в отсутствие 2-этилгексаноата кадмия (а-в) и в присутствии 2-этилгексаноата кадмия (г-е); объемная скорость подачи воздуха в реактор – 0.3 л/мин, давление в реакторе $P = 1$ атм; $[\text{RH}]_0 = 8.17$ моль/л; $[\text{Cat}]_0 = 5$ ммоль/л; точки – эксперимент, линии – расчет по модели

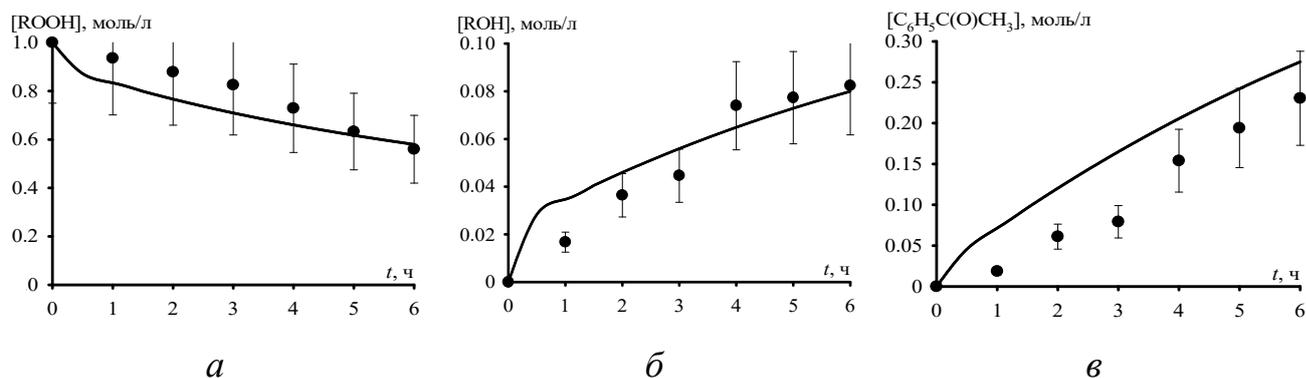


Рис. 46. Кинетика разложения гидропероксида этилбензола (а) и образования метилфенилкарбинола (б), ацетофенона (в) в разложении гидропероксида этилбензола в присутствии 2-этилгексаноата кадмия; объемная скорость подачи воздуха в реактор – 0 л/мин, $T = 403$ К, $P = 1$ атм; $[ROOH]_0 = 1$ моль/л; $[Cat]_0 = 5$ ммоль/л; точки – эксперимент, линии – расчет по модели

Таблица 3

Предэкспоненциальный множитель A и энергия активации E в уравнении

Аррениуса $k = Ae^{\frac{-E}{RT}}$

Номер реакции	A	E
3.1	$5.29 \cdot 10^{12}$	93600
3.1'	$3.55 \cdot 10^{12}$	94400
3.2	$1.05 \cdot 10^9$	76700
3.2'	$7.58 \cdot 10^{10}$	95900
3.3	$7.56 \cdot 10^{14}$	146800
3.4	$6.31 \cdot 10^{11}$	85900
3.5	$1.40 \cdot 10^{12}$	144200
3.6	$5.12 \cdot 10^{12}$	107500
3.7	$8.02 \cdot 10^{10}$	121500
3.8	$2.54 \cdot 10^5$	26200
3.9	$1.94 \cdot 10^{20}$	111900
3.10	$2.95 \cdot 10^{19}$	149000
3.11	$1.18 \cdot 10^{10}$	68500
3.12	$4.61 \cdot 10^{10}$	141400
3.13	$9.19 \cdot 10^9$	119400
3.14	$4.53 \cdot 10^{14}$	109100
3.15	$2.34 \cdot 10^{16}$	125900
3.16	$4.17 \cdot 10^{14}$	92600
3.17	$7.89 \cdot 10^{15}$	130200
3.18	$9.31 \cdot 10^{11}$	120000
3.19	$5.01 \cdot 10^{14}$	130700

Для гидропероксида этилбензола и аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия, помимо реакции распада (2.1), в кинетической схеме радикальной полимеризации метилметакрилата учтены реакции бимолекулярного распада, характерные для гидропероксидов [355]:



Эта реакция имеет следующий вид:

- в случае полимеризации с участием гидропероксида этилбензола



- в случае полимеризации с участием аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия



где R – этилбензольный радикал, Cd(ЭГ)₂ – 2-этилгексаноат кадмия.

Чтобы сопоставить между собой значения констант скоростей мономолекулярных реакций и бимолекулярных реакций, константы бимолекулярных реакций в табл. 4 умножены на начальную концентрацию инициатора $[I]_0$. Классифицирующими признаками для инициаторов выступает отношение суммы скоростей самопроизвольного распада инициаторов (реакции (2.1) и (3.7)) к скорости распада инициаторов под действием цирконоцендихлорида. Распад инициаторов под действием цирконоцендихлорида – двухстадийный, состоит из реакций (2.7) и (2.8). Скорость распада инициаторов под действием цирконоцендихлорида зависит от значений констант скоростей k_{c1} и k_{f1} . Поскольку $k_{c1}[I]_0 \gg k_{f1}$ (табл. 4), лимитирующей стадией распада инициаторов под действием цирконоцендихлорида является реакция (2.8). Таким образом, рассматриваемые инициаторы можно классифицировать, исходя из отношения $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1}$ (табл. 4). Это отношение условно можно полагать равным отношению суммы скоростей самопроизвольного распада инициаторов (реакции (2.1) и (3.7)) к скорости распада инициаторов под действием цирконоцендихлорида. Эпитет «условно» означает, что для записи реального отношения суммы скоростей самопроизвольного распада инициаторов к скорости распада инициаторов под

действием цирконоцендихлорида числитель этой дроби необходимо будет умножить на $[I]_0$, а знаменатель – на $[Ad_{220}(0)]$. Однако аддукт $Ad_{220}(0)$ не существует в начале процесса, его начальная концентрация равна 0, а концентрация $[Ad_{220}(0)]$ в процессе полимеризации существенно зависит от ее условий – температуры и концентраций $[M_c]_0$ и $[I]_0$. Поэтому после описанного умножения числителя и знаменателя дроби $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1}$ на соответствующие концентрации, эта дробь перестанет быть инвариантом, характеризующим только активности инициатора и цирконоцендихлорида независимо от условий полимеризации. Поэтому инициаторы классифицировали, именно исходя из соответствующего им значения дроби $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1}$. Если учесть, что $[Ad_{220}(0)]$ составляет некую долю от $[M_c]_0$, реальное отношение суммы скоростей самопроизвольного распада инициаторов к скорости распада инициаторов под действием цирконоцендихлорида при $[M_c]_0/[I]_0 = 1$ может быть на 1-2 порядка больше отношения $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1}$.

Исходя из сказанного выше, инициаторы классифицированы следующим образом.

1. Для пероксида бензоила $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1} = 7.25 \cdot 10^{-2}$. То есть скорость распада пероксида бензоила под действием цирконоцендихлорида сопоставима с суммой скоростей самопроизвольного распада пероксида бензоила. В этих условиях влияние скоростей распадов обоих типов может ощутимо отражаться на кинетике радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида.

2. Для гидропероксида этилбензола $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1} = 1.05 \cdot 10^{-6}$. То есть при любых условиях кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида будет определяться скоростью распада гидропероксида этилбензола под действием цирконоцендихлорида и не будет зависеть от суммы скоростей самопроизвольного распада гидропероксида этилбензола.

3. Для аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1} = 5.24 \cdot 10^2$. То есть при любых условиях кинетика радикальной

полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида будет определяться суммой скоростей самопроизвольного распада аддукта и не будет зависеть от скорости его распада под действием цирконоцендихлорида.

Таким образом, все инициаторы для проведения вычислительного эксперимента выбраны, исходя из того, чтобы в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида и различных выбранных инициаторов качественно отличались вклады самопроизвольного распада и распада под действием цирконоцендихлорида в общую скорость распада инициатора.

Результаты вычислительных экспериментов представлены на рис. 47-52.

В результате вычислительных экспериментов установлены следующие закономерности.

Временные зависимости конверсии метилметакрилата в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (эта конверсия обозначена на рис. 47-52, *a-v* как суммарная конверсия метилметакрилата $U_{\text{сум}}$) можно разделить на три составляющие: 1. конверсия метилметакрилата, заполимеризовавшегося на радикальных активных центрах (по реакции (2.3)) – U_p ; 2. конверсия метилметакрилата, заполимеризовавшегося на координационных активных центрах 1-го типа $Ad_{121}(n)$ (по реакциям (2.15*i*) и (2.15*s*)) – $U_{\kappa 1}$; 3. конверсия метилметакрилата, заполимеризовавшегося на координационных роста активных центрах 2-го типа $Ad_{111}(n)$ (по реакциям (2.23*i*) и (2.23*s*)) – $U_{\kappa 2}$.

$$U_p = \frac{[M_1]}{[M]_0}, \quad U_{\kappa 1} = \frac{[M_2]}{[M]_0}, \quad U_{\kappa 2} = \frac{[M_3]}{[M]_0}.$$

Значения и параметры температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей распада инициаторов

Тип инициатора	Пероксид бензоила	Гидропероксид этилбензола	Аддукт гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия
k_d при 333 К, с^{-1}	$2.72 \cdot 10^{-6}$	$3.27 \cdot 10^{-11}$	$6.89 \cdot 10^{-5}$
k_{d2} при 333 К, моль/(л·с)	-	$6.85 \cdot 10^{-9}$	$1.96 \cdot 10^1$
$k_{d2}[I]_0$ при 333 К*, с^{-1}	-	$6.85 \cdot 10^{-12}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$
A_d , с^{-1}	$1.18 \cdot 10^{14}$	$1.40 \cdot 10^{12}$	$5.12 \cdot 10^{12}$
E_d , Дж/моль	125450	144200	107500
A_{d2} , моль/(л·с)	-	$8.02 \cdot 10^{10}$	$2.54 \cdot 10^5$
E_{d2} , Дж/моль	-	121500	26200
k_{c1} при 333 К, моль/(л·с)	$1.81 \cdot 10^{-1}$		
$k_{c1}[I]_0$ при 333 К*, с^{-1}	$1.81 \cdot 10^{-4}$		
k_{f1} при 333 К, с^{-1}	$3.75 \cdot 10^{-5}$		
A_{c1} , моль/(л·с)	$1.59 \cdot 10^{10}$		
E_{c1} , Дж/моль	69730		
A_{f1} , с^{-1}	$4.45 \cdot 10^{16}$		
E_{f1} , Дж/моль	134280		
$(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1}$ *	$7.25 \cdot 10^{-2}$	$1.05 \cdot 10^{-6}$	$5.24 \cdot 10^2$

*значение приведено для $[I]_0 = 1$ ммоль/л

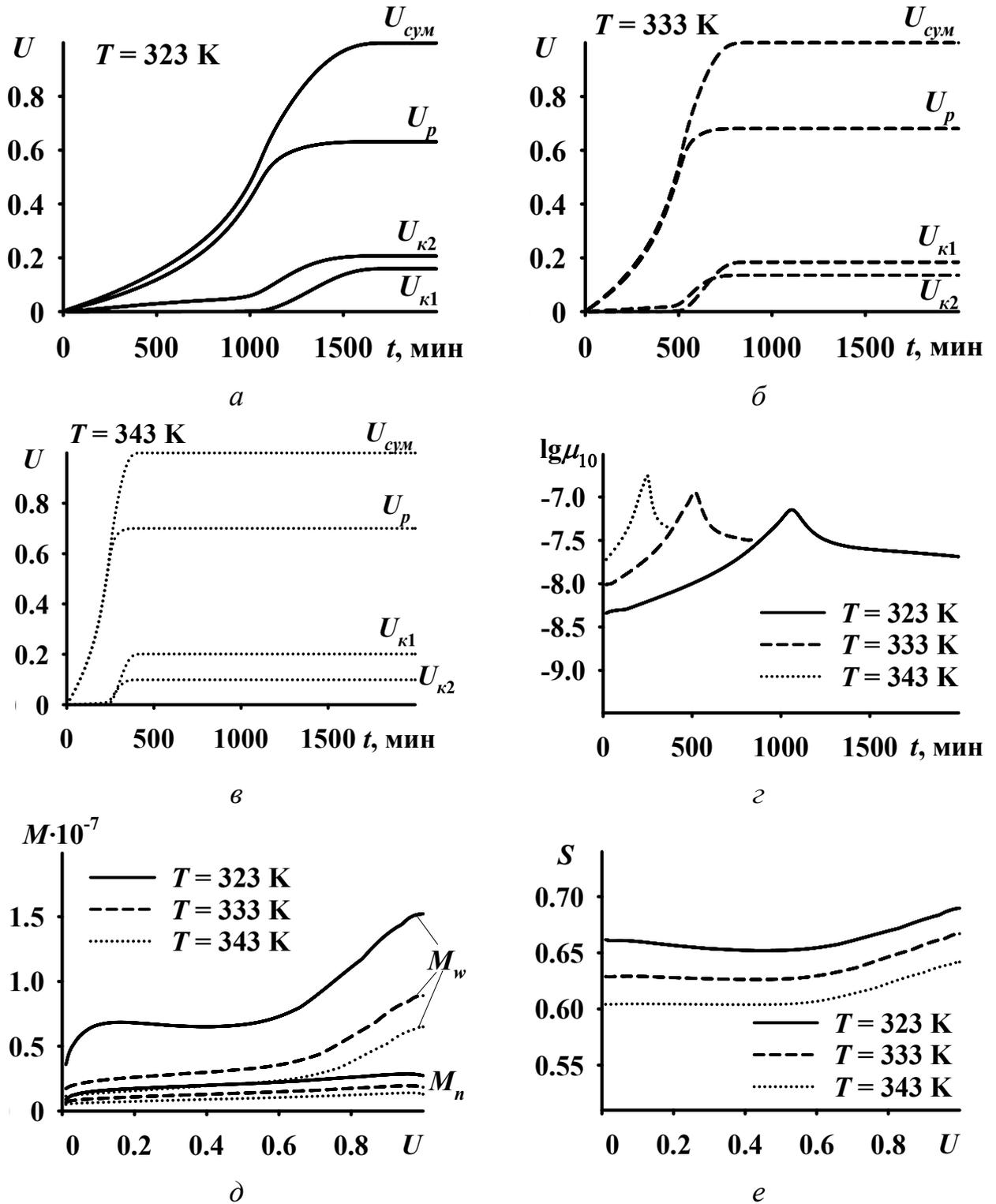


Рис. 47. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата (а-в), десятичного логарифма концентрации радикальных активных центров (выраженной в моль/л) $\lg \mu_{10}$ (г), конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата (д) и доли синдиотактических триад S в составе полиметилметакрилата (е) в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ПБ + ЦЦ; $[I]_0 = [CQ]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ моль/л

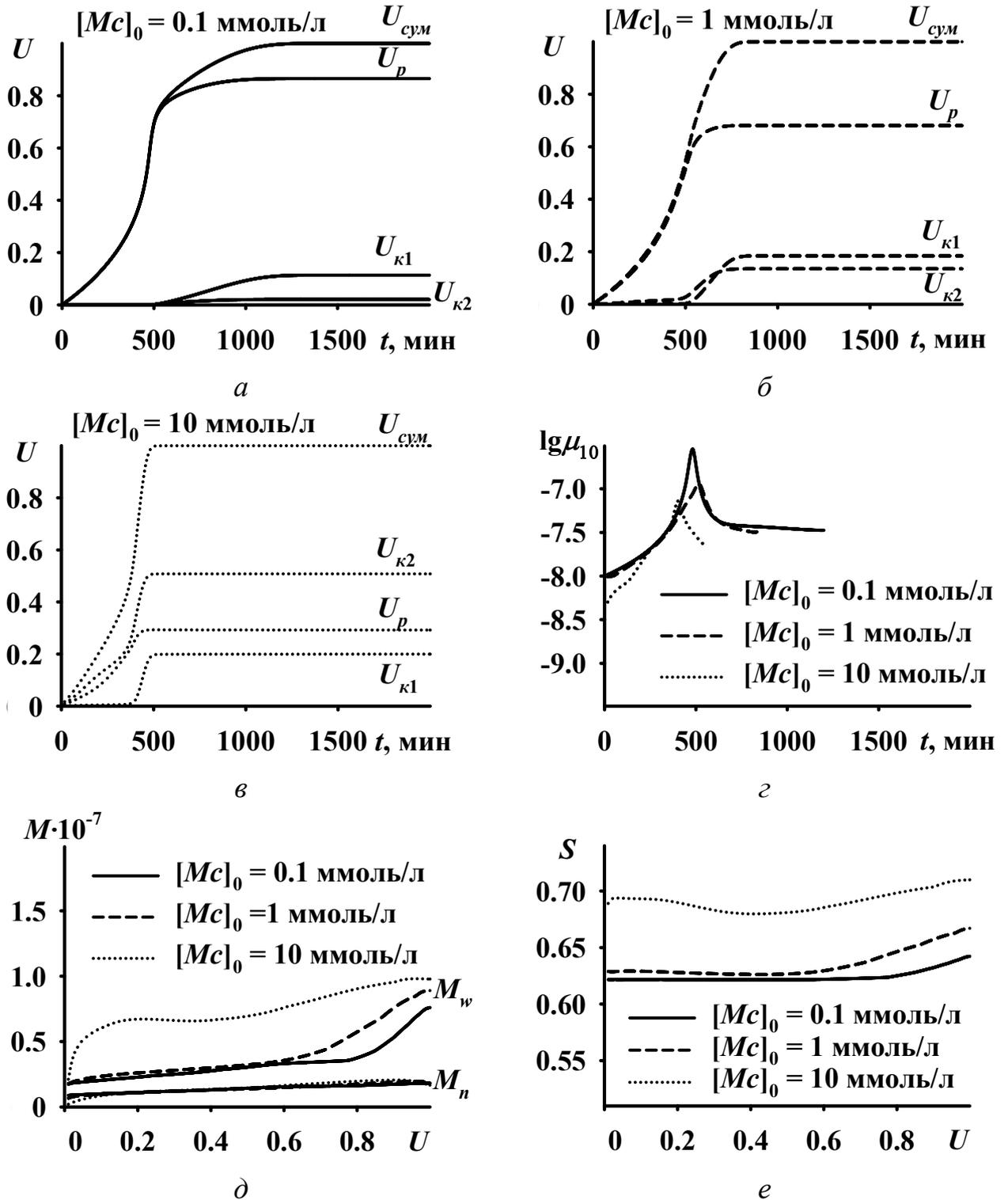


Рис. 48. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата (а-в), десятичного логарифма концентрации радикальных активных центров (выраженной в моль/л) $\lg \mu_{10}$ (г), конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата (д) и доли синдиотактических триад S в составе полиметилметакрилата (е) в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ПБ + ЦЦ; $T = 333$ К, $[I]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ моль/л

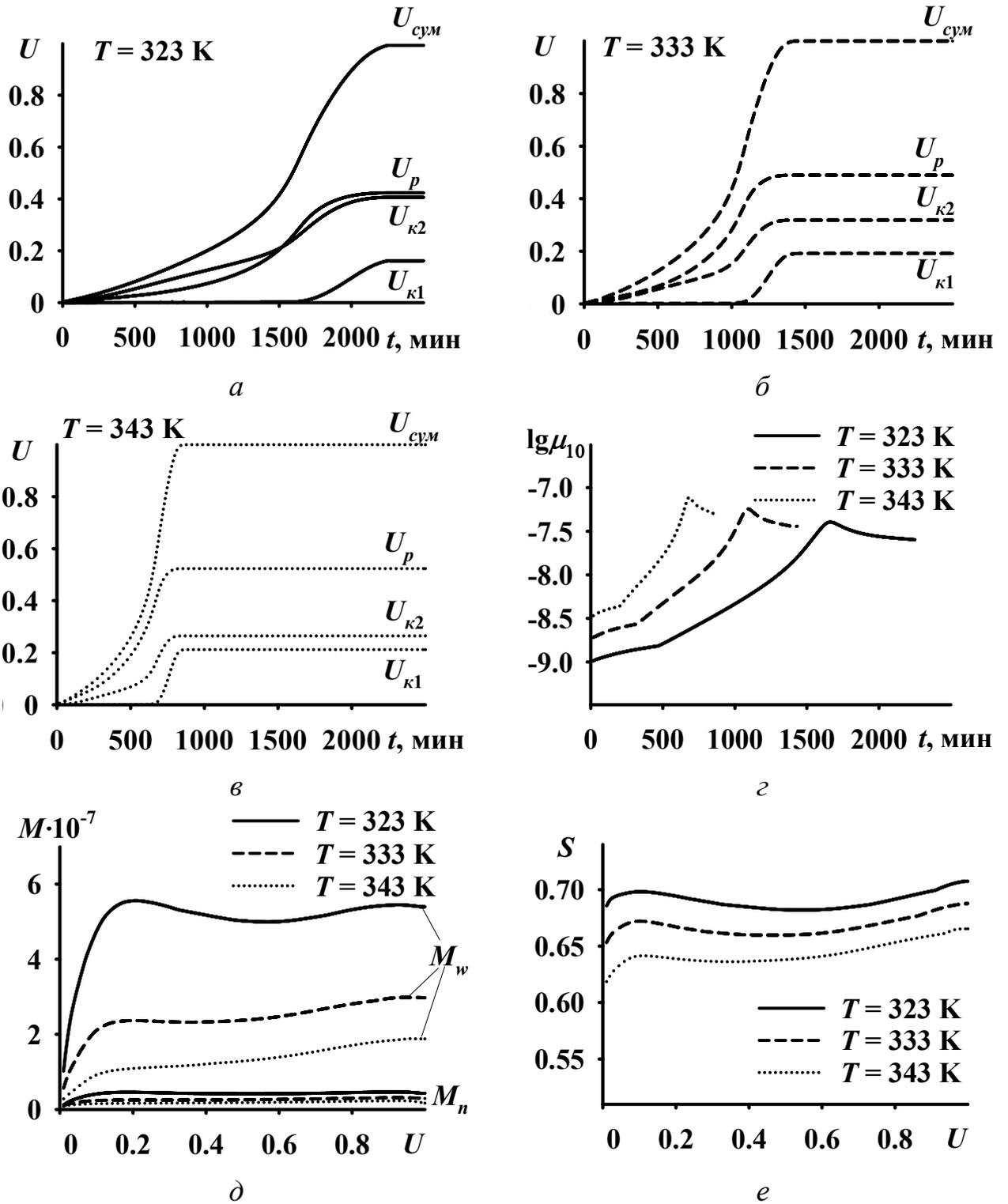


Рис. 49. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата (а-в), десятичного логарифма концентрации радикальных активных центров (выраженной в моль/л) $\lg \mu_{10}$ (г), конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата (д) и доли синдиотактических триад S в составе полиметилметакрилата (е) в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ + ЦЦ; $[I]_0 = [Mc]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ моль/л

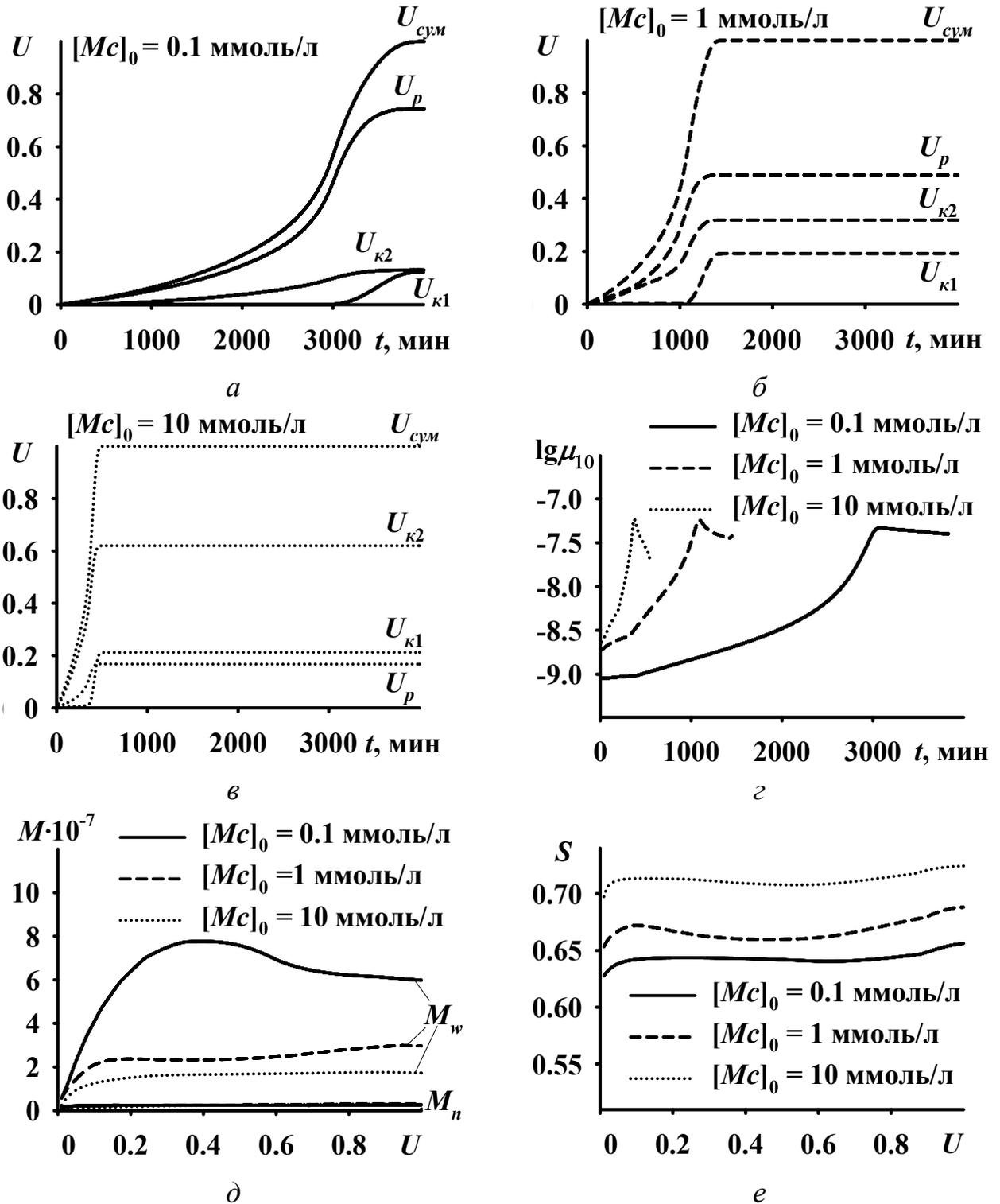


Рис. 50. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата (а-в), десятичного логарифма концентрации радикальных активных центров (выраженной в моль/л) $\lg \mu_{10}$ (г), конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата (д) и доли синдиотактических триад S в составе полиметилметакрилата (е) в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ + ЦЦ; $T = 333$ К, $[L]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ моль/л

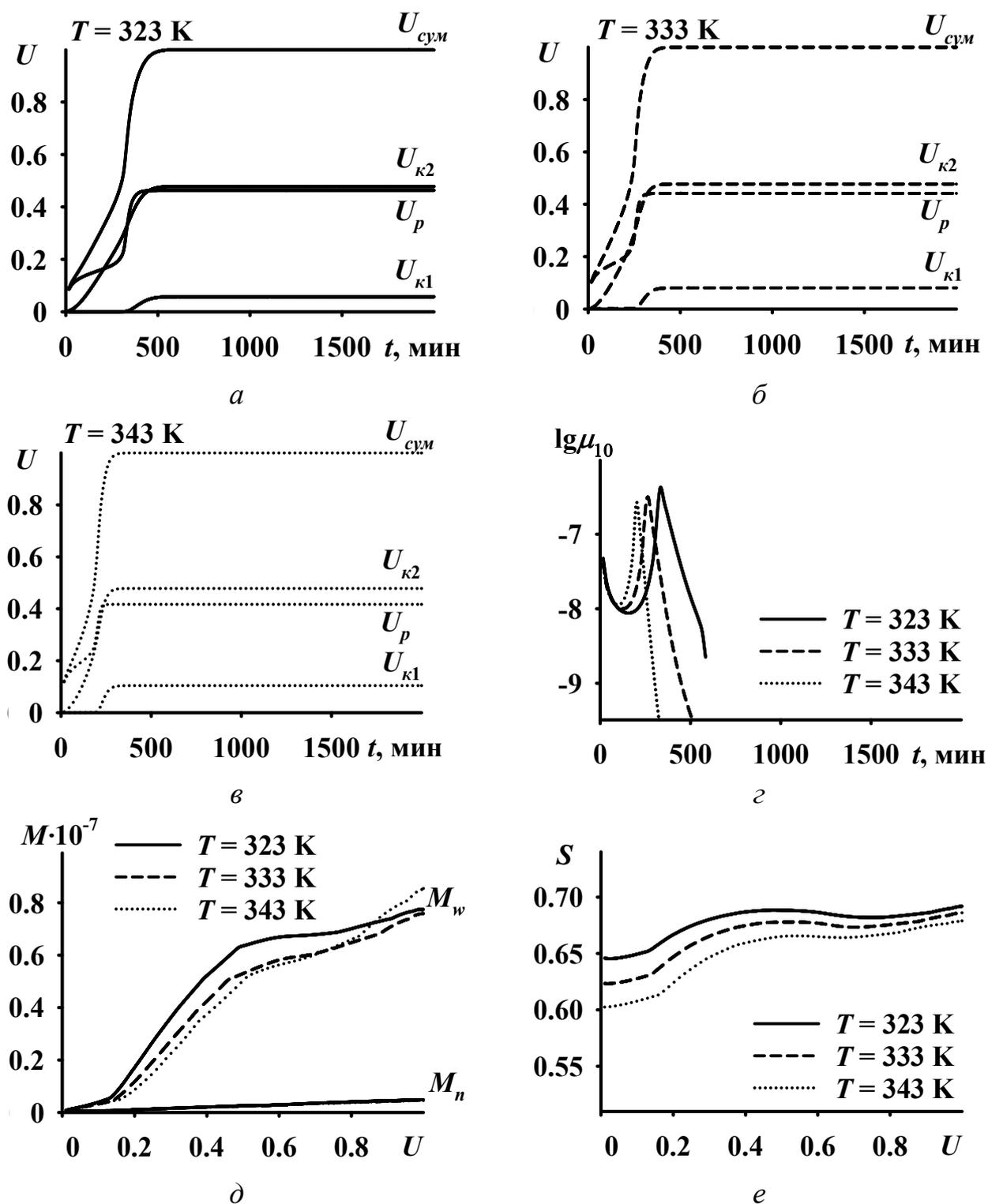


Рис. 51. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата (а-в), десятичного логарифма концентрации радикальных активных центров (выраженной в моль/л) $\lg \mu_{10}$ (г), конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата (д) и доли синдиотактических триад S в составе полиметилметакрилата (е) в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ; $[I]_0 = [Mc]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ моль/л

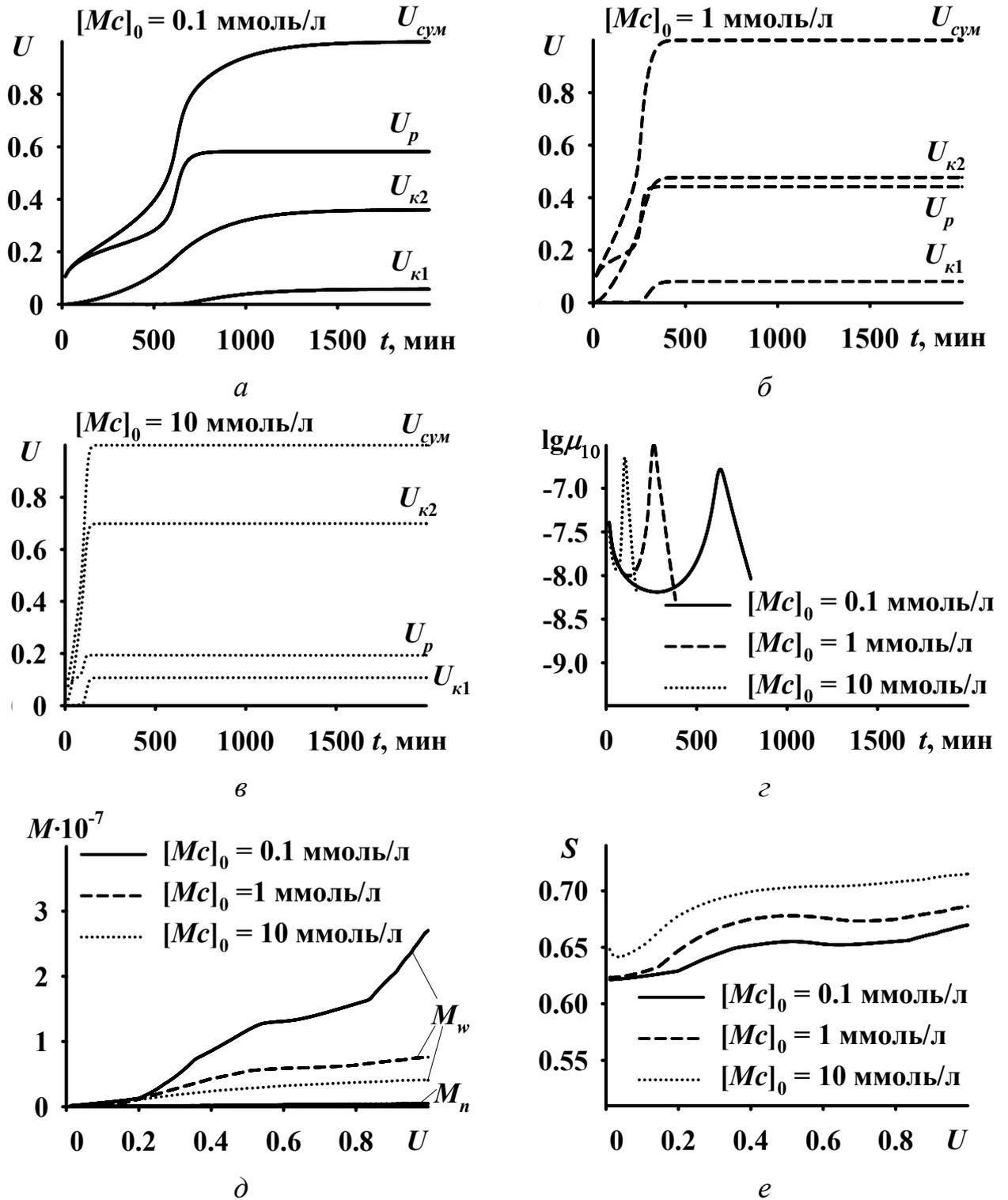


Рис. 52. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата (а-в), десятичного логарифма концентрации радикальных активных центров (выраженной в моль/л) $\lg \mu_{10}$ (г), конверсионные зависимости среднечисленной M_n и среднемассовой M_w молекулярных масс полиметилметакрилата (д) и доли синдиотактических триад S в составе полиметилметакрилата (е) в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ; $T = 333$ К, $[I]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ моль/л

Для инициаторов всех типов при отношении $[M_c]_0/[I]_0 \leq 1$ конверсия U_p на протяжении всей полимеризации метилметакрилата больше или равна любой из конверсий U_{ki} (рис. 47-52, а-в). При $[M_c]_0/[I]_0 > 1$ хотя бы одна из конверсий U_{ki} больше конверсии U_p на протяжении всей полимеризации (рис. 48, в; 50, в; 52, в). Все конверсии метилметакрилата, как $U_{сум}$, так и U_p и U_{ki} , имеют S-образную форму (рис. 47-52, а-в). Для конверсии метилметакрилата, заполимеризовавшегося на радикальных активных центрах U_p , этот результат тривиален и объясняется гелем-эффектом. Гель-эффект – это аномальное увеличение скорости полимеризации, вызванное неодновременным возникновением диффузионных ограничений на протекание различных реакций полимеризации при увеличении конверсии мономера и, следовательно, при увеличении вязкости реакционной системы. Чем выше значение константы скорости реакции, тем при меньшей конверсии мономера это значение станет контролироваться диффузионно, а значит начнет снижаться из-за гелем-эффекта при дальнейшем росте конверсии мономера. В свободнорадикальной полимеризации наибольшие значения имеют константы скоростей бимолекулярного обрыва цепи – рекомбинации (2.5) и диспропорционирования (2.6) (порядок значений констант скорости – 10^7 - 10^8 л/(моль·с) [336-338]). Это объясняется тем, что на обоих реагирующих молекулах находятся радикальные активные центры, поэтому теоретически для протекания этих реакций не должно требоваться преодоление энергетического барьера вовсе. На практике же энергии активации этих реакций – это энергии активации сдвига сегментов полимерных цепей при их движении навстречу друг другу. Так как первыми с увеличением конверсии мономера снижаются константы скоростей реакций бимолекулярного обрыва цепи, концентрация радикальных активных центров возрастает (рис. 47-52, г). В свободнорадикальной полимеризации при этом наблюдается рост скорости полимеризации, несмотря на уменьшение концентрации мономера, то есть наблюдается гелем-эффект. Поскольку рост цепи на координационных активных центрах имеет не радикальную, а ионную природу, и, следовательно, константы скоростей обрыва цепи не имеют такие высокие значения, гелем-эффект не свойственен ионно-координационной

полимеризации. Поэтому S-образная форма временных зависимостей конверсий U_{ki} – результат аномальный. Объяснение этой аномалии представлено далее в п. 3.2.

Форма конверсионных зависимостей молекулярных масс полиметилметакрилата, полученного радикальной полимеризацией метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (рис. 47-52, δ), в основном соответствует форме аналогичных конверсионных зависимостей молекулярных масс полиметилметакрилата, полученного в результате свободнорадикальной полимеризации⁹. В случае полимеризации метилметакрилата с участием ПБ + ЦЦ это соответствие проявляется наиболее сильно (рис. 47, δ ; 48, δ). Конверсионные зависимости среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата сначала выходят на плато, а потом, после $U = 0.6$, начинают расти. В свободнорадикальной полимеризации это объясняется гелем-эффектом, в результате которого снижается скорость бимолекулярного обрыва цепи и возрастает среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата. Это же объяснение работает и в данном случае, однако увеличение среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата может еще объясняться наличием безобрывного роста цепи на координационных активных центрах, вклад которого в конверсию метилметакрилата как раз начинает возрастать после конверсии метилметакрилата $U = 0.6$.

В случае полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ + ЦЦ конверсионные зависимости среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата просто выходят на плато без дальнейшего возрастания (рис. 49, δ ; 50, δ). Дело в том, что при полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ + ЦЦ наблюдается наименьшее значение отношения $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1} = 1.05 \cdot 10^{-6}$ при $T = 333$ К и, следовательно, наименьшая скорость образования радикальных активных центров. Поэтому в этом случае наблюдается бóльший вклад координационного роста цепи в конверсию метилметакрилата, чем

⁹ Далее будет дана интерпретация только форме конверсионных зависимостей среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата, так как в масштабе рис. 47-52, δ , форма конверсионных зависимостей среднечисленной молекулярной массы полиметилметакрилата видна не так отчетливо.

при полимеризации метилметакрилата с участием ПБ + ЦЦ (рис 47-50, *а-в*). Так как координационный рост цепи – безобрывный, среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата, синтезированного с участием ГПЭБ + ЦЦ, заметно выше, чем среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата, синтезированного с участием ПБ + ЦЦ (рис. 47-50, *д*). Поэтому проявление гелевого эффекта после конверсии метилметакрилата $U = 0.6$, которое выражается в увеличении доли относительно более низкомолекулярного полиметилметакрилата, полученного в результате роста цепи на радикальных активных центрах, не приводит к увеличению среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата (рис. 49, *д*; 50, *д*), а в некоторых случаях, наоборот, приводит к ее снижению (рис. 50, *д*).

В случае полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ конверсионные зависимости среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата обладают наибольшими отличиями от аналогичных зависимостей, наблюдаемых в свободнорадикальной полимеризации метилметакрилата (рис. 51, *д*; 52, *д*). Среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата практически линейно увеличивается с возрастанием конверсии метилметакрилата (рис. 51, *д*; 52, *д*). Данный факт объясняется тем, что среди всех проведенных вычислительных экспериментов наибольшая конверсия метилметакрилата, заполимеризовавшегося на координационных активных центрах, $U_{c1} + U_{c2}$ (рис. 51, *а-в*; 52, *а-в*) наблюдается в случае полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ.

Доли синдиотактических триад в полиметилметакрилате, получаемом на радикальных активных центрах S_p , координационных активных центрах 1-го типа $Ad_{121}(n) S_{k1}$ и координационных активных центрах 2-го типа $Ad_{111}(n) S_{k2}$, представлены в табл. 5.

Доли синдиотактических триад в полиметилметакрилате, полученном на активных центрах различных типов и на активных центрах всех типов в сумме при конверсии метилметакрилата $U = 0.95$ (в скобках указан тип иницирующей системы); $[L]_0 = [Mc]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ моль/л

T, K	S_p	$S_{\kappa 1}^*$	$S_{\kappa 2}^*$	S (ПБ + ЦЦ)	S (ГПЭБ + ЦЦ)	S (ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ)
323	0.64	0.84	0.72	0.68	0.70	0.69
333	0.62	0.79	0.73	0.66	0.69	0.68
343	0.6	0.74	0.73	0.64	0.66	0.68

$$*S_{\kappa 1} = \left(\frac{k_{p2s}}{k_{p2i} + k_{p2s}} \right)^2, S_{\kappa 2} = \left(\frac{k_{p3s}}{k_{p3i} + k_{p3s}} \right)^2$$

Наиболее стереорегулирующими являются координационные активные центры 1-го типа $Ad_{121}(n)$. Их более высокую стереорегулирующую способность по сравнению с координационными активными центрами 2-го типа $Ad_{111}(n)$ можно объяснить бóльшим количеством лигандов, а значит, меньшим количеством ориентаций относительно центрального атома циркония, обладая которыми молекулы метилметакрилата способны встроиться в молекулу полиметилметакрилата.

Во всех случаях стереорегулярность полиметилметакрилата незначительно увеличивается с увеличением конверсии метилметакрилата (рис. 47-52, е). Это связано с тем, что наиболее стереорегулирующие активные центры – координационные активные центры 1-го типа $Ad_{121}(n)$ – начинают проявлять свою активность только после конверсии метилметакрилата $U = 0.6$.

Во всех рассмотренных случаях увеличение температуры полимеризации метилметакрилата приводит к возрастанию скорости полимеризации метилметакрилата (рис. 47, а-в; 49, а-в; 51, а-в), снижению среднemasсовой молекулярной массы полиметилметакрилата (рис. 47, д; 49, д; 51, д) и доли синдиотактических триад в его составе (рис. 47, е; 49, е; 51, е). Рост скорости

полимеризации метилметакрилата и снижение среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата происходит по причине увеличения концентрации радикальных активных центров (рис. 47, *г*; 49, *г*; 51, *г*). Скорость радикального роста цепи (2.3) пропорциональна концентрации радикальных активных центров в первой степени, а скорости бимолекулярного обрыва цепи (2.5) и (2.6) пропорциональны концентрации радикальных активных центров во второй степени, поэтому рост концентрации радикальных активных центров приводит к снижению среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата. Снижение доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата с повышением температуры полимеризации наблюдается из-за того, что при этом снижаются доли синдиотактических триад в полиметилметакрилате, получаемом на радикальных активных центрах и получаемом на наиболее стереорегулирующих координационных активных центрах 1-го типа $Ad_{121}(n)$ (табл. 5). По-видимому, это происходит потому, что с увеличением температуры становятся преодолимы большее количество различных энергетических барьеров, отвечающих различным ориентациям молекул метилметакрилата перед их встройкой в полиметилметакрилатную цепь по реакциям (2.15*i*) и (2.15*s*).

Во всех рассмотренных случаях увеличение отношения $[M_c]_0/[I]_0$ приводит к уменьшению конверсии метилметакрилата, заподимеризовавшегося на радикальных активных центрах, U_p и увеличению конверсии метилметакрилата, заподимеризовавшегося на координационных активных центрах 1-го или 2-го типов (рис. 48, *а-в*; 50, *а-в*; 52, *а-в*), $U_{k1} + U_{k2}$. Это приводит к увеличению доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата (рис. 48, *е*; 50, *е*; 52, *е*), так как координационные активные центры обладают большей стереорегулирующей способностью по сравнению с радикальными активными центрами. Такое изменение пропорций между реакциями радикального и координационного роста цепи приводит к следующим эффектам.

В случае полимеризации метилметакрилата с участием ПБ + ЦЦ это не приводит к изменению общей скорости полимеризации (рис. 48, *а-в*) и приводит к увеличению среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата

(рис. 48, *д*). Концентрация радикальных активных центров меняется не существенно (рис. 48, *з*), так как $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1} = 7.25 \cdot 10^{-2}$, поэтому увеличение среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата объясняется увеличением конверсии метилметакрилата, заполимеризовавшегося на координационных активных центрах (рис. 48, *а-в*). Это соответствует увеличению доли относительно более высокомолекулярного полиметилметакрилата, полученного в результате безобрывного роста цепи на координационных активных центрах.

В случае полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ + ЦЦ при увеличении отношения $[M_c]_0/[I]_0$ значительно увеличивается скорость полимеризации (рис. 50, *а-в*) и уменьшается среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата (рис. 50, *д*). Концентрация радикальных активных центров возрастает существенно (рис. 50, *з*), так как $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1} = 1.05 \cdot 10^{-6}$, то есть значительная часть радикальных активных центров образуются благодаря реакциям (2.7) и (2.8), для которых непосредственно нужен цирконоцендихлорид. Поэтому уменьшение среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата происходит из-за роста концентрации радикальных активных центров (рис. 50, *з*) (среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата, полученного на радикальных активных центрах, уменьшается при увеличении концентрации радикальных активных центров).

В случае полимеризации метилметакрилата с участием ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ при увеличении отношения $[M_c]_0/[I]_0$ происходит увеличение скорости полимеризации (рис. 52, *а-в*) и уменьшение среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата (рис. 52, *д*). Концентрация радикальных активных центров меняется не существенно (рис. 52, *з*), так как $(k_d + k_{d2}[I]_0)/k_{f1} = 5.24 \cdot 10^2$, то есть весь аддукт ГПЭБ·ЭГ практически мгновенно распадается самопроизвольно; поэтому цирконоцендихлорид практически не тратится по реакции (2.7) и идет на формирование координационных активных центров, конверсия метилметакрилата, заполимеризовавшегося на координационных активных центрах, $U_{k1} + U_{k2}$ увеличивается, что и обеспечивает рост скорости полимеризации (рис. 52, *а-в*).

Уменьшение времени полимеризации с увеличением отношения $[M_c]_0/[I]_0$ приводит к тому, что цепи полиметилметакрилата, получаемого на координационных активных центрах, меньше успевают увеличить свою степень полимеризации. Поэтому среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата снижается с увеличением $[M_c]_0/[I]_0$ (рис. 52, δ).

С применением кинетической модели, представленной в главе 2, проведены вычислительные эксперименты, демонстрирующие связь скорости полимеризации метилметакрилата с участием иницирующих систем «пероксид бензоила + цирконоцендихлорид», «гидропероксид этилбензола + цирконоцендихлорид» и «аддукт гидропероксид этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия + цирконоцендихлорид» и молекулярных характеристик полиметилметакрилата с температурой полимеризации T в диапазоне 323-343 К и с отношением начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора $[M_c]_0/[I]_0$ в диапазоне 0.1-10. В результате установлены следующие закономерности.

Показано, что во всех рассмотренных случаях увеличение температуры полимеризации приводит к возрастанию скорости полимеризации, снижению среднемассовых молекулярных масс полиметилметакрилата и доли синдиотактических триад в его составе. Во всех рассмотренных случаях увеличение отношения $[M_c]_0/[I]_0$ приводит к уменьшению конверсии метилметакрилата, запolyмеризовавшегося на радикальных активных центрах, и увеличению конверсии метилметакрилата, запolyмеризовавшегося на координационных активных центрах. Это уменьшает время полимеризации в случае гидропероксидных инициаторов и не изменяет его в случае пероксида бензоила. Из-за этого среднемассовая молекулярная масса цепей уменьшается в случае гидропероксидных инициаторов и увеличивается в случае пероксида

бензоила. Синдиотактичность полиметилметакрилата возрастает с увеличением отношения $[M_c]_0/[I]_0$ независимо от типа инициатора.

Рассмотренные реакционные системы, включающие в себя метилметакрилат и иницирующую систему, могут быть использованы в качестве акриловых клеев. Таким образом, установлена связь скорости отверждения акрилового клея с температурой отверждения и с отношением начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора. Для увеличения скорости отверждения акрилового клея необходимо проводить отверждение при более высокой температуре (наибольшая рассмотренная в вычислительных экспериментах температура – 343 К), более высоком значении отношения $[M_c]_0/[I]_0$ (наибольшее рассмотренное значение $[M_c]_0/[I]_0 = 10$). Наибольшая скорость отверждения клея наблюдается при применении инициатора – аддукта гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия. Из трех рассмотренных инициаторов он быстрее всего распадается самопроизвольно. Однако при увеличении скорости отверждения клея наблюдается снижение среднемассовой молекулярной массы полиметилметакрилата и снижение доли синдиотактических триад в его составе, что должно негативно отражаться на адгезионной прочности и теплостойкости клеевого соединения. Поэтому для улучшения физико-механических свойств клеевого соединения можно рекомендовать проводить отверждение клея при пониженной температуре (наименьшая рассмотренная температура – 323 К) и пониженном отношении $[M_c]_0/[I]_0$ (наименьшее рассмотренное значение $[M_c]_0/[I]_0 = 0.1$). Наиболее подходящий для этого инициатор – гидропероксид этилбензола. Из трех рассмотренных инициаторов он медленнее всего распадается самопроизвольно.

3.2 Влияние конверсии метилметакрилата на функционирование радикальных и координационных активных центров в процессе радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида

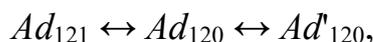
С применением кинетической модели проведен анализ функционирования радикальных и координационных активных центров в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием ПБ + ЦЦ при различной конверсии метилметакрилата. Целью данного анализа являлось установление причин проявления гель-эффекта в данном процессе вопреки тому, что в нем, во-первых, заметную роль играет координационный рост цепи, для которого гель-эффект не свойственен, и, во-вторых, присутствуют реакции полимеризации с обратимой деактивацией цепи, которые гель-эффект должны подавлять.

В результате вычислительного эксперимента установлены следующие кинетические особенности полимеризации метилметакрилата (условия эксперимента: температура полимеризации $T = 333$ К, начальные концентрации пероксида бензоила и цирконоцендихлорида 1 ммоль/л, начальная концентрация метилметакрилата 9.4 моль/л).

Все 4 временные зависимости конверсии ($U_{\text{общ}}$, U_p , U_{k1} и U_{k2}) имеют S-образную форму, характерную для свободнорадикальной полимеризации вследствие проявления в ней гель-эффекта (рис. 53). Для конверсии U_p , возникающей благодаря радикальному росту цепи, этот результат закономерен, поэтому временная зависимость конверсии U_p детально не анализировалась.

S-образная форма временных зависимостей U_{k1} и U_{k2} после $t = 400$ мин (рис. 53) связана с резким увеличением после этого момента времени концентраций аддуктов Ad_{121} и Ad_{111} соответственно (рис. 54 и 55). По какой причине происходит это увеличение? Из анализа кинетической схемы процесса и кинетического анализа, проведенного с помощью модели, можно сказать следующее.

1. Оба координационных активных центра имеют три формы, имеющие возможность обратимого превращения друг в друга. Для активного центра Ad_{121} эти превращения протекают по схеме



для активного центра Ad_{111} – по схеме

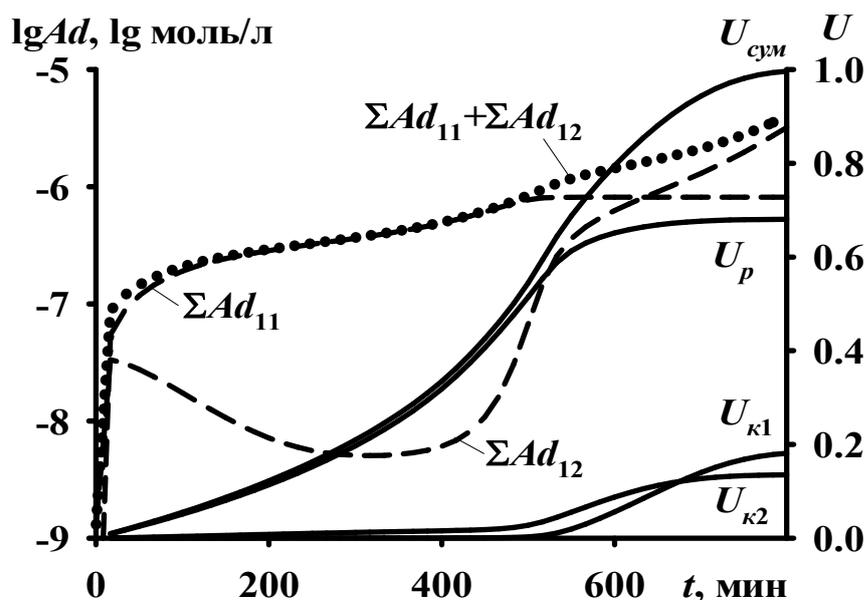


Рис. 53. Временные зависимости конверсии метилметакрилата U и суммы концентраций аддуктов цирконоцендихлорида различных типов $\Sigma Ad_{11} = \mu_{1100} + \mu'_{11000} + \mu_{1110}$, $\Sigma Ad_{12} = \mu_{1200} + \mu'_{12000} + \mu_{1210}$; температура полимеризации $T = 333$ К; $[I]_0 = [Mc]_0 = 1$ ммоль/л, $[M]_0 = 9.4$ ммоль/л, начальные концентрации остальных компонентов реакционной системы равны 0

Левое соединение в этих цепочках – сами активные центры. Центральное соединение – аддукты, имеющие в координационной сфере атома циркония вакантное место как для координации молекулы метилметакрилата, так и для присоединения радикально растущей цепи. Правое соединение – аддукты с отсутствующим в координационной сфере атома циркония местом для координации метилметакрилата или радикально растущей цепи. Таким образом, эти две цепочки превращений являются фактически аналогом механизма Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP) [142], но не для

радикального, а для координационного роста цепи. Здесь Ad'_{120} и Ad'_{110} – это спящие формы активных центров, а Ad_{121} , Ad_{111} – активные формы активных центров. Аддукты Ad_{120} , Ad_{110} не имеют аналогов в OMRP, потому что, в отличие от одностадийного радикального роста цепи, координационный рост цепи состоит из двух стадий: стадии координации молекулы метилметакрилата к активному центру и стадии встройки этой молекулы в цепь.

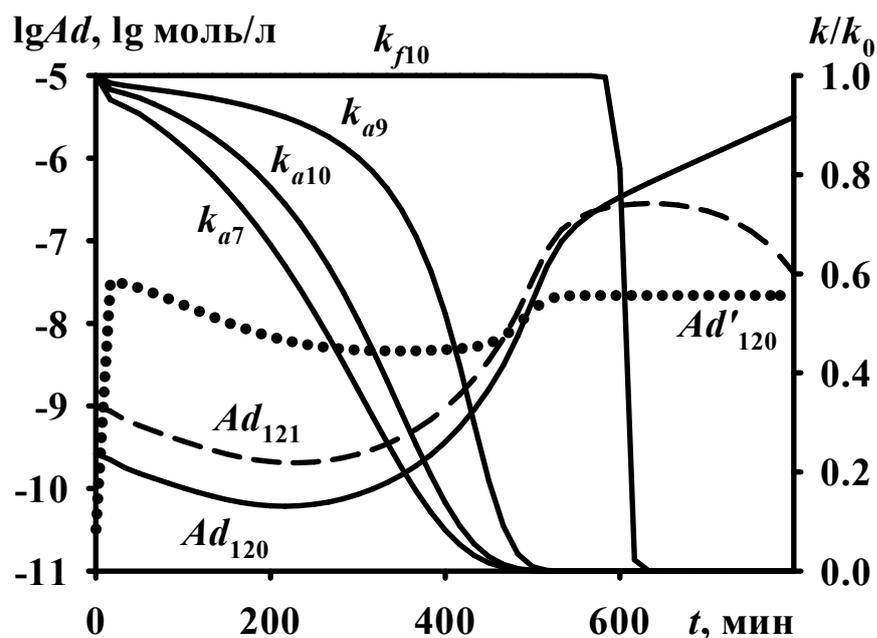
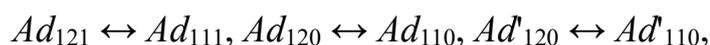


Рис. 54. Временные зависимости концентраций аддуктов Ad_{120} (μ_{1200}), Ad'_{120} (μ'_{12000}), Ad_{121} (μ_{1210}) и отношений различных диффузионно ограничиваемых констант скоростей реакций к своему начальному значению k/k_0

2. Цепочки превращений $Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad'_{120}$ и $Ad_{111} \leftrightarrow Ad_{110} \leftrightarrow Ad'_{110}$ предлагается по аналогии с механизмом OMRP называть Organometallic Mediated Radical-Coordination Polymerization (или OMRCSP). Расчеты показали, что также, как и в OMRP, в OMRCSP концентрации спящих форм Ad'_{120} и Ad'_{110} более чем на порядок превышают концентрации активных форм Ad_{121} и Ad_{111} (рис. 54 и 55).

3. Превращение координационных активных центров одного типа в координационные активные центры другого типа осуществляется за счет превращения одинаковых форм разных активных центров друг в друга по реакциям Reverse Atom Transfer Radical Polymerization (RATRP):



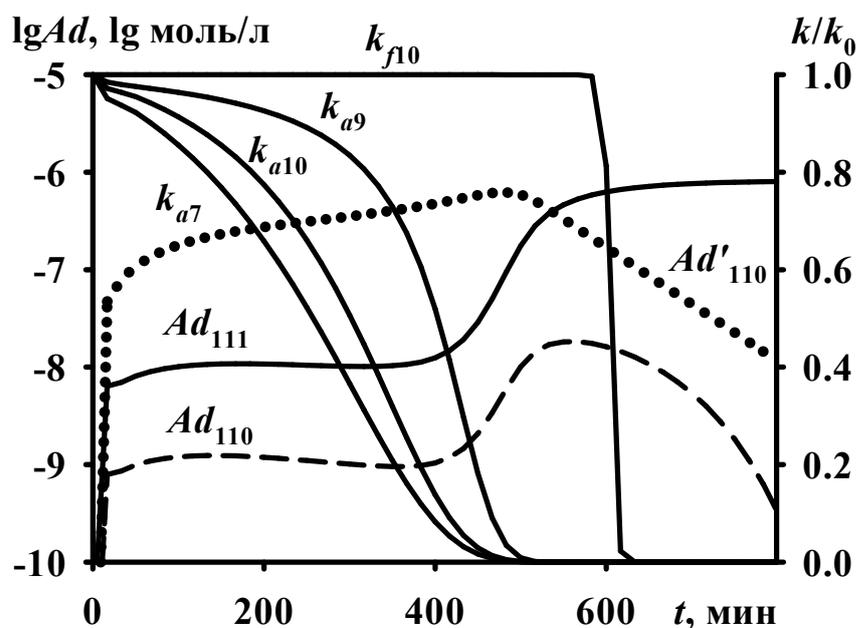


Рис. 55. Временные зависимости концентраций Ad_{110} (μ_{1100}), Ad'_{110} (μ'_{11000}), Ad_{111} (μ_{1110}) и отношений различных диффузионно ограничиваемых констант скоростей реакций к своему начальному значению k/k_0

4. Аддуктом, через который «осуществляется вход» в цепочки превращений OMRCР и RATRP, описанные выше, является Ad_{120} . Из всех фигурирующих в этих цепочках превращений аддуктов именно этот аддукт чаще всего является продуктом других реакций (рис. 43). То есть сначала увеличивается концентрация Ad_{120} , затем начинают расти концентрации аддуктов Ad'_{120} , Ad_{121} , Ad_{110} , Ad'_{110} , Ad_{111} . Этот процесс происходит очень быстро, и концентрации данных аддуктов выходят на плато уже в первые 5-10 мин полимеризации. После этого во всех реакциях OMRCР и RATRP устанавливается равновесие. Следовательно, изменение концентраций аддуктов различных типов с ростом времени полимеризации может быть объяснено через сдвиг положений равновесия в этих реакциях.

5. Положение равновесия в описанных выше реакциях связано с возникновением диффузионных ограничений на эти реакции и с тем, что для разных реакций диффузионные ограничения возникают в разные моменты времени (чем больше значение константы скорости реакции, тем раньше). Были проанализированы временные зависимости значений всех констант скоростей

реакций. Для наглядности дальнейших рассуждений некоторые из этих временных зависимостей представлены на рис. 54 и 55.

6. Значение константы скорости k_{a7} снижается с самого начала полимеризации (рис. 54). Из-за этого равновесие в реакции $Ad_{120} \leftrightarrow Ad'_{120}$ смещается влево. Кроме того, в реакции $Ad'_{120} \leftrightarrow Ad'_{110}$ из-за низкого значения константы скорости k_{j8} равновесие не достигается. Поэтому вместо нее фактически имеет место реакция $Ad'_{120} \rightarrow Ad'_{110}$. По этим двум причинам до времени полимеризации 400 мин концентрация аддукта Ad'_{120} снижается (рис. 54), а концентрация аддукта Ad'_{110} возрастает (рис. 55). Концентрация спящих форм координационных активных центров на порядок выше концентрации активных форм координационных активных центров, следовательно, по аналогии до времени полимеризации 400 мин суммарная концентрация аддуктов

$$\Sigma Ad_{12} = \mu_{1200} + \mu'_{12000} + \mu_{1210}$$

снижается, а суммарная концентрация аддуктов

$$\Sigma Ad_{11} = \mu_{1100} + \mu'_{11000} + \mu_{1110}$$

возрастает (рис. 53). Суммарная концентрация аддуктов $\Sigma Ad_{12} + \Sigma Ad_{11}$ на протяжении всего процесса полимеризации возрастает (рис. 53). Это происходит потому, что константы скоростей образования аддукта Ad_{120} , такие как k_{a6} и k_{a19} , не ограничиваются диффузионно (аддукты $Ad_{120}(0)$ и $Ad_{121}(0)$ – низкомолекулярные). То есть координационные активные центры продолжают образовываться в реакционной системе на протяжении всей полимеризации метилметакрилата.

7. Несмотря на то, что равновесие в реакции $Ad_{120} \leftrightarrow Ad'_{120}$ смещается влево, концентрация аддукта Ad_{120} с начала до 200 мин полимеризации уменьшается (рис. 54). Это связано с тем, что с уменьшением общей концентрации цирконоцендихлорида снижается скорость образования аддукта Ad_{120} , что, по-видимому, происходит быстрее, чем снижение значений констант скоростей k_{a7} и k_{a10} (рис. 54). То есть суммарная скорость образования аддукта Ad_{120} снижается с увеличением времени полимеризации быстрее, чем суммарная скорость его расходования. Вид временной зависимости концентрации аддукта Ad_{121} не требует отдельного объяснения, так как в реакции $Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{120}$ (координационный рост

цепи) устанавливается и сохраняется на протяжении всей полимеризации метилметакрилата равновесие, не подверженное диффузионным ограничениям. Оно незначительно сдвигается вправо из-за снижения концентрации метилметакрилата. Но, в целом, на протяжении всей полимеризации концентрации аддуктов Ad_{120} и Ad_{121} пропорциональны друг другу (рис. 54). Аналогично на протяжении всей полимеризации концентрации аддуктов Ad_{110} и Ad_{111} пропорциональны друг другу (рис. 55).

8. После того, как константы k_{a7} и k_{a10} обращаются практически в нуль при времени полимеризации ≈ 400 мин расход суммы концентраций аддуктов Ad_{120} и Ad_{121} становится нулевым. Но скорость образования аддукта Ad_{120} продолжает быть ненулевой. При нулевой k_{a10} и ненулевой k_{f10} (рис. 54) фактически начинает протекать необратимая реакция $Ad_{110} \rightarrow Ad_{120}$, и концентрации Ad_{120} и Ad_{121} начинают стремительно возрастать (рис. 54). Именно поэтому временная зависимость $U_{к1}$ приобретает S-образную форму (рис. 53).

После 400 мин снижение концентрации аддукта Ad_{110} из-за протекания реакции $Ad_{110} \rightarrow Ad_{120}$, нивелируется протеканием фактически тоже уже необратимых реакций $Ad'_{120} \rightarrow Ad'_{110} \rightarrow Ad_{110}$. Концентрации аддуктов Ad_{110} и Ad_{111} начинают стремительно возрастать (рис. 55). Именно поэтому временная зависимость $U_{к2}$ приобретает S-образную форму (рис. 53).

С применением кинетической модели радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида проведен кинетический анализ функционирования радикальных и координационных активных центров в полимеризации метилметакрилата с участием иницирующей системы «пероксид бензоила + цирконоцендихлорид» при различной конверсии метилметакрилата. Установлено следующее.

1. В реакционной системе функционируют координационные активные центры двух типов. Каждый тип координационных активных центров имеет три

формы: активную, промежуточную и спящую. Активная форма (Ad_{121} , Ad_{111}) – это состояние активного центра со скоординированной молекулой метилметакрилата непосредственно перед ее встройкой в полимерную цепь. Промежуточная форма (Ad_{120} , Ad_{110}) – это состояние активного центра, в котором в координационной сфере циркония есть вакансии для координации молекулы метилметакрилата. Спящая форма (Ad'_{120} , Ad'_{110}) в отличие от промежуточной формы таких вакансий не имеет.

2. Большая часть координационных активных центров находится в спящей форме. Механизм перехода между формами активных центров похож на механизм Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP). Так как в данном случае вместо радикального протекает координационный рост цепи, предлагается называть этот механизм Organometallic Mediated Radical-Coordination Polymerization (OMRCP). В отличие от OMRP, в котором фигурируют две формы радикального активного центра и одна обратимая реакция перехода между ними, OMRCP содержит три формы координационного активного центра и две обратимые реакции между ними. Отличие связано с тем, что координационный рост цепи – двухстадийный (первая стадия – координация молекулы мономера, вторая стадия – ее встройка в полимерную цепь), а радикальный рост цепи – одностадийный.

3. Полицентровость координационных активных центров связана с возможностью существования координационных активных центров с различным количеством атомов хлора в качестве лигандов. В этой связи реакциями перехода между активными центрами различных типов служат реакции полимеризации с переносом атома. В случае радикальной полимеризации этот механизм называется Reverse Atom Transfer Radical Polymerization (RATRP). Превращение координационных активных центров одного типа в координационные активные центры другого типа осуществляется за счет превращения одинаковых форм активных центров разных типов друг в друга.

4. Реакции, описанные в пунктах 2 и 3 этого списка, – обратимые. При возникновении диффузионных ограничений значения констант скоростей прямых и обратных реакций уменьшаются с разной скоростью, так как чем выше значение

константы скорости реакции в кинетической области, тем быстрее снижается кажущееся значение константы скорости реакции. В связи с этим увеличение конверсии метилметакрилата приводит к изменению пропорций между концентрациями как форм, так и типов активных центров. В результате, если до 400 мин общий процесс формирования координационных активных центров приводит к увеличению концентрации спящей формы активных центров Ad'_{110} , то после 400 мин наблюдается резкое увеличение концентраций активных форм активных центров Ad_{121} и Ad_{111} . Из-за этого наблюдается резкое увеличение скорости координационного роста цепи и S-образная форма временной зависимости конверсии метилметакрилата, заполимеризовавшегося на координационных активных центрах. Внешнее проявление – S-образная форма временной зависимости конверсии метилметакрилата – похоже на проявление гель-эффекта. Но внутренняя причина этих внешних проявлений отлична от гель-эффекта. При гель-эффекте увеличение концентрации радикальных активных центров вызвано снижением скорости бимолекулярного обрыва цепи, а в рассматриваемом случае увеличение концентрации координационных активных центров вызвано переходом их спящей формы в активную форму.

3.3 Влияние условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора на скорость полимеризации и синдиотактичность полиметилметакрилата

Реакционные системы, включающие в себя метилметакрилат и полиметилметакрилатный макроинициатор, также как и реакционные системы, включающие в себя метилметакрилат и иницирующую систему «инициатор + цирконоцендихлорид», могут быть использованы в качестве акриловых клеев. Можно предположить, что в первом случае при отверждении клея должен получаться более синдиотактический полиметилметакрилат, чем во втором случае. Это предположение основывается на идее, что макроиницирующая способность полиметилметакрилата должна обеспечиваться в большей мере безобрывными

координационными активными центрами, а не радикальными активными центрами, которые к началу макроинициирования должны исчезнуть из полиметилметакрилата за счет обрыва радикально растущих цепей.

Для подтверждения или опровержения этой гипотезы с применением кинетической модели проведены вычислительные эксперименты, демонстрирующие влияние условий радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида на макроиницирующую способность получаемого полиметилметакрилата. Количественными оценками макроиницирующей способности полиметилметакрилата выступили скорость полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора и доля синдиотактических триад в составе получаемого при этом полиметилметакрилата.

Вычислительные эксперименты проведены при следующих условиях. Во всех вычислительных экспериментах начальная концентрация инициатора составляла $[I]_0 = 1$ ммоль/л, начальная концентрация метилметакрилата составляла $[M]_0 = 9.4$ моль/л.

Вычислительные эксперименты проведены при:

1. различных температурах синтеза макроинициатора $T_c = 323; 333; 343$ К и одинаковых начальной концентрации цирконоцендихлорида при синтезе макроинициатора $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л и температуре полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора $T_{пол} = 333$ К;

2. различных отношениях начальной концентрации цирконоцендилорида к начальной концентрации инициатора при синтезе макроинициатора $[Mc]_0/[I]_0 = 0.1, 1, 10$ и одинаковых температуре синтеза макроинициатора $T_c = 333$ К и температуре полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора $T_{пол} = 333$ К;

3. различных температурах полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора $T_{пол} = 323; 333; 343$ К и одинаковых температуре синтеза макроинициатора $T_c = 333$ К и начальной концентрации цирконоцендихлорида при синтезе макроинициатора $[Mc]_0 = 1$ ммоль/л;

4. различных типах инициатора – пероксиде бензоила, гидропероксиде этилбензола, аддукте гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия.

Результаты вычислительных экспериментов представлены на рис. 56-58.

Анализ результатов, включая значения констант скоростей реакций, найденных в результате решения обратной кинетической задачи (см. табл. 2), позволяет сформулировать следующие выводы.

1. Координационные активные центры представлены аддуктами двух типов Ad_{121} и Ad_{111} (это видно из рис. 43, так как на данных аддуктах протекает координационный рост цепи с константами скоростей k_{p2} и k_{p3}). Координационные активные центры 1-го типа Ad_{121} – более стереорегулирующие, чем координационные активные центры 2-го типа Ad_{111} (доли синдиотактических триад в полиметилметакрилате, производимом на активных центрах 1-го и 2-го типов, равны $S_{c1} = 0.79$, $S_{c2} = 0.73$ соответственно, табл. 5). В то же время координационные активные центры 2-го типа Ad_{111} , наоборот, более активные, чем координационные активные центры 1-го типа Ad_{121} , так как сумма констант скоростей координационного роста цепи на активных центрах 1-го типа Ad_{121} $k_{p2i} + k_{p2s} = 5.69 \cdot 10^0 \text{ с}^{-1} + 4.62 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1} = 5.19 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$ на порядок меньше, чем сумма констант скоростей координационного роста цепи на активных центрах 2-го типа Ad_{111} $k_{p3i} + k_{p3s} = 8.93 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1} + 5.21 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1} = 6.10 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$. Таким образом, влияние условий синтеза макроинициатора и полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора на скорость этой полимеризации и стереорегулярность получаемого полиметилметакрилата могут быть объяснены через влияние данных условий на концентрации координационных активных центров различных типов в составе макроинициатора. Закономерности этого влияния продемонстрированы на рис. 56.

Установлено, что при синтезе макроинициатора с участием инициирующей системы ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ концентрации координационных активных центров Ad_{121} и Ad_{111} близки друг к другу (см. рис. 56), при синтезе макроинициатора с участием инициирующих систем ПБ + ЦЦ и ГПЭБ + ЦЦ концентрация координационных активных центров 2-го типа Ad_{111} на полпорядка ниже концентраций координационных активных центров 1-го типа Ad_{121} . Поэтому во всех случаях скорость полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора,

полученного с участием ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ, выше скоростей полимеризации метилметакрилата с участием макроинициаторов, полученных с участием других иницирующих систем.

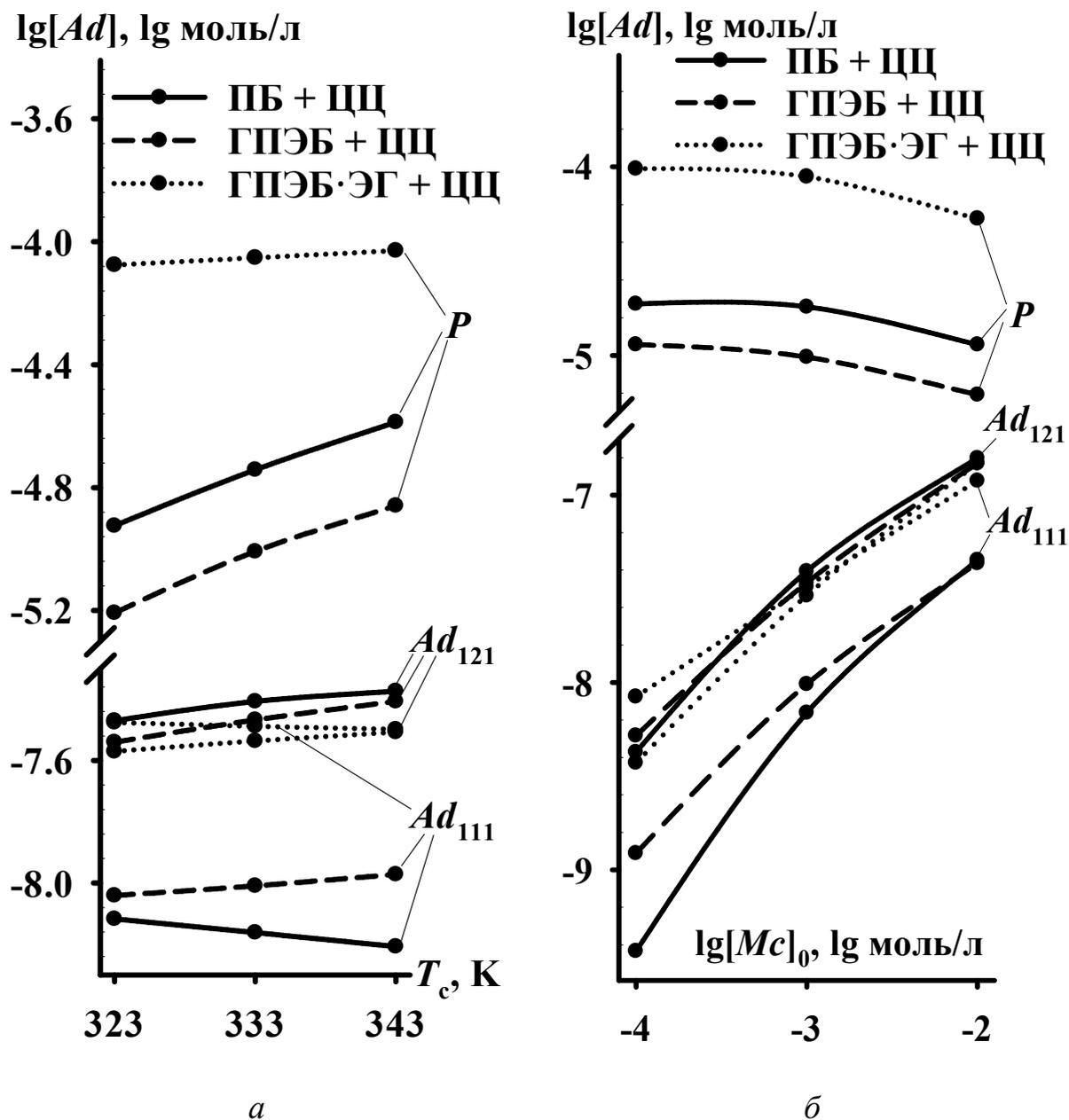


Рис. 56. Концентрации компонентов макроинициатора, синтезированного при различной температуре (а) и различном отношении $[Mс]_0/[L]_0$ (б): отбор макроинициатора в процессе его синтеза проводился при конверсии метилметакрилата $U = 0,6$; в реакцию систему макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата

2. Увеличение отношения $[Mc]_0/[I]_0$ в диапазоне от 0.1 до 10 значительно (не менее, чем на порядок) увеличивает концентрации активных центров всех типов во всех рассмотренных случаях (см. рис. 56, б). Это происходит, потому что с увеличением начальной концентрации цирконоцендихлорида $[Mc]_0$ возрастают скорости всех реакций в путях превращения, представленных на рис. 43, которые приводят к образованию координационных активных центров Ad_{121} и Ad_{111} . Вот основные из них:

1. $Mc \rightarrow Ad_{120}(0) \rightarrow Ad_{121}(0) \leftrightarrow Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{111}$.
2. $Mc \rightarrow Ad_{120}(0) \rightarrow Ad_{121}(0) \rightarrow Ad_{122}(0) \rightarrow Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{111}$.
3. $Mc \rightarrow Ad_{120}(0) \rightarrow Ad_{121}(0) \rightarrow Ad_{122}(0) \leftrightarrow Ad_{112}(0) \rightarrow Ad_{111} \leftrightarrow Ad_{121}$.
4. $Mc \rightarrow Ad'_{220} \rightarrow Ad_{121}(0) \leftrightarrow Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{111}$.
5. $Mc \rightarrow Ad'_{220} \rightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{111}$.
6. $Mc \rightarrow Ad'_{220} \rightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad_{110} \leftrightarrow Ad_{111} \leftrightarrow Ad_{121}$.
7. $Mc \rightarrow Ad_{120}(0) \rightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad_{110} \leftrightarrow Ad_{111} \leftrightarrow Ad_{121}$.
8. $Mc \rightarrow Ad_{120}(0) \rightarrow Ad_{121}(0) \rightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad_{110} \leftrightarrow Ad_{111} \leftrightarrow Ad_{121}$.
9. $Mc \rightarrow Ad'_{220} \rightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{111} \leftrightarrow Ad_{121}$.
10. $Mc \rightarrow Ad_{120}(0) \rightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{111}$.
11. $Mc \rightarrow Ad_{120}(0) \rightarrow Ad_{121}(0) \rightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{111}$.
12. $Mc \rightarrow Ad_{220} \rightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{111}$.
13. $Mc \rightarrow Ad_{220} \rightarrow Ad_{120} \leftrightarrow Ad_{110} \leftrightarrow Ad_{111} \leftrightarrow Ad_{121}$.
14. $Mc \rightarrow Ad_{220} \leftrightarrow Ad_{210} \rightarrow Ad_{110} \leftrightarrow Ad_{111} \leftrightarrow Ad_{121}$.

В результате скорость полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора тем выше (см. рис. 57, б), чем выше в составе макроинициатора содержание координационных активных центров Ad_{121} и Ad_{111} (см. рис. 56, б).

3. Расчетным путем (на основе расчетов по кинетической модели) установлено, что при 333 К радикальные активные центры, координационные активные центры 1-го типа Ad_{121} и координационные активные центры 2-го типа Ad_{111} в отдельности друг от друга производят полиметилметакрилат, в составе которого содержатся $S_p = 0.62$, $S_{k1} = 0.79$ и $S_{k2} = 0.73$ долей синдиотактических триад соответственно (см. табл. 5). Независимо от типа инициирующей системы в случае

полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора, синтезированного при $[M_c]_0/[L]_0 = 0.1$, при полной конверсии метилметакрилата в составе получаемого полиметилметакрилата содержится $S = 0.71-0.73$ долей синдиотактических триад (см. рис. 58, б), в случае полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора, синтезированного при $[M_c]_0/[L]_0 = 10$, при полной конверсии метилметакрилата доля синдиотактических триад в составе получаемого полиметилметакрилата равна уже $S = 0.67-0.69$ (см. рис. 58, б). Во-первых, каждая из этих долей S не превышает S_{k1} и S_{k2} (см. табл. 5). Это говорит о том, что во всех случаях (для всех рассмотренных иницирующих систем и при $[M_c]_0/[L]_0 = 0.1-10$) вклад радикальных активных центров (производящих полиметилметакрилат с $S_p = 0.62$) в формирование полиметилметакрилата ощутим. Во-вторых, каждая из этих долей S близка к доле синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата, получаемого с участием иницирующих систем ПБ + ЦЦ, ГПЭБ + ЦЦ и ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ ($S = 0.66-0.69$), т.е. гипотеза, о том, что в целях повышения стереорегулярности полиметилметакрилата полимеризация метилметакрилата должна проводиться с участием макроинициаторов, полученных с участием металлоценов, а не иницирующими системами, содержащими сами металлоцены, не подтверждается. По-видимому, это связано с тем, что часть иницирующей способности макроинициатора обеспечивается за счет образования радикальных активных центров при распаде содержащихся в макроинициаторе аддуктов, таких как Ad_{121} , Ad'_{120} , Ad'_{110} . Косвенно существенную роль радикальных активных центров в формировании иницирующей способности подтверждает тот факт, что увеличение $[M_c]_0/[L]_0$ приводит к снижению стереорегулярности полиметилметакрилата (см. рис. 57, б). Это может быть связано с увеличением начальных концентраций всех аддуктов в составе макроинициатора, в том числе и Ad_{121} , Ad'_{120} , Ad'_{110} , которые при распаде генерируют радикальные активные центры.

4. Увеличение температуры синтеза макроинициатора в диапазоне 323–343 К существенно более слабо сказывается на концентрациях активных центров Ad_{121} и Ad'_{111} , чем изменение $[M_c]_0/[L]_0$ в диапазоне 0.1–10 (см. рис. 56, а),

что обуславливает более слабое влияние температуры синтеза макроинициатора на скорость полимеризации метилметакрилата (см. рис. 57, а) и долю синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата (см. рис. 58, а). Таким образом, управлять макроиницирующей способностью полиметилметакрилата удобно в первую очередь за счет изменения отношения $[Mc]_0/[I]_0$ при его синтезе.

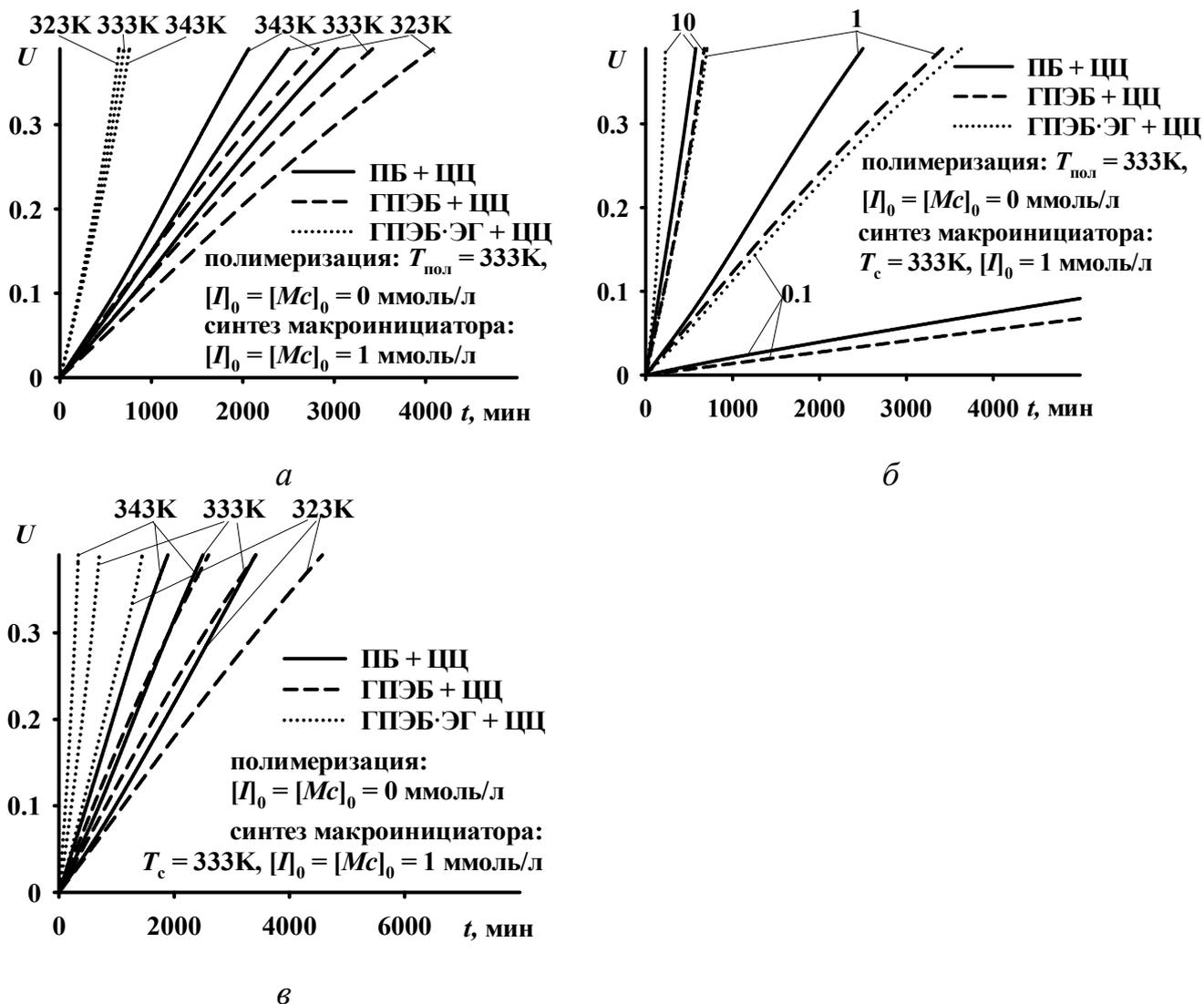


Рис. 57. Расчетные временные зависимости конверсии метилметакрилата в его полимеризации с участием полиметилметакрилатного макроинициатора при различной температуре синтеза макроинициатора T_c (а), различном отношении $[Mc]_0/[I]_0$ при синтезе макроинициатора (б) и различной температуре полимеризации $T_{отв}$ (в): отбор макроинициатора в процессе его синтеза проводился при конверсии метилметакрилата $U = 0.6$; в реакцию систему макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата; условия процессов указаны на рисунке

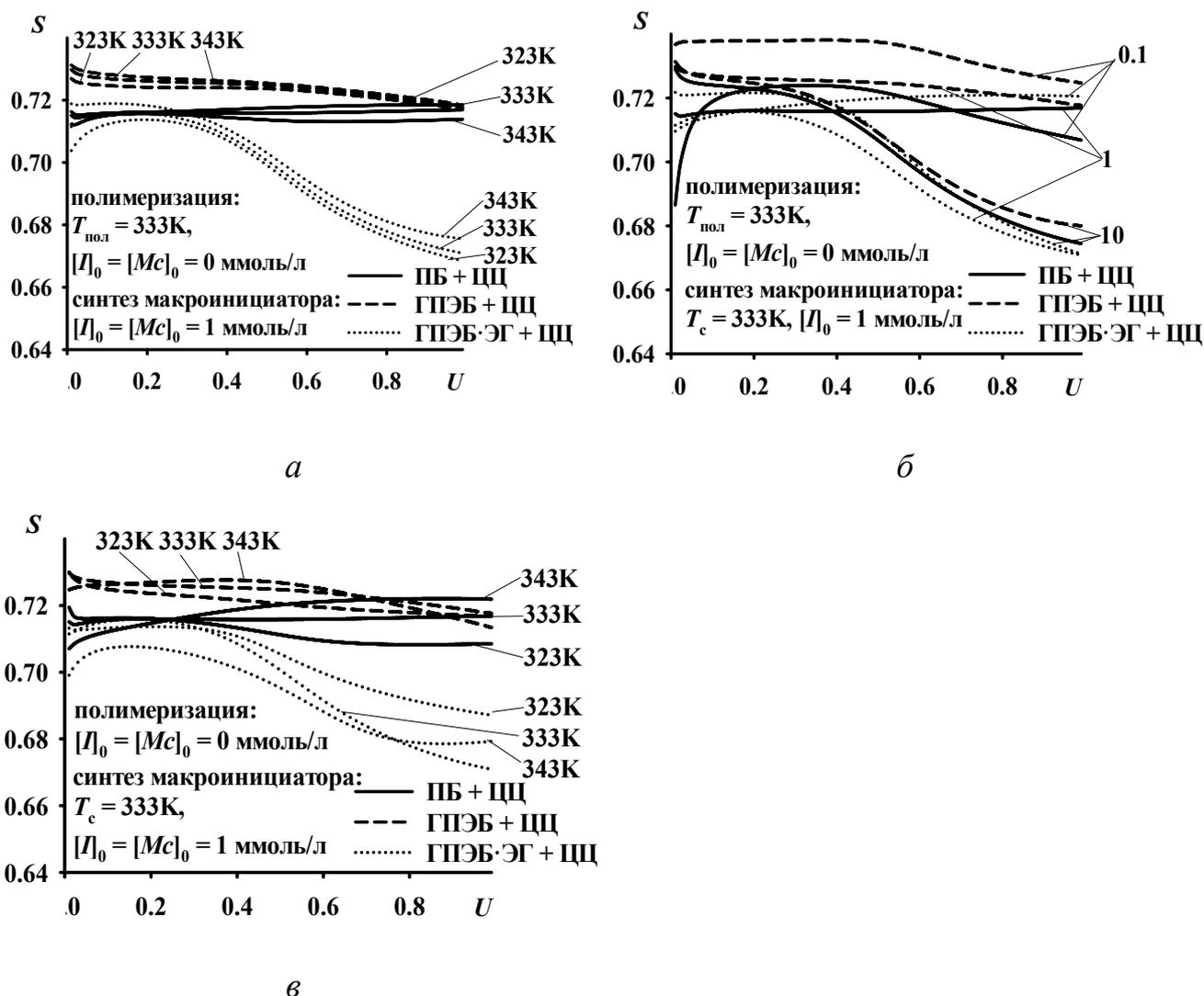


Рис. 58. Расчетные конверсионные зависимости доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата, получаемого в процессе полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора при различной температуре синтеза макроинициатора T_c (а), различном отношении $[Mc]_0/[I]_0$ при синтезе макроинициатора (б) и различной температуре полимеризации $T_{\text{отв}}$ (в): отбор макроинициатора в процессе его синтеза проводился при конверсии метилметакрилата $U = 0.6$; в клей макроинициатор вводился в количестве 3% от массы метилметакрилата; условия процессов указаны на рисунке

5. Увеличение температуры полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора приводит к возрастанию скорости полимеризации метилметакрилата (см. рис. 57, в). Этот результат не настолько тривиален, как

может показаться. На него влияют три фактора. Во-первых, с увеличением температуры возрастают значения констант скоростей реакций k_{p2i} , k_{p2s} , k_{p3i} , k_{p3s} , что должно увеличить скорость полимеризации. Во-вторых, при увеличении температуры полимеризации могут сместиться равновесия в обратимых реакциях $Ad_{121}(0) \leftrightarrow Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{111} \leftrightarrow Ad_{110} \leftrightarrow Ad'_{110} \leftrightarrow Ad'_{120} \leftrightarrow Ad_{120}$. Это может привести как к распаду активных центров Ad_{121} и Ad_{111} , так и, наоборот, к их образованию из других аддуктов, участвующих в этих обратимых реакциях. В-третьих, увеличение температуры полимеризации может способствовать увеличению концентрации радикальных активных центров, которые будут обеспечивать дополнительную иницирующую способность макроинициатора. В пользу этого говорит наблюдаемое при увеличении температуры полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора снижение доли синдиотактических триад в составе получаемого полиметилметакрилата (см. рис. 58, в). Эта закономерность наблюдается при полимеризации метилметакрилата с участием макроинициаторов, полученных с участием всех типов рассмотренных иницирующих систем (см. рис. 58, в). Увеличение концентрации радикальных активных центров должно происходить за счет смещения равновесия в OMRP-реакциях $Ad'_{120} \leftrightarrow Ad_{120}$, $Ad'_{110} \leftrightarrow Ad_{110}$, $Ad_{121} \leftrightarrow Ad_{121}(0)$ вправо. По совокупности действия этих трех факторов и наблюдается указанное выше возрастание скорости полимеризации метилметакрилата с участием полиметилметакрилатного макроинициатора при увеличении температуры полимеризации. Существование данных факторов говорит о том, что состав макроинициатора, полученный при его синтезе, претерпевает изменения в процессе полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора из-за наличия в данном процессе множества обратимых реакций превращения различных компонентов макроинициатора друг в друга (активных компонентов в неактивные и наоборот). Равновесие в этих реакциях может смещаться не только за счет изменения температуры полимеризации метилметакрилата, но и за счет добавления или удаления источника свободных радикалов, т.е. в гомогенном катализе с участием макроинициаторов, полученных с участием металлоценов, наблюдается ситуация, похожая на ту, которую в

гетерогенном катализе академик Г.К. Боресков назвал динамическим единством системы реактанты–катализатор [356]. Таким образом, в исследуемом процессе не только макроинициатор влияет на реакцию систему, но и состав реакционной системы влияет на макроиницирующую способность полиметилметакрилата.

Установлена связь скорости полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора и доли синдиотактических триад в составе получаемого в этом процессе полиметилметакрилата с составом макроинициатора и с условиями его синтеза. Установлено, что с возрастанием содержания в макроинициаторе координационных активных центров, т.е. при увеличении температуры синтеза макроинициатора (за исключением применения иницирующей системы ГПЭБ·ЭГ + ЦЦ) и при увеличении отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора $[Mc]_0/[I]_0$, наблюдается увеличение скорости полимеризации метилметакрилата. Увеличение температуры полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора также приводит к возрастанию скорости этой полимеризации. Таким образом, закономерности влияния температуры на скорость полимеризации метилметакрилата в случаях макроинициаторов, полученных с участием иницирующих систем пероксидный инициатор или гидропероксидный инициатор + цирконоцендихлорид (представлены в данной диссертации), пероксид бензоила + титаноцендихлорид (получены в работе [357]) и пероксид бензоила + ферроцен (получены в работе [358]), оказались идентичны. Закономерности влияния $[Mc]_0/[I]_0$ на скорость полимеризации метилметакрилата с участием макроинициаторов, полученных с участием иницирующих систем пероксид бензоила + титаноцендихлорид и пероксидный инициатор или гидропероксидный инициатор + цирконоцендихлорид, оказались идентичны и отличаются от аналогичных закономерностей влияния $[Mc]_0/[I]_0$ на скорость полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора, полученного с участием

инициирующей системы пероксид бензоила + ферроцен. Причины этих различий заключаются в том, что ферроцен существенно более активно взаимодействует с инициатором, чем титаноцендихлорид и цирконоцендихлорид, из-за чего избыток ферроцена по отношению к инициатору способствует сильному исчерпанию инициатора и, следовательно, снижению концентрации радикальных активных центров при синтезе макроинициатора (этот эффект не наблюдается при синтезе макроинициатора в присутствии избытка титаноцендихлорида или цирконоцендихлорида по отношению к инициатору).

Установлено, что в случае полимеризации метилметакрилата с участием инициирующих систем пероксидный инициатор или гидропероксидный инициатор + цирконоцендихлорид и в случае полимеризации метилметакрилата с участием макроинициатора, полученного с участием данных инициирующих систем, доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата имеют примерно равные значения. Это объясняется тем, что в макроинициаторе часть инициирующей способности обеспечивается за счет образования радикальных активных центров при распаде содержащихся в макроинициаторе аддуктов. В таком случае состав реакционной системы и условия полимеризации метилметакрилата должны влиять на равновесия в обратимых реакциях между различными аддуктами (производными цирконоцендихлорида) и концентрацию радикально растущих цепей, образующихся при распаде этих аддуктов, поэтому в данной диссертации постулирован принцип динамического единства макроинициатора и реакционной системы: не только макроинициатор влияет на состав реакционной системы, но и реакционная система влияет на инициирующую способность макроинициатора.

Полученные результаты обладают практической значимостью, так как позволяют признать замену инициатора на макроинициатор в рецептуре акрилового клея нецелесообразной с точки зрения увеличения синдиотактичности полиметилметакрилата.

Результаты, представленные в главе 3 диссертации, опубликованы в статьях [351, 359, 360] и тезисах докладов конференций [361, 362].

На разных этапах выполнения данной работы соавторами в публикациях [352-354, 359-362] являлись К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Н.В. Улитин, В.П. Бондаренко, А.В. Беккер, Э.М. Сабитова, А.О. Кайдарова, Я.Л. Люлинская, С.В. Колесов, Н.А. Новиков, Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Я.О. Межуев, Х.Э. Харлампици, О.В. Стоянов. К.А. Терещенко – руководитель диссертации – поставил цель и задачи, принимал участие в обсуждении результатов и выводов диссертации и написании публикаций. Н.В. Улитин и Д.А. Шиян принимали участие в обсуждении результатов диссертации и написании публикаций, осуществляли консультации в сфере решения прямых и обратных кинетических задач. С.В. Колесов принимал участие в обсуждении экспериментальных данных о радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида, полученных под его руководством и использованных для решения обратной кинетической задачи в диссертации. В.П. Бондаренко, А.В. Беккер, Э.М. Сабитова, А.О. Кайдарова оказывали помощь на этапе визуализации результатов вычислительных экспериментов. Н.М. Нуруллина, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова под руководством Х.Э. Харлампици получили экспериментальные данные о кинетике окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола в присутствии 2-этилгексаноата кадмия. Н.А. Новиков, Я.Л. Люлинская принимали участие в построении кинетической модели окисления этилбензола и разложения гидропероксида этилбензола в присутствии 2-этилгексаноата кадмия. О.В. Стоянов консультировал по вопросам технологии отверждения акрилового клея.

Личный вклад автора диссертации заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения поставленных задач, анализе результатов, формулировании выводов и участии в написании и подготовке публикаций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках кинетического моделирования радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида получены следующие результаты.

1. Обоснован механизм каталитического действия цирконоцендихлорида на реакции радикального и координационного роста цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата. Установлены 40 температурных аррениусовских зависимостей констант скоростей реакций этого механизма и 5 значений констант скоростей фотоиницируемых реакций при температуре 333 К. Установлено, что этот механизм включает 19 значимых для кинетики полимеризации реакций. Показано, что в данной полимеризации цирконоцендихлорид в большей степени работает не как контролирующий агент радикальной полимеризации, а как катализатор одновременно и радикального, и координационного роста цепи, причем образование координационных активных центров 2-х типов происходит по реакциям с наименьшими стерическими затруднениями.

2. Установлено, что при концентрациях инициатора и цирконоцендихлорида, равных 1 ммоль/л, увеличение температуры от 323 К до 343 К приводит к возрастанию скорости радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида (в 5 раз, в 2 раза и в 1.5 раза при иницировании пероксидом бензоила (ПБ), гидропероксидом этилбензола (ГПЭБ) и аддуктом гидропероксида этилбензола с 2-этилгексаноатом кадмия (ГПЭБ·ЭГ) соответственно), снижению среднемассовых молекулярных масс полиметилметакрилата и доли синдиотактических триад в его составе (в общем диапазоне от 0.70 до 0.64 и более узких диапазонах в зависимости от типа инициатора). Это вызвано увеличением концентрации радикально растущих цепей и снижением доли синдиотактических триад в полиметилметакрилате, получаемом на каждом типе активных центров.

При температуре 333 К и начальной концентрации инициатора 1 ммоль/л увеличение отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к

начальной концентрации инициатора от 0.1 до 10 приводит к возрастанию скорости полимеризации (в 1.5 раза, в 13 раз и в 7 раз при иницировании ПБ, ГПЭБ и ГПЭБ·ЭГ соответственно), увеличению доли метилметакрилата, заподимеризовавшегося на координационных активных центрах и, как следствие, увеличению доли синдиотактических триад в составе полиметилметакрилата (в общем диапазоне от 0.64 до 0.71 и более узких диапазонах в зависимости от типа инициатора). При этом среднемассовая молекулярная масса полиметилметакрилата уменьшается в случае гидропероксидных инициаторов и увеличивается в случае пероксида бензоила.

3. Установлено, что в радикальной полимеризации метилметакрилата с участием цирконоцендихлорида с увеличением конверсии метилметакрилата возрастает концентрация не только радикальных активных центров, но и концентрация координационных активных центров. Это происходит, потому что в механизме каталитического действия цирконоцендихлорида реакции механизмов металлоорганически опосредованной радикальной полимеризации (от англ. Organometallic Mediated Radical Polymerization, или OMRP) и радикальной полимеризации с переносом атома (от англ. Atom Transfer Radical Polymerization, или ATRP) являются частью более крупного механизма, названного металлоорганически опосредованной радикально-координационной полимеризацией (от англ. Organometallic Mediated Radical-Coordination Polymerization, OMRCP), который позволяет контролировать скорость координационного роста цепи за счет изменения соотношения между концентрациями активных и спящих форм координационных активных центров. Из-за неравномерного влияния диффузионных ограничений на константы скоростей реакций механизма OMRCP при увеличении конверсии метилметакрилата спящие формы координационных активных центров переходят в их активные формы.

4. Установлено, что макроиницирующая способность полиметилметакрилата возрастает в 1.5 раза с увеличением температуры его синтеза с участием ПБ и ГПЭБ от 323 К до 343 К (при начальных концентрациях

инициатора и цирконоцендихлорида 1 ммоль/л) и возрастает в 33 раза, в 42 раза и в 14 раз с увеличением отношения начальной концентрации цирконоцендихлорида к начальной концентрации инициатора (ПБ, ГПЭБ и ГПЭБ·ЭГ соответственно) от 0.1 до 10 (при начальной концентрации инициатора 1 ммоль/л и температуре синтеза макроинициатора 333 К). Макроиницирующая способность полиметилметакрилата обеспечивается не только координационными, но и радикальными активными центрами, образующимися *in situ*.

Результаты работы найдут развитие при исследовании каталитического действия цирконоцендихлорида в другом объекте – радикальной полимеризации стирола. Эксперимент и квантово-химические расчеты подтверждают существенное влияние типа мономера на механизм каталитического действия металлоценов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Habashi, R.B. A detailed description of methyl methacrylate free radical polymerization using different heating policies under isothermal and non-isothermal conditions: a kinetic Monte Carlo simulation / R.B. Habashi, M. Najafi, P. Mostafaei, B. Shojaei // *International Journal of Modelling and Simulation*. – 2021, - V. 41, №2. – P. 101-119.
2. Moad, G. Radical polymerization / G. Moad // *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. – 2012. – V. 3. – P. 59-118.
3. Morawetz, H. *Polymers: the origins and growth of a science* / H. Morawetz. – New York: Dover Publications, 1995. – 306 p.
4. Solomon, D.H. Structural defects in polymers – their identification and significance / D.H. Solomon, P. Cacioli, G. Moad // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – V. 57, №7. – P. 985-992.
5. Starnes, W.H.Jr. Mechanism and microstructure in the free-radical polymerization of vinyl chloride: Head-to-head addition revisited / W.H. Starnes Jr., B.J. Wojciechowski // *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. – 1993. – V. 70-71, №1. – 1-11.
6. Caraculacu, A.A. Chemical and molecular structure of poly(vinyl chloride) / A.A. Caraculacu // *Pure and Applied Chemistry*. – 1981. – V. 53, №2. – P. 385-400.
7. Starnes, W.H.Jr. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride) / W.H. Starnes Jr. // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – V. 27, №10. – P. 2133-2170.
8. McNeill, I.C. A study of the thermal degradation of methyl methacrylate polymers and copolymers by thermal volatilization analysis / I.C. McNeill // *European Polymer Journal*. – 1968. – V. 4, № 1. – P. 21-30.
9. Moad, G. A critical assessment of the kinetics and mechanism of initiation of radical polymerization with commercially available dialkyldiazene initiators / G. Moad // *Progress in Polymer Science*. – 2019. – V. 88. – P. 130-188.

10. Moad, G. Fate of the initiator in the azobis(isobutyronitrile)-initiated polymerization of styrene / G. Moad, D.H. Solomon, S.R. Johns, R.I. Willing // *Macromolecules*. – 1984. – V. 17, №5. – P. 1094-1099.

11. Moad, G. Selectivity of the reaction of free radicals with styrene / G. Moad, E. Rizzardo, D.H. Solomon // *Macromolecules*. – 1982. – V. 15, №3. – P. 909-914.

12. Moad, G. Structure of benzoyl peroxide initiated polystyrene: determination of the initiator-derived functionality by ^{13}C NMR / G. Moad, D.H. Solomon, S.R. Johns, R.I. Willing // *Macromolecules*. – 1982. – V. 15, №4. – P. 1188-1191.

13. Griffiths, P.G. Initiation pathways in the polymerization of alkyl methacrylates with tert-butoxy radicals / P.G. Griffiths, E. Rizzardo, D.H. Solomon // *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*. – 1982. – V. 17, №1. – P. 45-50.

14. Grant, R.D. Solvent effects on the reaction of t-butoxy radicals with methyl methacrylate / R.D. Grant, P.G. Griffiths, G. Moad, E. Rizzardo, D.H. Solomon // *Australian Journal of Chemistry*. – 1983. – V. 36, №12. – P. 2447-2454.

15. Bednarek, D. End groups of poly(methyl methacrylate-co-styrene) prepared with tert-butoxy, methyl, and/or phenyl radical initiation: effects of solvent, monomer composition, and conversion / D. Bednarek, G. Moad, E. Rizzardo, D.H. Solomon // *Macromolecules*. – 1988. – V. 21, №5. – P. 1522-1528.

16. Rappoport, Z. The chemistry of the cyano group / Z. Rappoport. – London-New York-Sydney-Toronto: John Wiley & Sons, 1970. – 1044 p.

17. Bevington, J.C. Further tracer studies of azoisobutyronitrile as an initiator for radical polymerizations / J.C. Bevington, H.G. Troth // *Transactions of the Faraday Society*. – 1962. – V. 58. – P. 186-191.

18. Niki, E. Solvent effects in the oxidation of hydrocarbons. II. Oxidations of tetralin in various solvents / E. Niki, Y. Kamiya, N. Ohta // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1969. – V. 42, №11. – P. 3224-3229.

19. Barry, G.T. Radical cage effects; comparison of solvent bulk viscosity and microviscosity in predicting the recombination efficiencies of radical cage pairs / G.T. Barry, D.J. Berg, D.R. Tyler // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – V. 138, №30. – P. 9389-9392.

20. Franck, J. Some remarks about free radicals and the photochemistry of solutions / J. Franck, E. Rabinowitsch // Transactions of the Faraday Society. – 1934. – V. 30. – P. 120-130.

21. Starnes, W.H.Jr. Poly(vinyl chloride) structural segments derived from azobis(isobutyronitrile) / W.H. Starnes, Jr., I.M. Plitz, F.C. Schilling, G.M. Villacortat // Macromolecules. – 1984. – V. 17, №12. – P. 2507-2512.

22. Ishiwata, H. Gas chromatographic determination of tetramethylsuccinonitrile in poly(vinyl chloride) products in contact with food / H. Ishiwata, T. Inoue, K. Yoshihira // Journal of Chromatography A. – 1986. – V. 370. – P. 275-279.

23. Fordham, P.J. Analysis for organic residues from aids to polymerization used to make plastics intended for food contact / P.J. Fordham, J.W. Gramshaw, L. Castle // Food Additives and Contaminants. – 2001. – V. 18, №5. – P. 461-471.

24. Moad, G. The reaction of benzoyloxy radicals with styrene-implications concerning the structure of polystyrene / G. Moad, E. Rizzardo, D.H. Solomon // Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry. – 1982. – V. 17, №1. – P. 51-59.

25. Awwad, N. Visible-light-initiated free-radical polymerization by homomolecular triplet-triplet annihilation / N. Awwad, A.T. Bui, E.O. Danilov, F.N. Castellano // Chem. – 2020. – V. 6, №5. – P. 3071-3085.

26. Xie, C. A novel acyl phosphine compound as difunctional photoinitiator for free radical polymerization / C. Xie, Z. Wang, Y. Liu, L. Song, L. Liu, Z. Wang, Q. Yu // Progress in Organic Coatings. – 2019. – V. 135. – P. 34-40.

27. Allushi, A. Conventional type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization / A. Allushi, C. Kutahua, C. Aydogan, J. Kreutzer, G. Yilmaz, Y. Yagci // Polymer Chemistry. – 2017. – V. 8, №12. – P. 1972-1977.

28. Ley, C. Free-radical photoring-opening polymerization of cyclic allylic sulfide: from photocleavable photoinitiators to three components photoredox systems / C. Ley, M. Eicher, H. Chaumeil, A.-S. Schuller, L. Halbardier, X. Allonas // Polymer. – 2023. – V. 268, №36. – Article 125691.

29. Nganga, J.B. Photoinduced radical polymerization by methyl fluoresceins under visible light and the application to signal amplification of hydrogen peroxide / J.B. Nganga, Y.J. Jung, Y. Si, M. Kim, H. Ko, G.T. Hwang, H.J. Lee, H.-I. Lee, J.K. Lee // *Dyes and Pigments*. – 2022. – V. 200. – Article 110163.

30. Yamawaki, M. Visible-light-induced decarboxylative radical polymerization in two-molecule photoredox system / M. Yamawaki, K. Matsumoto, T. Furutani, S. Sugihara, Y. Yoshimi // *Polymer*. – 2024. – V. 308. – Article 127336.

31. Sousa, C.M. Visible light radical photoinitiators of polymerization based on photochromic molecules / C.M. Sousa, J.R. Fernandes, P.J. Coelho // *Dyes and Pygments*. – 2024. – V. 226, №11. – Article 112139.

32. Ding, G. A novel iron-chelating polyimide network as a visible-light-driven catalyst for photoinduced radical polymerization / G. Ding, Q. Wang, F. Liu, Y. Dan, L. Jiang // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 42, №1. – P. 141-151.

33. Miller, K.R. Low temperature cure-on-command polymerization induced via free radical initiator in an oscillating magnetic field / K.R. Miller, M.D. Soucek // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – V. 100. – P. 111-117.

34. Bovey, F.A. Chain structure and conformation of macromolecules / F.A. Bovey. – N.Y.: Academic Press, 1982. – 258 p.

35. Tonelli, A.E. NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection / A.E. Tonelli. – New York: VCH, 1989. – 264 p.

36. Kanai, H. Stereochemistry in the polymerization of methacrylic esters / H. Kanai, T. Makimoto, T. Tsuruta // *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*. – 1965. – V. 68, №10. – P. 1947-1956.

37. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. – 4th edition. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 2366 p.

38. Chat, K. Stereoregulation, molecular weight, and dispersity control of PMMA synthesized via free-radical polymerization supported by the external high electric field / K. Chat, P.Maksym, K.Kaminski, K. Adrjanowicz // *ChemComm communication*. – 2022. – V. 58. – P. 5653-5656.

39. Chujo, R. NMR measurement of identical polymer samples by round robin method I. reliability of chemical shift and signal intensity measurements / R. Chujo, K. Hatada, R. Kitamaru, T. Kitayama, H. Sato, Y. Tanaka // *Polymer Journal*. – 1987. – V. 19. – P. 413-424.

40. Moad, G. Tacticity of poly(methyl methacrylate). evidence for a penultimate group effect in free-radical polymerization / G Moad, D.H. Solomon, T.H. Spurling, S.R. Johns, R.I. Willing // *Australian Journal of Chemistry*. V. 39, №1. – P. 43-50.

41. King, J. The measurement of the tacticity of poly(vinyl chloride) by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy / J. King, D.I. Bower, W.F. Maddams, H.Pyszora // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1983. – V. 184, №4. – P. 879-891.

42. Olaj, O. Evaluation of individual rate constants from the chain-length distribution of polymer samples prepared by intermittent (rotating sector) photopolymerization, 1. First experiences with styrene and methyl methacrylate / O.F. Olaj, P. Kremminger, I. Schnöll-Bitai // *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1988. – V. 9, №11. – P. 771-779.

43. Olaj, O. Evaluation of individual rate constants from the chain-length distribution of polymer samples prepared by intermittent (rotating sector) photopolymerization—2. The copolymerization system styrene-methyl methacrylate / O.F. Olaj, I. Schnöll-Bitai, P. Kremminger // *European Polymer Journal*. – 1989. – V. 25, №6. – P. 535-541.

44. O'Driscoll, K.F. Spatially intermittent polymerization / Spatially intermittent polymerization // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 1976. – V. 14, №4. – P. 869-881.

45. Kamachi, M. Search for highly resolved electron spin resonance spectra of the transient radical in radical polymerization / M. Kamachi // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2001. – V. 40, №3. – P. 269-285.

46. Sawicki, P. Determination of kinetic parameters of N-vinylpyrrolidone radical polymerization in water by pulsed electron polymerization-size exclusion

chromatography (PEP-SEC) / P. Sawicki, G. Lapienis, S. Kadlubowski, P. Ulanski, J.M. Rosiak // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2023. – V. 202. – Article 110543.

47. Beuermann, S. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization. 2. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate / S. Beuermann, M. Buback, T.P. Davis, R.G. Gilbert, R.A. Hutchinson, O.F. Olaj, G.T. Russell, J. Schweer, A.M. van Herk // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1997. – V. 198, №5. – P. 1545-1560.

48. Bywater, S. Photosensitized polymerization of methyl methacrylate in dilute solution above 100° C / S. Bywater // *Transactions of the Faraday Society*. – 1955. – V. 51. – P. 1267-1273.

49. Ivin, K.J. The equilibrium between methyl methacrylate and its polymer / K.J. Ivin // *Transactions of the Faraday Society*. – 1955. – V. 51. – P. 1273–1279.

50. Stevens, M.P. *Polymer Chemistry - An Introduction* 3 ed. / M.P. Stevens. – New York: Oxford University Press, 1999. – 571 p.

51. O’Driscoll, K.F. Monte Carlo simulation of pulsed laser polymerization / K.F. O’Driscoll, M.E. Kuindersma // *Macromolecular Theory and Simulations*. – V. 3, №2. – P. 469-478.

52. Marien, Y.W. An alternative method to estimate the bulk backbiting rate coefficient in acrylate radical polymerization / Y.W. Marien, P.H.M. Van Steenberge, K.B. Kockler, C. Barner-Kowollik, M.-F. Reyniers, D.R. D’hooge, G.B. Marina // *Polymer Chemistry*. – 2016. – №42. – P. 6521-6528.

53. Lugo, F.A. Secondary reactions during acrylate radical polymerization: determining their rate coefficients / F.A. Lugo, M. Edeleva, P.H.M. Van Steenberge, M.K. Sabbe // *Polymer*. – 2024. – V. 300. – Article 126938.

54. Chiefari, J. Preparation of macromonomers via chain transfer with and without added chain transfer agent / J. Chiefari, J. Jeffery, R.T.A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Controlled/Living Radical Polymerization* / American Chemical Society. – Pittsburgh, 2000. – P. 297-312.

55. Yamada, B. Free radical polymerization of cyclohexyl acrylate involving interconversion between propagating and mid-chain radicals / B. Yamada, M. Azukizawa, H. Yamazoe, D.J.T. Hill, P.J. Pomery // *Polymer*. – 2000. – V. 41. – P. 5611-5618.

56. Azukizawa, M. Radical polymerization of phenyl acrylate as studied by ESR spectroscopy: concurrence of propagating and mid-chain radicals / M. Azukizawa, B. Yamada, D.J.T. Hill, P.J. Pomery // *Macromolecular Chemistry and Physical*. – 2000. – V. 201. – P. 774-781.

57. Hirano, T. Macromonomer formation by sterically hindered radical polymerization of methyl acrylate trimer at high temperature / T. Hirano, B. Yamada // *Polymer*. – 2003. – V. 44. – P. 347-354.

58. Grady, M.C. Studies of higher temperature polymerization of n-butyl methacrylate and n-butyl acrylate / M.C. Grady, W.J. Simonsick, R.A. Hutchinson // *Macromolecular Symposia*. – 2002. – V. 182. – P. 149-168.

59. Drache, M. Identification of β scission products from free radical polymerizations of butyl acrylate at high temperature / M. Drache, M. Stehle, J. Mätzig, K. Brandl, M. Jungbluth, J.C. Namyslo, A. Schmidt, S. Beuermann // *Polymer Chemistry*. – 2019. – V. 10. – P. 1956-1967.

60. Viswanadhan, V.N. Poly(vinyl acetate) as a test of the Roedel mechanism for short branch formation / V.N. Viswanadhan, W.L. Mattice // *Die Makromolekulare Chemie*. – 1985. – V. 186, №3. – P. 633-640.

61. Buback, M. Critically evaluated termination rate coefficients for free-radical polymerization / M. Buback, M. Egorov, R.G. Gilbert, V. Kaminsky, O.F. Olaj, G.T. Russell, P. Vana, G. Zifferer // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2002. – V. 203. – P. 2570-2582.

62. Jiang, Q. Does bimolecular termination dominate in benzoyl peroxide initiated styrene free-radical polymerization? / Q. Jiang, D. Xia, C. Liu, Q. Jiang, J. Li, B. Han, B. Jiang, W. Huang, X. Xue, H. Yang, L. Jiang, Q. Dai // *Polymer*. – 2020. – V. 189. – Article 122184.

63. Beuermann, S. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments / S. Beuermann, M. Buback // *Progress in Polymer Science.* – 2002. – V. 27. – P. 191-254.

64. Yamada, B. ESR spectroscopic studies of radical polymerization / B. Yamada, D.G. Westmoreland, S. Kobatake, O. Konosu // *Progress in Polymer Science.* – 1999. – V. 24. – P. 565-630.

65. Cacioli, P. The use of model compounds in interpreting the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) / P. Cacioli, G. Moad, E. Rizzardo, A.K. Serelis, D.H. Solomon // *Polymer Bulletin.* – 1984. – V. 11. – P. 325-328.

66. Kashiwagi, T. Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates) / T. Kashiwagi, A. Inaba, J.E. Brown, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda // *Macromolecules.* – 1986. – V. 19. – P. 2160-2168.

67. Meisters, A. Thermal stability of poly(methyl methacrylate) / A. Meisters, G. Moad, E. Rizzardo, D.H. Solomon // *Polymer Bulletin.* – 1988. – V. 20. – P. 499-503.

68. Manring, L.E. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer / L.E. Manring // *Macromolecules.* – 1989. – V. 22. – P. 2673-2677.

69. Allen, G. *Comprehensive Polymer Science, Volume 3: Chain Polymerization I* / G. Allen, J.C. Bevington, G.C. Eastmond. – Oxford: Pergamon Press, 1989. – 897 p.

70. Flory, P.J. *Principles of polymer chemistry* / P.J. Flory. – Ithaca: Cornell University Press, 1953. – 106 p.

71. Donald, M.K. When Mayo falls short ($C_{tr} \gg 1$): the use of cumulative chain length distribution data in the determination of chain transfer constants (C_{tr}) for radical polymerizations / M.K. Donald, S.A.F. Bon // *Polymer Chemistry.* – 2020. – V. 11. – P. 4281-4289.

72. Studer, A. Silylated cyclohexadienes as new radical chain reducing reagents: preparative and mechanistic aspects / A. Studer, S. Amrein, F. Schleth, T. Schulte, J.C. Walton // *Journal of the American Chemical Society.* – 2003. – V. 125. – P. 5726-5733.

73. Vent, D.P. Factorial analysis of the kinetics of radical polymerization of methyl methacrylate / D.P. Vent, A.G. Lopatin, V.P. Savelyanov, B.A. Brykov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* – 2018. – V. 52, №5. – P. 825-831.

74. Norrish, R.G.W. Catalysed polymerization of methyl methacrylate in the liquid phase / R.G.W. Norrish, R.R. Smith // *Nature*. – 1942. – V. 150. – P. 336-337.

75. Trommsdorff, E. Zur polymerization des methacrylsäuremethylesters / E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally // *Die makromolekulare chemie*. – 1948. – V. 1. – P. 169-198.

76. Garg, D.K. Analytical solution of free radical polymerization: derivation and validation / D.K. Garg, C.A. Serra, Y. Hoarau, D. Parida, M. Bouquey, R. Muller // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47. – P. 4567-4586.

77. North, A.M. Diffusion-controlled termination during the initial stages of free radical polymerization of methyl methacrylate / A.M. North, G.A. Reed // *Transactions of the Faraday Society*. - 1961. – V. 57. - P. 859-870.

78. Jaso, V. Kinetic modeling of bulk free-radical polymerization of methyl methacrylate / V. Jaso, D. Stoiljkovic, R. Radicevic, O. Bera // *Polymer Journal*. – 2013. – V. 45. – P. 631-636.

79. Riazi, H. Experimental and theoretical study of the self-initiation reaction of methyl acrylate in free-radical polymerization / H. Riazi, A.A. Shamsabadi, M.C. Grady, A.M. Rappe, M. Soroush // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 57. – P. 532-539.

80. Cardenas, J.N. High-conversion polymerization. I. Theory and application to methyl methacrylate / J.N. Cardenas, K.F. O'Driscoll // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1976. – V. 14. – P. 883-897.

81. Tulig, T.J. Toward a molecular theory of the Trommsdorff effect / T.J. Tulig, M. Tirrell // *Macromolecules*. – 1981. – V. 14. – P. 1501-1511.

82. De Gennes, P.G. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles / *Journal of Chemical Physics*. – 1971. – V. 55. – P. 572-579.

83. Tefera, N. Modeling of free radical polymerization up to high conversion. II. Development of a mathematical model / N. Tefera, G. Weickert, K.R. Westerterp // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – V. 63. – P. 1663-1680.

84. Marten, F.L. High conversion diffusion-controlled polymerization / F.L. Marten, A.E. Hamielec // American Chemical Society Symposium Series. – 1979. – V. 104. – P. 43-70.

85. Chiu, W.Y. A computer model for the gel effect in free-radical polymerization / W.Y. Chiu, G.M. Carratt, D.S. Soong // Macromolecules. – 1983. – V. 16. – P. 348-357.

86. Fujita, H. Concentration and temperature dependence of diffusion coefficients for systems polymethyl acrylate and n-alkyl acetates / H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto // Transactions of the Faraday Society. – 1960. – V. 56. – P. 424-437.

87. Achilias, D. Modeling of diffusion-controlled free-radical polymerization reactions / D. Achilias, C. Kiparissides // Journal of Applied Polymer Science. – 1988. – V. 35, №5. – P. 1303-1323.

88. Vrentas, J.S. Diffusion in polymer-solvent systems. I. Reexamination of the free-volume theory / J.S. Vrentas, J.L. Duda // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1977. – V. 15, №3. – P. 403-416.

89. Vrentas, J.S. Diffusion in polymer-solvent systems. II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight // J.S. Vrentas, J.L. Duda // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1977. – V. 15, №3. – P. 417-439.

90. Vivaldo-Lima, E. Auto-acceleration effect in free radical polymerization. A comparison of the CCS and MH models / E. Vivaldo-Lima, A.E. Hamielec, P.E. Wood // Polymer Reaction Engineering. – 1994. – V. 2. – P. 17-85.

91. Smoluchowski, M. Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen / M. Smoluchowski // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1918. – V. 92. – P.129-168.

92. Victoria-Valenzuela, D. Autoacceleration in bulk free-radical polymerization: effect of chain transfer / D. Victoria-Valenzuela, J. Herrera-Ordonez, C.L.A. Ricardo, M. Estevez // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2018. – V. 219. – P. 1700434.

93. Garg, D.K. Analytical solution of free radical polymerization: applications- implementing gel effect using CSS model / D.K. Garg, C.A. Serra, Y. Hoarau, D. Parida, M. Bouquey. R. Muller // Macromolecules. – 2014. – V. 47, №23. – P. 8178-8189.

94. Garg, D.K. Analytical solution of free radical polymerization: applications- implementing gel effect using AK model / D.K. Garg, C.A. Serra, Y. Hoarau, D. Parida, M. Bouquey, R. Muller // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47, №21. – P. 7370-7377.

95. Zhou, Y.-N. State-of-the-art and progress in method of moments for the model-based reversible-deactivation radical polymerization / Y.-N. Zhou, Z.-H. Luo // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2016. – V. 10, №6. – P. 516-534.

96. Mastan, E. Modeling and theoretical development in controlled radical polymerization / E. Mastan, X. Li, S. Zhu // *Progress in Polymer Science*. – 2015. – V. 45. – P. 71-101.

97. Berkenwald, E. Mathematical model for the bulk polymerization of styrene chemically initiated by sequential and total decomposition of the trifunctional initiator diethyl ketone triperoxide / E. Berkenwald, C. Spies, G. Morales, D. Estenoz // *Polymer Engineering and Science*. – 2015. – V. 55, №1. – P. 145-155.

98. Meimaroglou, D. Review of Monte Carlo methods for the prediction of distributed molecular and morphological polymer properties / D. Meimaroglou, C. Kiparissides // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2014. – V. 53, №22. – P. 8963-8979.

99. Brandão, A.L.T. When polymer reaction engineers play dice: applications of Monte Carlo models in PRE / A.L.T. Brandão, J.B.P. Soares, J.C. Pinto, A.L. Alberton // *Macromolecular Reaction Engineering*. – 2015. – V. 9, №3. – P. 141-185.

100. Najafi, M. An exhaustive study of chain-length-dependent and diffusion-controlled free radical and atom-transfer radical polymerization of styrene / M. Najafi, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl // *Journal of Polymer Research*. – 2011. – V. 18, №6. – P. 1539-1555.

101. Polanowski, P. Synthesis of star polymers by “core-first” one-pot method via ATRP: Monte Carlo simulations / P. Polanowski, J.K. Jeszka, K. Matyjaszewski // *Polymer*. – 2014. – V. 55, №10. – P. 2552-2561.

102. Serajian, S. The impacts of feed fraction on copolymer microstructure in ATRcP: a kinetic Monte Carlo simulation / S. Serajian, M. Najafi, A. Amiri // *International Journal of Modelling and Simulation*. – 2019. – V.39, №2. – P. 96-109.

103. Hlalele, L. RAFT-mediated ab initio emulsion copolymerization of 1,3-butadiene with acrylonitrile / L. Hlalele, D.R. D'hooge, C.J. Dürr, A. Kaiser, S. Brandau, C. Barner-Kowollik // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47, №9. – P. 2820-2829.

104. Schroeder, H. Modeling atom-transfer radical polymerization of butyl acrylate / H. Schroeder, J. Buback, J. Schrooten, M. Buback, K. Matyjaszewski // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2014. – V. 23, №4. – P. 279-287.

105. Middleman, S. Fundamentals of polymer processing / S. Middleman. – New York: McGraw-Hill, 1977. –362 p.

106. Corrigan, N. Reversible-deactivation radical polymerization (controlled/living radical polymerization): from discovery to materials design and applications / N. Corrigan, K. Jung, G. Moad, C.J. Hawker, K. Matyjaszewski, C. Boyer // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – V. 111. – P. 101311.

107. Jenkins, A.D. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called “controlled” radical or “living” radical polymerization (IUPAC recommendations 2010) / A.D. Jenkins, R.G. Jones, G. Moad // *Pure and Applied Chemistry*. – 2010. – V. 82, №2. – P. 483-491.

108. Goto, A. Kinetics of living radical polymerization / A. Goto, T. Fukuda // *Progress in Polymer Science*. – 2004. – V. 29. – P. 329-385.

109. Lyu, J. Active kinetic chain length: guide for control in atom transfer radical polymerization / J. Lyu, Y. Li, Z. Li, M. Johnson, S. Sosnowski, R. Szymanski, K. Matyjaszewski, W. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 474. – Article 145548.

110. Kokcu, E. Orthogonal synthesis and modification of hyperbranched polymers via different colors of light / E. Kokcu, M. Ciftci, M.A. Tasdelen // *Journal of Polymer Science*. – 2024. – V. 62. – P. 2094-2102.

111. Shahrokhinia, A. Orthogonal synthesis and modification of polymer materials / A. Shahrokhinia, P. Biswas, J.F. Reuther // *Journal of Polymer Science*. – 2021. – V. 59, №16. – P. 1748-1786.

112. Corrigan, N. Mediating reaction orthogonality in polymer and materials science / N. Corrigan, M. Ciftci, K. Jung, C. Boyer // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – V. 60. – P. 1748-1781.

113. Corrigan, N. 100th anniversary of macromolecular science viewpoint: photochemical reaction orthogonality in modern macromolecular science / N. Corrigan, C. Boyer // *ACS Macro Letters*. – 2019. – V. 8, №7. – P. 812-818.

114. Gräfe, D. Adding chemically selective subtraction to multi-material 3D additive manufacturing / D. Gräfe, A. Wickberg, M.M. Zieger, M. Wegener, E. Blasco, C. Barner-Kowollik // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9, №1. – P. 2788-2793.

115. Qiu, W. FADH₂-mediated radical polymerization amplification for micro-RNA21 detection / W. Qiu, J. Zhang, N. Ma, J. Kong, X. Zhang // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2024. – V. 306. – Article 123548.

116. Zhang, Z. Synthesis of polymers with on-demand sequence structures via dually switchable and interconvertible polymerizations / Z. Zhang, T.-Y. Zeng, L. Xia, C.-Y. Hong, D.-C. Wu, Y.-Z. You // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9, №1. – P. 2577-2585.

117. Kowalik, P. Ag-In-Zn-S alloyed nanocrystals as photocatalysts of controlled light-mediated radical polymerization / P. Kowalik, P. Bujak, M. Penkala, A. Iuliano, I. Wielgus, K. Peret, A. Pron // *Chemical Communications*. – 2024. – V. 60. – P. 4326-4329.

118. Zeppuhar, A.N. Lamp vs laser: a visible light photoinitiator that promotes radical polymerization at low intensities and cationic polymerization at high intensities / A.N. Zeppuhar, D.E. Falvey // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2023. – V. 88. – P. 9870-9876.

119. Suerkan, A. Highly conjugated visible and near-infrared light photoinitiating systems for radical and cationic polymerizations / A. Suerkan, E.A. Alkan, K. Kaya, Y.A. Udum, L. Toppare, Y. Yagci // *Progress in Organic Coatings*. – 2021. – V. 154. – Article 106189.

120. Vebr, A. Nitroxide mediated radical polymerization for the preparation of poly(vinyl chloride) grafted poly(acrylate) copolymers / A. Vebr, M. Dallegre, L.

Autissier, C. Drappier, K.L. Jeune, D. Gigmes, A. Kermagoret // *Polymer Chemistry*. – 2022. – V. 13. – P. 3275-3283.

121. Gao, P. Improving the drug delivery characteristics of graphene oxide based polymer nanocomposites through the “one-pot” synthetic approach of single-electron-transfer living radical polymerization / P. Gao, M. Liu, J. Tian, F. Deng, K. Wang, D. Xu, L. Liu, X. Zhang, Y. Wei // *Applied Surface Science*. – 2016. - V. 378. – P. 22-29.

122. Flynn, S. Using temperature to modify the reaction conditions and outcomes of polymers formed using transfer-dominated branching radical telomerization (TBRT) / S. Flynn, O.B. Penrhyn-Lowe, S. Mckeating, S. Wright, S. Lomas, S.R. Cassin, P. Chambon, S.P. Rannard // *RSC Advances*. – 2022. – V. 12. – P. 31424-31431.

123. Cuthbert, J. STEM gels by controlled radical polymerization / J. Cuthbert, A.C. Balazs, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski // *Trends in Chemistry*. – 2020. – V. 2, №4. – P. 341-353.

124. Yeow, J. Up in the air: oxygen tolerance in controlled/living radical polymerization / J. Yeow, R. Chapman, A.J. Gormley, C. Boyer // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – V. 47. – P. 4357-4387.

125. Moad, G. RAFT Polymerization – methods, synthesis, and applications / G. Moad, E. Rizzardo. – Weinheim: WILEY-VCH GmbH, 2022. – 1240 p.

126. Satoh, K. Interconvertible and switchable cationic/PET-RAFT copolymerization triggered by visible light / K. Satoh, Z. Sun, M. Uchiyama, M. Kamigaito, J. Xu, C. Boyer // *Polymer Journal*. – 2019. – V. 52, №1. – P. 65-73.

127. Supej, M.J. Dual stimuli switching: interconverting cationic and radical polymerizations with electricity and light / M.J. Supej, B.M. Peterson, B.P. Fors // *Chem*. – 2020. – V. 6. – P. 1794-1803.

128. Hwang, J. Free radical and RAFT polymerization of vinyl esters in metal-organic-frameworks / J. Hwang, H.-C. Lee, M. Antonietti, B.V.K.J. Schmidt // *Polymer Chemistry*. – 2017. – V. 8. – P. 6204-6208.

129. Nitroxide mediated polymerization from fundamentals to applications in materials science / edited by D. Gigmes. – Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016. – 500 p.

130. Singha, N.K. Reversible deactivation radical polymerization. Synthesis and applications of functional polymers / N.K. Singha, J. Mays. – Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2020. – 304 p.

131. Pantazidis, C. Synthesis of a well-defined polyelectrolyte by controlled/“living” nitroxide-mediated radical polymerization. Kinetic study / C. Pantazidis, S. Andreou, E. Glynos, G. Sakellariou // *European Polymer Journal*. – 2020. – V. 134. – Article 109815.

132. Jing, Y. Synthesis of a bulky nitroxide and its application in the nitroxide-mediated radical polymerization / Y. Jing, M. Tesch, L. Wang, C.G. Daniliuc, A. Studer // *Tetrahedron*. – 2016. – V. 72. – P. 7665-7671.

133. Ma, N. Controllable radical polymerization of TEMPO redox for stable and sensitive enzyme electrode interface / N. Ma, S. Wang, M. Liu, H. Zhu, Q. Liu, J. Kong, T. Zhang // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2024. – V. 259. – P. 116417.

134. Zaremski, M.Y. TEMPO-mediated radical polymerization in the synthesis of poly(methyl methacrylate) macromonomer / M.Y. Zaremski, E.E. Aliev, E.S. Garina, N.S. Melik-Nubarov // *Mendeleev Communications*. – 2020. – V. 30. – P. 627-629.

135. Chmela, Š. Fluorescent dye-labeled TIPNO type regulator for nitroxide mediated reversible-deactivation radical polymerization / Š. Chmela, J. Kollár, L. Hřčková // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2015. – V. 307-308. – P. 123-130.

136. Hu, G. Synthesis of styrene-norbornene diblock copolymers via ring-opening metathesis polymerization and nitroxide-mediated radical polymerization / G. Hu, S. Lin, B. Zhao, F. Ng, Q. Pan // *European Polymer Journal*. – 2022. – V. 168. – Article 111085.

137. Kouki, S. The enhanced adsorption properties of molecular imprinted polymer material prepared using nitroxide-mediated radical deactivation reversible polymerization / S. Kouki, N. Jaoued-Grayaa, A. Anene, E. Beyou, Y. Chevalier, S. Hbaieb // *Polymer*. – 2022. – V. 249. – Article 124841.

138. Areephong, J. Triazine-mediated controlled radical polymerization: new unimolecular initiators / J. Areephong, K.M. Mattson, N.J. Treat, S.O. Poelma, J.W.

Kramer, H.A. Sprafke, A.A. Latimer, J.R. de Alaniz, C.J. Hawker // *Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 7. – P. 370-374.

139. Kermagoret, A. Combined nitroxide mediated radical polymerization techniques for block copolymer synthesis / A. Kermagoret, D. Gigmes // *Tetrahedron*. – 2016. – V. 72. – P. 7672-7685.

140. Hawker, C.J. Nitroxide-mediated free radical polymerization / C.J. Hawker, M.E. Piotti, E. Saldívar-Guerra // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. – 2016. – P. 1-15.

141. Hansen, K.-A. Nitroxide radical polymers – a versatile material class for high-tech applications / K.-A. Hansen, J.P. Blinco // *Polymer chemistry*. – 2018. – V. 9. – P. 1479-1516.

142. Poli, R. Organometallic mediated radical polymerization / R. Poli // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. – 2016. – P. 1-35.

143. Braunecker, W.A. Osmium-mediated radical polymerization / W.A. Braunecker, Y. Itami, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – P. 9402-9404.

144. Maria, S. Effect of electron donors on the radical polymerization of vinyl acetate mediated by [Co(acac)₂]: degenerative transfer versus reversible homolytic cleavage of an organocobalt(III) complex / S. Maria, H. Kaneyoshi, K. Matyjaszewski, R. Poli // *Chemistry – A European Journal*. – 2007. – V. 13, №9. – P. 2480-2492.

145. Kermagoret, A. In situ bidentate to tetradentate ligand exchange reaction in cobalt-mediated radical polymerization / A. Kermagoret, C. Jérôme, C. Detrembleur, A. Debaigne // *European Polymer Journal*. – 2015. – V. 62. – P. 312-321.

146. Kermagoret, A. Improved photo-induced cobalt-mediated radical polymerization in continuous flow photoreactors / A. Kermagoret, B. Wenn, A. Debaigne, C. Jérôme, T. Junkers, C. Detrembleur // *Polymer Chemistry*. – 2015. – P. 3847-3857.

147. Fliedel, C. Homolytically weak metal-carbon bonds make robust controlled radical polymerizations systems for “less-activated monomers” / C. Fliedel, R. Poli // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2019. – V. 880. – P. 241-252.

148. Coward, D.L. Understanding organometallic-mediated radical polymerization with an iron(II) amine-bis(phenolate) / D.L. Coward, B.R.M. Lake, M.P. Shaver // *Organometallics*. – 2017. – V. 36, №17. – P. 3322-3328.

149. Pesqueira, N.M. Visible light-induced radical polymerization of vinyl acetate mediated by organo-nickel N_2O_2 Schiff-base complexes / N.M. Pesqueira, C. Bignardi, L.F. Oliveira, A.E.H. Machado, V.P. Carvalho-Jr, B.E. Goi // *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. – 2019. – V. 437. – Article 114443.

150. Wu, Z. Tacticity control approached by visible-light induced organocobalt-mediated radical polymerization: the synthesis of crystalline poly(N,N-dimethylacrylamide) with high isotacticity / Z. Wu, C.-H. Peng, X. Fu // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 4387-4395.

151. Bignardi, C. Photoinduced organometallic mediating radical polymerization of acrylates mediated by Co^{II} complexes of non-symmetrical tetradentate Schiff-base ligands / C. Bignardi, L.F. Oliveira, N.M. Pesqueira, B.A. Riga-Rocha, A.E.H. Machado, V.P. Carvalho-Jr, B.E. Goi // *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. – 2022. – V. 423. – Article 113595.

152. Oliveira, L.F. Photocontrolled reversible-deactivation radical polymerization of butyl acrylate mediated by Salen-type Co^{II} complexes / L.F. Oliveira, C. Bignardi, N.M. Pesqueira, B.A. Riga-Rocha, A.E.H. Machado, V.P. Carvalho-Jr, B.E. Goi // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 159. – Article 110757.

153. Allan, L.E.N. Organometallic mediated radical polymerization / L.E.N. Allan, M.R. Perry, M.P. Shaver // *Progress in Polymer Science*. – 2012. – V. 37. – P. 127-156.

154. Debuigne, A. Organometallic-mediated radical polymerization of ‘less activated monomers’: fundamental, challenges and opportunities / A. Debuigne, C. Jérôme, C. Detrembleur // *Polymer*. – 2017. – V. 115. – P. 285-307.

155. Poli, R. Contribution of computations to metal-mediated radical polymerization / R. Poli // *Computational Quantum Chemistry*. – 2019. – Chap. 7. – P. 219-267.

156. Yamago, S. Precision polymer synthesis by degenerative transfer controlled/living radical polymerization using organotellurium, organostibine, and

organobismuthine chain-transfer agents / S. Yamago // Chemical Reviews. – 2009. – V. 109, №11. – P. 5051-5068.

157. Kitayama, Y. A synthetic route to ultra-high molecular weight polystyrene ($>10^6$) with narrow molecular weight distribution by emulsifier-free, emulsion organotellurium-mediated living radical polymerization (emulsion TERP) / Y. Kitayama, M. Okubo // Polymer Chemistry. – 2016. – V. 7. – P. 2573-2580.

158. David, G. Use of iodo compounds in radical polymerization / G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin // Chemical Reviews. – 2006. – V. 106, №9. – P. 3936-3962.

159. Abdollahi, M. Radical polymerization of butadiene mediated by molecular iodine: a comprehensive kinetic study on solution copolymerization with acrylonitrile / M. Abdollahi, M.A. Najiatloo // Polymer. – 2021. – V. 214. – Article 123255.

160. Liu, X. Catalyst-free iodine-mediated living radical polymerization under irradiation over a wide visible-light spectral scope / X. Liu, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu // Polymer Chemistry. – 2016. – V. 7. – P. 3576-3588.

161. Cheng, J. Photocontrolled iodine-mediated reversible-deactivation radical polymerization with a semifluorinated alternating copolymer as the macroinitiator / J. Cheng, K. Tu, E. He, J. Wang, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu // Polymer Chemistry. – 2020. – V. 11. – P. 7497-7505.

162. Tonnar, J. Controlled radical polymerization of styrene by iodine transfer polymerization (ITP) in *ab initio* emulsion polymerization / J. Tonnar, P. Lacroix-Desmazes // Polymer. – 2016. – V. 106. – P. 267-274.

163. Ni, Y. Iodine-mediated reversible-deactivation radical polymerization: a powerful strategy for polymer synthesis / Y. Ni, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu // Polymer Chemistry. – 2019. – V. 10. – P. 2504-2515.

164. Wang, J.-S. Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes / J.-S. Wang, K. Matyjaszewski // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – V. 117, №20. – P. 5614-5615.

165. Kato, M. Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminium bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization / M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura // *Macromolecules*. – 1995. – V. 28, №5. – P. 1721-1723.

166. Kamigaito, M. Metal-catalyzed living radical polymerization / M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto // *Chemical Reviews*. – 2001. – V. 101, №12. – P. 3689-3746.

167. Boyer, C. Copper-mediated living radical polymerization (atom transfer radical polymerization and copper(0) mediated polymerization): from fundamentals to bioapplications / C. Boyer, N.A. Corrigan, K. Jung, D. Nguyen, T.-K. Nguyen, N.N.M. Adnan, S. Oliver, S. Shanmugam, J. Yeow // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116, №4. – P. 1803-1949.

168. Yadav, V. Dispersity control in atom transfer radical polymerizations through addition of phenylhydrazine / V. Yadav, N. Hashmi, W. Ding, T.-H. Li, M.K. Mahanthappa, J.C. Conrad, M.L. Robertson // *Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 9. – P. 4332-4342.

169. Vargas, M.G. Living radical polymerization of hydrophobic monomers catalyzed by cyclometalated ruthenium(II) complexes: improved control and formation of block co-polymers / M.G. Vargas, G.M. Aquino, C.A. Lugo, S.L. Morales, J.E.T. González, R Le Lagadec, L. Alexandrova // *European Polymer Journal*. – 2018. – V. 108. – P. 171-181.

170. Ouchi, M. 50th anniversary perspective: metal-catalyzed living radical polymerization: discovery and perspective / M. Ouchi, M. Sawamoto // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50, №7. – P. 2603-2614.

171. Kim, S. N-heterocyclic carbene containing homogeneous Ru catalyst for aqueous atom transfer radical polymerization of water-soluble vinyl monomers / S. Kim, C. Kim, H. Chung // *Polymer*. – 2022. – V. 241. – Article 124537.

172. Xue, Z. Iron-catalyzed atom transfer radical polymerization / Z. Xue, D. He, X. Xie // *Polymer Chemistry*. – 2015. – V. 6, №10. – P. 1660-1687.

173. Poli, R. Iron-mediated reversible deactivation controlled radical polymerization / R. Poli, L.E.N. Allan, M.P. Shaver // *Progress in Polymer Science.* – 2014. – V. 39. – P. 1827-1845.

174. Bian, C. Photoinduced Fe-mediated atom transfer radical polymerization in aqueous media / C. Bian, Y.-N. Zhou, J.-K. Guo, Z.-H. Luo // *Polymer Chemistry.* – 2017. – V. 8. – P. 7360-7368.

175. Ribelli, T.G. Atom transfer radical polymerization: billion times more active catalysts and new initiation systems / T.G. Ribelli, F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski // *Macromolecular Rapid Communications.* – 2019. – V. 40. – Article 1800616.

176. Xu, X. A tripodal heptadentate Schiff base as an active ligand for atom transfer radical polymerization / X. Xu, C. Bao, M. Hong, D. Li, Q. Zhang // *Polymer Chemistry.* – 2020. – V. 11. – P. 6356-6364.

177. Thierer, L.M. Amino pyridine iron(II) complexes: Characterization and catalytic application for atom transfer radical polymerization and catalytic chain transfer / L.M. Thierer, S.E. Jenny, V. Shastri, M.R. Donley, L.M. Round, N.A. Piro, W.S. Kassel, C.L. Brown, T.J. Dudley, D.L. Zubris // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2020. – V. 924. – Article 121456.

178. Xu, X. A Schiff base ligand for photoinduced atom transfer radical polymerization / X. Xu, M. Hong, C. Bao, Y. Wang, J. Chen, D. Li, T. Wang, Q. Zhang // *Polymer Chemistry.* – 2021. – V. 12. – P. 1797-1805.

179. Xu, X. Photo-induced atom transfer radical polymerization of styrene using a highly active claw-type Schiff-base ligand / X. Xu, B. Peng, M. Hong, T. Wang, L. Fan, C. Bao, Q. Zhang // *European Polymer Journal.* – 2022. – V. 172. – Article 111201.

180. Cho, Y.-M. Physicochemical characteristics of lignin-g-PMMA/PLA blend via atom transfer radical polymerization depending on the structural difference of organosolv lignin / Y.-M. Cho, J.-H. Kim, J.-H. Choi, J.-C. Kim, S.-M. Cho, S.-W. Park, H.W. Kwak, I.-G. Choi // *International Journal of Biological Macromolecules.* – 2023. – V. 226. – P. 279-290.

181. Enayati, M. Cu(0)-mediated reversible-deactivation radical polymerization of n-butyl acrylate in suspension / M. Enayati, A. Abbaspourrad // *Polymer*. – 2018. – V. 153. – P. 464-473.

182. Wang, Y. Atom transfer radical polymerization in dispersed media with low-ppm catalyst loading / Y. Wang, F. Lorandi, M. Fantin, K. Matyjaszewski // *Polymer*. – 2023. – V. 275. – Article 125913.

183. Ramirez, L.M.F. Multi-reactive surfactant and miniemulsion atom transfer radical polymerization: An elegant controlled one-step way to obtain dextran-covered nanocapsules / L.M.F. Ramirez, J. Babin, M. Schmutz, A. Durand, J.-L. Six, C. Nouvel // *European Polymer Journal*. – 2018. – V. 109. P. 317-325.

184. Bultz, E. Ferrocene cocatalysis for ruthenium-catalyzed radical miniemulsion polymerization / E. Bultz, M. Ouchi, K. Fujimura, M. Sawamoto, M.F. Cunningham // *Polymer*. – 2016. – V. 106. – P. 313-319.

185. Wang, Y. Photoinduced atom transfer radical polymerization in ab initio emulsion / Y. Wang, S. Dadashi-Silab, F. Lorandi, K. Matyjaszewski // *Polymer*. – 2019. – V. 165. – P. 163-167.

186. Soejima, T. Control of stereochemistry in atom transfer radical addition and step-growth radical polymerization by chiral transition metal catalysts / T. Soejima, K. Satoh, M. Kamigaito // *Tetrahedron*. – 2016. – V. 72. – P. 7657-7664.

187. Li, Z. Nearly monodisperse unimolecular micelles *via* chloro-based atom transfer radical polymerization / Z. Li, K. Senthil, Y. Sun, Y. Wang, H. Huo, Y. Hao, Y. Liu, H. Chen, H. Li, Z. Zhang, G. Ungar, Q. Zhang, F. Liu // *Giant*. – 2021. – V. 7. – Article 100062.

188. Peng, B. Activation of different C-F bonds in fluoropolymers for Cu(0)-mediated single electron transfer radical polymerization / B. Peng, J. Wang, M. Li, M. Wang, S. Tan, Z. Zhang // *Polymer Chemistry*. – 2021. – V. 12. – P. 3132-3141.

189. Zhang, X. Reverse atom transfer radical polymerization of dimethyl itaconate initiated by a new azo initiator: AIBME / X. Zhang, H. Ji, H. Yang, J. Yu, J. Wang, L. Zhang, X. Zhou, R. Wang // *RSC Advanced*. – 2022. – V. 12. – P. 13347-13351.

190. Lokhande, G.P. Modified poly(butyl methacrylate-*b*-glycidyl methacrylate) dispersant for solvent-based paint by reverse atom transfer radical polymerization / G.P. Lokhande, R.N. Jagtap // *Progress in Organic Coatings*. – 2016. – V. 90. – P. 359-368.

191. Lorandi, F. New protocol to determine the equilibrium constant of atom transfer radical polymerization / F. Lorandi, M. Fantin, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 260. – P. 648-655.

192. Zaborniak, I. Modification of wood-based materials by atom transfer radical polymerization methods / I. Zaborniak, P. Chmielarz, K. Matyjaszewski // *European Polymer Journal*. – 2019. – V. 120. – Article 109253.

193. Xu, Q. Atom transfer radical polymerization of methyl acrylate, methyl methacrylate and styrene in the presence of trolamine as a highly effective promoter / Q. Xu, Y.-F. Zhu, Z. Yuan, H.-D. Tang // *Chinese Chemical Letters*. – 2015. – V. 26. – P. 773-778.

194. Bicak, T.C. Synthesis of uniform polymer microspheres with “living” character using ppm levels of copper catalyst: ARGET atom transfer radical precipitation polymerization / T.C. Bicak, P.A.G. Cormack, C. Walker // *Reactive and Functional Polymers*. – 2021. – V. 163. – Article 104891.

195. Li, W. Synthesis of grafted bromoisobutyryl esterified starch using electron transfer atom transfer radical polymerization method with high-performance adhesion and film properties / W. Li, Z. Zhang, X. Zhang, Y. Wang, F. Ruan, J. Xing // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2024. – V. 266. – Article 131421.

196. Tang, W. Kinetic modeling of normal ATRP, normal ATRP with $[Cu^{II}]_0$, reverse ATRP and SR&NI ATRP / W. Tang, K. Matyjaszewski // *Macromolecular Theory and Simulations*. – 2008. – V. 17, №7-8. – P. 359-375.

197. Hu, X. Continuous flow copper-mediated reversible deactivation radical polymerizations / X. Hu, N. Zhu, Z. Fang, Z. Li, K. Guo // *European Polymer Journal*. – 2016. – V. 80. – P. 177-185.

198. Bansal, A. Expanded corn starch as a versatile material in atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene and methyl methacrylate / A. Bansal, A. Kumar, P.P.

Latha, S.S. Ray, A.K. Chatterjee // *Carbohydrate Polymers*. – 2015. – V. 130. – P. 290-298.

199. He, J. Ferrocene-integrated conjugated microporous polymer nanosheets: Active and regenerative catalysts for photomediated controlled radical polymerization / J. He, Y. Wang, J. Yuan, C. Liu, C. Pan, Z. Weng, X. Tang, Y. Liu, G. Yu // *Applied Materials Today*. – 2020. – V. 18. – Article 100507.

200. De Bon, F. Large volume and oxygen tolerant photoinduced aqueous atom transfer radical polymerization / F. De Bon, A.B. Barbosa, R.G. Fonseca, M. Fantin, A.C. Serra, J.F.J. Coelho // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 451. – Article 138777.

201. Boujioui, F. One-pot synthesis of electro-active polymer gels *via* Cu(0)-mediated radical polymerization and click chemistry / F. Boujioui, O. Bertrand, B. Ernould, J. Brassinne, T. Janoschka, U.S. Schubert, A. Vlad, J.-F. Gohy // *Polymer Chemistry*. – 2017. – V. 8. – P. 441-450.

202. Zhang, J. Aqueous copper-mediated reversible deactivation radical polymerization (RDRP) utilizing polyetheramine derived initiators / J. Zhang, E. Liarou, J. Town, Y. Li, A.M. Wemyss, D.M. Haddleton // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 5534-5541.

203. Mohammad, S.A. Recoverable and recyclable nickel-cobalt magnetic alloy nanoparticle catalyzed reversible deactivation radical polymerization of methyl methacrylate at 25 °C / S.A. Mohammad, S. Shingdilwar, S. Banerjee // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 287-291.

204. Lyu, J. Where is the induction from? Effect of disproportionation and comproportionation in Cu(0)-mediated reversible deactivation radical polymerization / J. Lyu, Y. Miao, Z. Li, Y. Li, Y. Gao, M. Johnson, H. Tai, W. Wang // *Polymer*. – 2023. – V. 280. – Article 126055.

205. Lligadas, G. SET-LRP platform to practice, develop and invent / G. Lligadas, S. Grama, V. Percec // *Biomacromolecules*. – 2017. – V. 18, №10. – P. 2981-3008.

206. Kryś, P. Mechanism of supplemental activator and reducing agent atom transfer radical polymerization mediated by inorganic sulfites: experimental measurements and kinetic simulations / P. Kryś, M. Fantin, P.V. Mendonça, C.M.R.

Abreu, T. Guliashvili, J. Rosa, L.O. Santos, A.C. Serra, K. Matyjaszewski, J.L.J. Coelho // *Polymer Chemistry*. – 2017. – V. 8. – P. 6506-6519.

207. Zeng, H. Synthesis of Core@Brush microspheres by atom transfer radical polymerization for capturing phosphoprotein β -casein utilizing iron ion chelation and Schiff base bio-conjugation / H. Zeng, S. Hajizadeh, X. Yu, J. Wan, L. Ye, X. Cao // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – V. 295. – Article 121252.

208. Li, J. Surface-initiated atom transfer radical polymerization of triazole monomer from copper surface and its anticorrosion performance / J. Li, M. Wang, F. Ye, C. Li, D. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2024. – V. 481. – Article 143947.

209. Li, W. Boosting or moderating surface-initiated Cu(0)-mediated controlled radical polymerization with external additives / W. Li, W. Sheng, R. Jordan, T. Zhang // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 6971-6977.

210. Badoux, M. Polymer brush interfaces for protein biosensing prepared by surface-initiated controlled radical polymerization / M. Badoux, M. Billing, H.-A. Klok // *Polymer Chemistry*. – 2019. – V. 10. – P. 2925-2951.

211. Chávez, M. Characterization of self-assembled Bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)undecyl] disulphide (DTBU) on gold surfaces suitable for use in surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) // M. Chávez, L. Fuentes-Rodríguez, G. Sánchez-Obrero, R. Madueño, J.M. Sevilla, M. Blázquez, T. Pineda // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2022. – V. 918. – Article 116515.

212. Hafner, D. Substrate-independent Cu(0)-mediated controlled radical polymerization: grafting of block copolymer brushes from poly(dopamine) modified surfaces / D. Hafner, R. Jordan // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 2129-2136.

213. Layadi, A. Oxygen tolerant and cytocompatible iron(0)-mediated ATRP enables the controlled growth of polymer brushes from mammalian cell cultures / A. Layadi, B. Kessel, W. Yan, M. Romio, N.D. Spenser, M. Zenobi-Wong, K. Matyjaszewski, E.M. Benetti // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – V. 142, №6. – P. 3158-3164.

214. Von Irmer, J. Surface-initiated atom transfer radical polymerization of electrochemically responsive cobalt-methacrylates / J. von Irmer, S. Vowinkel, D. Scheld,

S. Schöttner, C. Rütteiger, M. Appold, M. Gallei // *Polymer*. – 2017. – V. 122. – P. 303-311.

215. Mohammed, M. ‘Plug-and-play’ aqueous electrochemical atom transfer radical polymerization of acrylamide / M. Mohammed, P. Wilson // *European Polymer Journal*. – 2024. – V. 211. – Article 113028.

216. Magenau, A.J.D. Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization / A.J.D. Magenau, N.C. Strandwitz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Science*. – 2011. – V. 332, №6025. – P. 81-84.

217. De Bon, F. Under pressure: electrochemically-mediated atom transfer radical polymerization of vinyl chloride / F. De Bon, D.C.M. Ribeiro, C.M.R. Abreu, R.A.C. Rebelo, A.A. Isse, A.C. Serra, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, J.F.J. Coelho // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 6745-6762.

218. De Bon, F. Towards scale-up of electrochemically-mediated atom transfer radical polymerization: Use of a stainless-steel reactor as both cathode and reaction vessel / F. De Bon, A.A. Isse, A. Gennaro // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 304. – P. 505-512.

219. Mohammed, M. Current-controlled ‘plug-and-play’ electrochemical atom transfer radical polymerization of acrylamides in water / M. Mohammed, B.A. Jones, P. Wilson // *Polymer Chemistry*. – 2022. – V. 13. – P. 3460-3470.

220. Luo, J. Improvement of electrochemically mediated atom transfer radical polymerization: Use of aluminum as a sacrificial anode in water / J. Luo, M. Chavez, C. Durante, A. Gennaro, A.A. Isse, M. Fantin // *Electrochimica Acta*. – 2022. – V. 432. – Article 141183.

221. Fantin, M. Improvement of electrode performance by grafting polymers via atom transfer radical polymerization (ATRP): Principles and applications / M. Fantin, A.A. Isse // *Journal of Electrochemistry*. – 2023. – V. 40. – Article 101313.

222. Sun, H. High sensitive electrochemical methamphetamine detection in serum and urine via atom transfer radical polymerization signal amplification / H. Sun, J. Liu, Y. Qiu, J. Kong, X. Zhang // *Talanta*. – 2022. – V. 238. – Article 123026.

223. De Bon, F. Dual electrochemical and chemical control in atom transfer radical polymerization with copper electrodes / F. De Bon, F. Lorandi, J.F.J. Coelho, A.C. Serra, K. Matyjaszewski, A.A. Isse // *Chemical Science*. – 2022. – V. 13. – P. 6008-6018.

224. Wang, J. Ligand-free iron-based electrochemically mediated atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate / J. Wang, M. Tian, S. Li, R. Wang, F. Du, Z. Xue // *Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 9. – P. 4386-4394.

225. De Bon, F. The scale-up of electrochemically mediated atom transfer radical polymerization without deoxygenation / F. De Bon, R.G. Fonseca, F. Lorandi, A.C. Serra, A.A. Isse, K. Matyjaszewski, J.F.J. Coelho // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 445. – Article 136690.

226. Zhao, B. Aqueous electrochemically-triggered atom transfer radical polymerization / B. Zhao, F. Pashley-Johnson, B.A. Jones, P. Wilson // *Chemical Science*. – 2022. – V. 13. – P. 5741-5749.

227. Strover, L.T. Electrochemical behavior of thiocarbonylthio chain transfer agents for RAFT polymerization / L.T. Strover, A. Cantalice, J.Y.L. Lam, A. Postma, O.E. Hutt, M.D. Horne, G. Moad // *ACS Macro Letters*. – 2019. – V. 8, №10. – P. 1316-1322.

228. Lorandi, F. Toward electrochemically mediated reversible addition-fragmentation chain-transfer (eRAFT) polymerization: can propagating radicals be efficiently electrogenerated from RAFT agents? / F. Lorandi, M. Fantin, S. Shanmugam, Y. Wang, A.A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2019. – V. 52, №4. – P. 1479-1488.

229. Bray, C. Initiation of RAFT polymerization: electrochemically initiated RAFT polymerization in emulsion (emulsion eRAFT), and direct photoRAFT polymerization of liquid crystalline monomers / C. Bray, G. Li, A. Postma, L.T. Strover, J. Wang, G. Moad // *Australian Journal of Chemistry*. – 2020. – V. 74, №1. – P. 56–64.

230. Zhang, L. Electrochemical and electrostatic cleavage of alkoxyamines / L. Zhang, E. Laborda, N. Darwish, B.B. Noble, J.H. Tyrrel, S. Pluczyk, A.P. Le Brun, G.G. Wallace, J. Gonzalez, M.L. Coote, S. Ciampi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – V. 140, №2. – P. 766-774.

231. Chmielarz, P. Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (eATRP) / P. Chmielarz, M. Fantin, S. Park, A.A. Isse, A. Gennaro, A.J.D. Magenau, A. Sobkowiak, K. Matyjaszewski // *Progress in Polymer Science.* – 2017. – V. 69. – P. 47-78.

232. Isse, A.A. Electrochemical approaches for better understanding of atom transfer radical polymerization / A.A. Isse, F. Lorandi, A. Gennaro // *Current Opinion in Electrochemistry.* – 2019. – V. 15. – P. 50-57.

233. Lorandi, F. Electrochemical triggering and control of atom transfer radical polymerization / F. Lorandi, M. Fantin, A.A. Isse, A. Gennaro // *Current Opinion in Electrochemistry.* – 2018. – V. 8. – P. 1-7.

234. Fors, B.P. Control of a living radical polymerization of methacrylates by light / B.P. Fors, C.J. Hawker // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2012. – V. 51, №35. – P. 8850-8853.

235. Singh, V.K. Highly efficient organic photocatalysts discovered via a computer-aided-design strategy for visible-light-driven atom transfer radical polymerization / V.K. Singh, C. Yu, S. Badgujar, Y. Kim, Y. Kwon, D. Kim, J. Lee, T. Akhter, G. Thangavel, L.S. Park, J. Lee, P.C. Nandajan, R. Wannemacher, B. Milián-Medina, L. Lüer, K.S. Kim, J. Gierschner, M.S. Kwon // *Nature Catalysis.* – 2018. – V. 1, №10. – P. 794-804.

236. Lim, C.-H. Intramolecular charge transfer and ion pairing in N,N-diaryl dihydrophenazine photoredox catalysts for efficient organocatalyzed atom transfer radical polymerization / C.-H. Lim, M.D. Ryan, B.G. McCarthy, J.C. Theriot, S.M. Sartor, N.H. Damrauer, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // *Journal of the American Chemical Society.* – 2017. – V. 139, №1. – P. 348-355.

237. Theriot, J.C. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization driven by visible light / J.C. Theriot, C.-H. Lim, H. Yang, M.D. Ryan, C.B. Musgrave, G.M. Miyake // *Science.* – 2016. – V. 352, №6289. – P. 1082-1086.

238. Figueiredo, M.L.B. Well-defined non-symmetric NHC-iron(III) catalyst for photoinduced atom-transfer radical polymerization of methyl methacrylate / M.L.B. Figueiredo, C. Bignardi, N.M. Pesqueira, A.E.H. Machado, V.P. Carvalho-Jr, O.R.

Nascimento, B.E. Goi // *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. – 2024. – V. 452. – Article 115567.

239. Corrigan, N. Photocatalysis in organic and polymer synthesis / N. Corrigan, S. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – V. 45. – P. 6165-6212.

240. Parkatzidis, K. Recent developments and future challenges in controlled radical polymerization: a 2020 update / K. Parkatzidis, H.S. Wang, N.P. Truong, A. Anastasaki // *Chem*. – 2020. – V. 6. – P. 1575-1588.

241. Borjigin, T. The new LED-sensitive photoinitiators of polymerization: copper complexes in free radical and cationic photoinitiating systems and application in 3D printing / T. Borjigin, G. Noirbent, D. Gigmes, P. Xiao, F. Dumur, J. Lalevée // *European Polymer Journal*. – 2022. – V. 162. – Article 110885.

242. Carbonell, C. Polymer brush hypersurface photolithography / C. Carbonell, D. Valles, A.M. Wong, A.S. Carlini, M.A. Touve, J. Korpany, N.C. Gianneschi, A.B. Braunschweig // *Nature Communications*. – 2020. – V. 11. – P. 1244-1251.

243. Pester, C.W. Engineering surfaces through sequential stop-flow photopatterning / C.W. Pester, B. Narupai, K.M. Mattson, D.P. Bothman, D. Klinger, K.W. Lee, E.H. Discekici, C.J. Hawker // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – P. 9292-9300.

244. Zhao, H. Fabrication of patterned polymer brushes using programmable modulated light-excited controllable radical polymerization / H. Zhao, H. Gao, T. Chen, L. Xie, Y. Ma, J. Sha // *European Polymer Journal*. – 2022. – V. 179. – Article 111469.

245. Dolinski, N.D. What happens in the dark? Assessing the temporal control of photo-mediated controlled radical polymerizations / N.D. Dolinski, Z.A. Page, E.H. Discekici, D. Meis, I.-H. Lee, G.R. Jones, R. Whitfield, X. Pan, B.G. McCarthy, S. Shanmugam, V. Kottisch, B.P. Fors, C. Boyer, G.M. Miyake, K. Matyjaszewski, D.M. Haddleton, J.R. de Alaniz, A. Anastasaki, C.J. Hawker // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2019. – V. 57. – P. 268-273.

246. Liu, X. Metal-free photoinduced electron transfer-atom transfer radical polymerization (PET-ATRP) via a visible light organic photocatalyst / X. Liu, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu // *Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 7. – P. 689-700.

247. Jockusch, S. The active role of excited states of phenothiazines in photoinduced metal free atom transfer radical polymerization: singlet or triplet excited states? / S. Jockusch, Y. Yagci // *Polymer Chemistry*. – 2016. – V. 7. – P. 6039-6043.

248. Ma, Q. BINOLs as visible light photocatalysts for metal-free atom transfer radical polymerization / Q. Ma, X. Zhang, L. Ji, S. Liao // *Polymer Chemistry*. – 2019. – V. 10. – P. 6662-6668.

249. Xu, X. Oxygen-tolerant photo-induced metal-free atom transfer radical polymerization / X. Xu, X. Xu, Y. Zeng, F. Zhang // *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. – 2021. – V. 411. – Article 113191.

250. Park, G.S. Visible light-mediated metal-free atom transfer radical polymerization with N-trifluoromethylphenyl phenoxazines / G.S. Park, J. Back, E.M. Choi, E. Lee, K.-S. Son // *European Polymer Journal*. – 2019. – V. 117. – P. 347-352.

251. Lewis-Borrell, L. Mapping the multi-step mechanism of a photoredox catalyzed atom-transfer radical polymerization reaction by direct observation of the reactive intermediates / L. Lewis-Borrell, M. Sneha, A. Bhattacharjee, I.P. Clark, A.J. Orr-Ewing // *Chemical Science*. – 2020. – V. 11. – P. 4475-4481.

252. Huang, W. Continuous flow photoinduced phenothiazine derivatives catalyzed atom transfer radical polymerization / W. Huang, J. Zhai, X. Hu, J. Duan, Z. Fang, N. Zhu, K. Guo // *European Polymer Journal*. – 2020. – V. 126. – Article 109565.

253. Li, F. Sub-ppm-level organic dyes catalyzed reversible deactivation radical polymerization (RDRP) via in situ bromine-iodine exchange under LED light irradiation / F. Li, L. Zhou, Z. Zhang, M. Li, L. Lei // *European Polymer Journal*. – 2021. – V. 150. – Article 110393.

254. Corbin, D.A. Impacts of performing electrolysis during organocatalyzed atom transfer radical polymerization / D.A. Corbin, B.G. McCarthy, G.M. Miyake // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 4978-4985.

255. Guo, B. Organocatalyzed controlled radical polymerization with alkyl bromide initiator via in situ halogen exchange under thermal condition / B. Guo, L. Hou, Y. Li, L. Xiao // *Polymer*. – 2020. – V. 189. – Article 122201.

256. Yilmaz, G. Photoinduced metal-free atom transfer radical polymerizations: state-of-the-art, mechanistic aspects and applications / G. Yilmaz, Y. Yagci // *Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 9. – P. 1757-1762.

257. Bian, C. Experimental and computational investigation of oxidative quenching governed aqueous organocatalyzed atom transfer radical polymerization / C. Bian, Y.-N. Zhou, J.D. Deetz, Z.-H. Luo // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V. 362. – P. 721-730.

258. Corrigan, N. Seeing the light: advancing materials chemistry through photopolymerization // N. Corrigan, J. Yeow, P. Judzewitsch, J. Xu, C. Boyer // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – V. 58, №16. – P. 5170-5189.

259. Chen, M. Light-controlled radical polymerization: mechanisms, methods, and applications / M. Chen, M. Zhong, J.A. Johnson // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116, №17. – P. 10167-10211.

260. Pan, X. Photomediated controlled radical polymerization / X. Pan, M.A. Tasdelen, J. Laun, T. Junkers, Y. Yagci, K. Matyjaszewski // *Progress in Polymer Science*. – 2016. – V. 62. – P. 73-125.

261. Xu, S. Mechanically induced atom transfer radical polymerization with high efficiency via piezoelectric heterostructures / S. Xu, W. Zhang, C. Wang, W. Peng, G. Shi, Z. Cui, P. Fu, M. Liu, Y. He, X. Qiao, X. Pang // *Polymer*. – 2022. – V. 252. – Article 124949.

262. Wang, Z. Temporal control in mechanically controlled atom transfer radical polymerization using low ppm of Cu catalyst / Z. Wang, X. Pan, J. Yan, S. Dadashi-Silab, G. Xie, J. Zhang, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski // *ACS Macro Letters*. – 2017. – V. 6, №5. – P. 546-549.

263. Wang, Z. Enhancing mechanically induced ATRP by promoting interfacial electron transfer from piezoelectric nanoparticles to Cu catalysts / Z. Wang, X. Pan, L.

Li, M. Fantin, J. Yan, Z. Wang, Z. Wang, H. Xia, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50, №20. – P. 7940-7948.

264. Qiao, X. BaTiO₃ catalyzed ultrasonic driven piezoelectric induced miniemulsion atom transfer radical polymerization (Piezo-miniATRP) / X. Qiao, Y. Zhang, J. Zhang, G. Shi, Y. He, X. Pang // *European Polymer Journal*. – 2024. – V. 214. – Article 113126.

265. Mohapatra, H. Mechanically controlled radical polymerization initiated by ultrasound / H. Mohapatra, M. Kleiman, A.P. Esser-Kahn // *Nature Chemistry*. – 2017. – V. 9. – P. 135-139.

266. Song, W. Synthesis of thermally cleavable multisegmented polystyrene by atom transfer nitroxide radical polymerization (ATNRP) mechanism / W. Song, J. Huang, C. Hang, C. Liu, X. Wang, G. Wang // *Polymer Chemistry*. – 2015. – V. 6, №46. – P. 8060-8070.

267. Song, W. Investigation on the atom transfer nitroxide radical polymerization (ATNRP) mechanism and its versatile applications for bimodal polymers / W. Song, J. Huang, C. Liu, X. Wang, G. Wang // *Polymer*. – 2019. – V. 183. – Article 121852.

268. Wu, J.P. Altering the effectiveness of radical traps in atom transfer radical coupling reactions of polymer chains / J.P. Wu, C.W. Pan, K.E. Heiler, M.E. Ching, E.S. Tillman // *Polymer*. – 2017. – V. 127. – P. 66-76.

269. Xue, X. A facile approach for preparing tadpole and barbell-shaped cyclic polymers through combining ATRP and atom transfer radical coupling (ATRC) reactions / X. Xue, Y. Chen, K. Liang, W. Huang, H. Yang, L. Jiang, Q. Jiang, B. Jiang, H. Pu // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 6529-6538.

270. Liu, Z. Radical coupling copolymerization (RCCP) for synthesis of various polymers / Z. Liu, Q. Wang // *Polymer*. – 2016. – V. 100. – P. 56-59.

271. Liu, Q. Transition-metal-free radical homocoupling polymerization to synthesize conjugated poly (phenylene butadiynylene) polymers / Q. Liu, X. Wang, B. Tan, S. Jin // *Polymer Chemistry*. – 2021. – V. 12. – P. 3551-3555.

272. Krys, P. Kinetics of atom transfer radical polymerization / P. Krys, K. Matyjaszewski // *European Polymer Journal*. – 2017. – V. 89. – P. 482-523.

273. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP) / K. Matyjaszewski, J. Spanwick. – Pittsburgh: Carnegie Mellon University, 2016. – 76 p.

274. Satoh, K. Transition metal complexes for metal-catalyzed atom transfer controlled/living radical polymerization / K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. – 2012. – V. 3. – P. 429-461.

275. Yazdi, M.K. Progress in ATRP-derived materials for biomedical applications / M.K. Yazdi, P. Zarrintaj, M.R. Saeb, M. Mozafari, S.A. Bencherif // *Progress in Materials Science*. – 2024. – V. 143. – Article 101248.

276. Krstina, J. Narrow polydispersity block copolymers by free-radical polymerization in the presence of macromonomers / J. Krstina, G. Moad, E. Rizzardo, C.L. Winzor, C.T. Berge, M. Fryd // *Macromolecules*. – 1995. – V. 28, №15. – P. 5381-5385.

277. Chiefari, J. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process / J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31, №16. – P. 5559-5562.

278. Barsbay, M. Nanostructuring of polymers by controlling of ionizing radiation-induced free radical polymerization, copolymerization, grafting and crosslinking by RAFT mechanism / M. Barsbay, O. Güven // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2018. – V. 169. – Article 107816.

279. Perrier, S. 50th anniversary retrospective: RAFT polymerization – a user guide / S. Perrier // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50, №19. – P. 7433-7447.

280. Moad, G.A. critical survey of dithiocarbamate reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents in radical polymerization / G. Moad // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 57, №3. – P. 216-227.

281. Mayadunne, R.T.A. Living radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization) using dithiocarbamates as chain transfer agents / R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y.K. Chong, G. Moad, S.H. Thang // *Macromolecules*. – 1999. – V. 32. – P. 6977-6980.

282. Mayadunne, R.T.A. Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents: ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps / R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, S.H. Thang // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33. – P. 243-245.

283. Zhu, Y. Determination of head addition incidence of (meth)acrylate and styrene in radical polymerization by RAFT block polymerization derivation and gradient polymer elution chromatography / Y. Zhu, Y. Xue, X. Li, J. Zhang, R. Guo // *Polymer Chemistry*. – 2019. – V. 10. – P. 2073-2082.

284. Boner, S. RAFT polymerization of renewable monomers with dithiobenzoates: effect of Z-group substituents and reaction conditions / S. Boner, K. Parkatzidis, N.D.A. Watuthantrige, A. Anastasaki // *European Polymer Journal*. – 2024. – V. 205. – Article 107816.

285. Aoki, D. Synthesis of well-defined mechanochromic polymers based on a radical-type mechanochromophore by RAFT polymerization: living radical polymerization from a polymerization inhibitor / D. Aoki, M. Yanagisawa, H. Otsuka // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 4290-4296.

286. Corrigan, N. Merging new organoborane chemistry with living radical polymerization / N. Corrigan, K. Jung, C. Boyer // *Chem*. – 2020. – V. 6. – P. 1203-1221.

287. Perrier, S. Macromolecular design via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT)/xanthates (MADIX) polymerization / S. Perrier, P. Takolpuckdee // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2005. – V. 43. – P. 5347-5393.

288. Li, J. Photoinduced controlled radical polymerization of methyl acrylate and vinyl acetate by xanthate / J. Li, X. Pan, N. Li, J. Zhu, X. Zhu // *Polymer Chemistry*. – 2018. – V. 9. – P. 2897-2904.

289. Subramanian, S.H. Ambient temperature polymerization of styrene by single electron transfer initiation, followed by reversible addition fragmentation chain transfer control / S.H. Subramanian, R.P. Babu, R. Dhamodharan // *Macromolecules*. – 2008. – V. 41. – P. 262-265.

290. Dwyer, A.B. Exploring the homogeneous controlled radical polymerization of hydrophobic monomers in anti-solvents for their polymers: RAFT and ATRP of various alkyl methacrylates in anhydrous methanol to high conversion and low dispersity / A.B. Dwyer, P. Chambon, A. Town, F.L. Hatton, J. Ford, S.P. Rannard // *Polymer Chemistry*. – 2015. – V. 6, №41. – P. 7286-7296.

291. Zhang, S. Light-controlled, living radical polymerization mediated by fluorophore-conjugated RAFT agents / S. Zhang, Y. Zhang, M. Üçüncü, A. Lilienkampf, J. Geng, M. Bradley // *Polymer*. – 2021. – V. 226. – Article 123840.

292. McClelland, K.P. Semiconductor quantum dots are efficient and recyclable photocatalysts for aqueous PET-RAFT polymerization / K.P. McClelland, T.D. Clemons, S.I. Stupp, E.A. Weiss // *ACS Macro Letters*. – 2019. – V. 9, №1. – P. 7-13.

293. Wu, C. Guiding the design of organic photocatalyst for PET-RAFT polymerization: halogenated xanthene dyes / C. Wu, N. Corrigan, C.-H. Lim, K. Jung, J. Zhu, G. Miyake, J. Xu, C. Boyer // *Macromolecules*. – 2019. – V. 52, №1. – P. 236-248.

294. Hakobyan, K. Visible light-driven MADIX polymerization via a reusable, low-cost and non-toxic bismuth oxide photocatalyst / K. Hakobyan, T. Gegenhuber, C.S.P. McErlean, M. Müllner // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – V. 58, №6. – P. 1828-1832.

295. Shanmugam, S. Exploiting metalloporphyrins for selective living radical polymerization tunable over visible wavelengths / S. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – V. 137, №28. – P. 9174-9185.

296. Xu, J. Oxygen tolerance study of photoinduced electron transfer-reversible addition-fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization mediated by Ru(bpy)₃Cl₂ / J. Xu, K. Jung, C. Boyer // *Macromolecules*. – 2014. – V. 47, №13. – P. 4217-4229.

297. Corrigan, N. Oxygen tolerance in living radical polymerization: investigation of mechanism and implementation in continuous flow polymerization / N. Corrigan, D. Rosli, J.W.J. Jones, J. Xu, C. Boyer // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49, №18. – P. 6779-6789.

298. An, Z. Heterogeneous photocatalytic reversible deactivation radical polymerization / Z. An, S. Zhu, Z. An // *Polymer Chemistry*. – 2021. – V. 12. – P. 2357-2373.

299. Li, C. A feasible and universal one-step method for functionalizing carbon dots efficiently via in-situ free radical polymerization / C. Li, B. Lu, X. Wang, Y. Ma, X. Ren, C. Liu, H. Yang // *Journal of Luminescence*. – 2021. – V. 238. – Article 118246.

300. Campalani, C. Carbon dots as green photocatalysts for atom transfer radical polymerization of methacrylates / C. Campalani, N. Bragato, A. Morandini, M. Selva, G. Fiorani, A. Perosa // *Catalysis Today*. – 2023. – V. 418. – Article 114039.

301. McKenzie, T.G. Sono-RAFT polymerization in aqueous medium / T.G. McKenzie, E. Colombo, Q. Fu, M. Ashokkumar, G.G. Qiao // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2017. – V. 56. – P. 12302-12306.

302. Xiang, Z. Surface grafting polymerization via cavitation regulated sonochemistry / Z. Xiang, C. Chen, F. Chen, W. Zhai // *European Polymer Journal*. – 2024. – V. 207. – Article 112839.

303. Bian, C. In-depth mechanistic and kinetic investigation of sonochemically mediated atom transfer radical polymerization using modeling approach / C. Bian, S. Li, N. Yang, H. Chen, W. Feng, Y.-N. Zhou, Z.-H. Luo // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 464. – Article 142642.

304. Wang, Y. Ultrasonication enhanced photocatalytic solvent-free reversible deactivation radical polymerization up to high conversion with good control / Y. Wang, C. Bian, W. Feng, N. Yang // *European Polymer Journal*. – 2022. – V. 168. – Article 111118.

305. Zeitler, S.M. Shake, shear, and grind! – the evolution of mechanoredox polymerization methodology / S.M. Zeitler, M.R. Golder // *Chemical Communications*. – 2024. – V. 60. – P. 26-35.

306. Kumar, A.R.S.S. Ultrasonics in polymer science: applications and challenges / A.R.S.S. Kumar, A. Padmakumar, U. Kalita, S. Samanta, A. Baral, N.K. Singha, M. Ashokkumar, G.G. Qiao // *Progress in Materials Science*. – 2023. – V. 136, №150. – Article 101113.

307. Enciso, A.E. A breathing ATRP: fully oxygen tolerant polymerization inspired by aerobic respiration of cells / A.E. Enciso, L. Fu, A.J. Russell, K. Matyjaszewski // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2018. – V. 57, №4. – P. 933-936.

308. Zhang, B. Enzyme-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization / B. Zhang, X. Wang, A. Zhu, K. Ma, Y. Lv, X. Wang, Z. An // *Macromolecules*. – 2015. – V. 48, №21. – P. 7792-7802.

309. Danielson, A.P. Well-defined macromolecules using horseradish peroxidase as a RAFT initiase / A.P. Danielson, D.B.-V. Kuren, M.E. Lucius, K. Makaroff, C. Williams, R.C. Page, J.A. Berberich, D. Konkolewicz // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2016. – V. 37, №4. – P. 362-367.

310. Reyhani, A. Fenton-chemistry-mediated radical polymerization / A. Reyhani, T.G. McKenzie, Q. Fu, G.G. Qiao // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2019. – V. 40, №18. – Article 1900220.

311. Zhou, F. Non-natural photoenzymatic controlled radical polymerization inspired by DNA photolyase / F. Zhou, R. Li, X. Wang, S. Du, Z. An // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – V. 58, №28. – P. 9479-9484.

312. Moad, G. Radical addition-fragmentation chemistry and RAFT polymerization / G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang // *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. – 2012. – V. 3. – P. 181-226.

313. Wang, C.-G. Recent development in halogen-bonding-catalyzed living radical polymerization / C.-G. Wang, A.M.L. Chong, H.M. Pan, J. Sarkar, X.T. Tay, A. Goto // *Polymer Chemistry*. – 2020. – V. 11. – P. 5559-5571.

314. Ho, H.T. Photo-controlled organocatalyzed radical polymerization synthesis of well-defined azlactone-functionalized polymers and its (bio) conjugated application / H.T. Ho, N.H. Nguyen, D. Gigmes, T.N.T. Phan // *Polymer*. – 2024. – V. 307. – Article 127251.

315. Xu, T. Insight into the polymerization mechanism of photoinduced step transfer-addition & radical-termination (START) polymerizations / T. Xu, L. Zhang, Z. Cheng, X. Zhu // *Polymer Chemistry*. – 2017. – V. 8. – P. 3910-3920.

316. Keyes, A. Metal-organic insertion light initiated radical (MILRad) polymerization: photo-initiated radical polymerization of vinyl polar monomers with various palladium diimine catalysts / A. Keyes, H. Dau, H.E.B. Alhan, U. Ha, E. Ordonez, G.R. Jones, Y.-S. Liu, E. Tsogtgerel, B. Loftin, Z. Wen, J.I. Wu, D.B. Beezer, E. Harth // *Polymer Chemistry*. – 2019. – V. 10. – P. 3040-3047.

317. Zhou, Y.-N. Precision polymer synthesis by controlled radical polymerization: fusing the progress from polymer chemistry and reaction engineering / Y.-N. Zhou, J.-J. Li, T.-T. Wang, Y.-Y. Wu, Z.-H. Luo // *Progress in Polymer Science*. – 2022. – V. 130. – Article 101555.

318. Gurnani, P. Controlled radical polymerization in dispersed systems for biological applications / P. Gurnani, S. Perrier // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – V. 102. – Article 101209.

319. Hochół, A. Advances and opportunities in synthesis of flame retardant polymers via reversible deactivation radical polymerization / A. Hochół, M. Flejszar, P. Chmielarz // *Polymer Degradation and Stability*. – 2023. – V. 214. – Article 110414.

320. Kisiel, K. Advances in the textile industry through surface-initiated reversible deactivation radical polymerization: exploring the latest advances, opportunities, and future directions in precise tailoring textile properties by well-defined polymers / K. Kisiel, I. Zaborniak, P. Chmielarz // *Polymer*. – 2024. – V. 306. – Article 127206.

321. Saldívar-Guerra, E. Mathematical modeling of reversible deactivation radical polymerization / E. Saldívar-Guerra // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – 2024. – V. 44. – Article 101026.

322. Насибуллин, И.И. Формирование активных центров при полимеризации метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценовых иницирующих систем: дис. ... канд. хим. наук / И.И. Насибуллин. – Уфа, 2013. – 134 с.

323. Прокудина, Е.М. Координационно-радикальная полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов: дис. ... канд. хим. наук / Е.М. Прокудина. – Уфа, 2004. – 114 с.

324. Юмагулова Р.Х. Системы «пероксиды-комплексные соединения переходных металлов» для инициирования радикальной полимеризации метилметакрилата: дис. ... канд. хим. наук / Р. Х. Юмагулова. – Уфа, 2000. – 112 с.

325. Исламова, Р.М. Трехкомпонентные металлоценовые инициирующие системы для комплексно-радикальной полимеризации метилметакрилата: дис. ... канд. хим. наук / Р.М. Исламова. – Уфа, 2007. – 133 с.

326. Галимуллин Р.Р. Радикально-координационная сополимеризация виниловых мономеров в присутствии металлокомплексов железа: дис. ... канд. хим. наук / Р.Р. Галимуллин. – Уфа, 2022. – 162 с.

327. Фризен, А.К. Металлокомплексные соединения в радикально инициируемой полимеризации. Квантово-химическое обоснование концепции радикально-координационной полимеризации: дис. ... д-ра хим. наук / А.К. Фризен. – Уфа, 2017. – 336 с.

328. Ning, Y. Metallocene-catalyzed polymerization of methacrylates to highly syndiotactic polymers at high temperatures / Y. Ning, E.Y.-X. Chen // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – V. 130, №8. – P. 2463-2465.

329. Султанова А.А. Моделирование полимеризации метилметакрилата в присутствии и азобисизобутиронитрила и ферроцена методом Монте-Карло: дис. ... канд. хим. наук / А.А. Султанова. – Уфа, 2016. – 150 с.

330. Буракова, А.О. Кинетика полимеризации метилметакрилата в присутствии пероксида бензоила и ферроцена: дис. ... канд. хим. наук / А.О. Буракова. – Уфа, 2017. – 123 с.

331. Шиян, Д.А. Кинетические закономерности образования и функционирования координационных активных центров макроинициаторов, полученных радикально инициируемой полимеризацией метилметакрилата и стирола с участием ферроцена: дис. ... канд. хим. наук / Д.А. Шиян. – Казань, 2020. – 218 с.

332. Терещенко, К.А. Физико-химические закономерности формирования и функционирования полицентровых металлокомплексных каталитических систем

на примере процессов полимеризации: дис. ... д-ра хим. наук / К.А. Терещенко. – Уфа, 2020. – 487 с.

333. Aronovich, D.A. Structural acrylic adhesives: a critical review / D.A. Aronovich, L.B. Boinovich // *Progress in Adhesion and Adhesives*. – 2021. – V. 6, №15. – P. 651-708.

334. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. – 4th edition. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. – 2366 p.

335. Багдасарьян, Х.С. Теория радикальной полимеризации / Х.С. Багдасарьян. – М.: Издательство Академии наук СССР, 1959. – 297 с.

336. Baillagou, P.E. Molecular weight distribution of products of free radical nonisothermal polymerization with gel effect. Simulation for polymerization of poly(methyl methacrylate) / P.E. Baillagou, D.S. Soong // *Chemical Engineering Science*. – 1985. – V. 40, №1. – P. 87-104.

337. Olaj, O.F. Laser-flash-initiated polymerization as a tool for evaluating (individual) kinetic constants of free-radical polymerization – 5. Complete analysis by means of a single experiment / O.F. Olaj, I. Schnöll-Bitai // *European Polymer Journal*. – 1989. – V. 25, №7-8. – P. 635-641.

338. Buback, M. Termination kinetics of methyl methacrylate free-radical polymerization studied by time-resolved pulsed laser experiments / M. Buback, C. Kowollik // *Macromolecules*. – 1998. – V. 31, №10. – P. 3211-3215.

339. Sigaeva, N.N. Metallocene catalysis in the complex-radical polymerization of methyl methacrylate / N.N. Sigaeva, A.K. Frizen, I.I. Nasibullin, N.L. Ermolaev, S.V. Kolesov // *Kinetics and Catalysis*. – 2012. – V. 53, №4. – P. 470-476.

340. Sigaeva, N.N. Initiation of complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of metallocenes / N.N. Sigaeva, A.K. Friesen, I.I. Nasibullin, N.L. Ermolaev, S.V. Kolesov // *Polymer Science Series B*. – 2012. – V. 54, №3-4. – P. 197-204.

341. Kaiser, T. Free radical formation from excited states of aliphatic carboxylic acids and esters in solution as studied by electron spin resonance / T. Kaiser, L. Grossi, H. Fischer // *Helvetica Chimica Acta*. – 1978. – V. 61, №1. – P. 223-233.

342. Крюков, А.И. Фотохимия комплексов переходных металлов / А.И. Крюков, С.Я. Кучмий. – Киев: Наук. думка, 1989. – 237 с.

343. D'hooge, D.R. The strength of multi-scale modeling to unveil the complexity of radical polymerization / D.R. D'hooge, P.H.M. Van Steenberge, M.-F. Reyniers, G.B. Marin // *Progress in Polymer Science*. – 2016. – V. 58. – P. 59-89.

344. Колесов, С.В. Закономерности постполимеризации в системе виниловый мономер-металлоцен-радикальный инициатор / С.В. Колесов, И.И. Насибуллин, А.К. Фризен, Н.Н. Сигаева, Е.Г. Галкин // *Высокомолекулярные соединения*. – 2015. – Т. 57(Б), №2. – С. 83-89.

345. Grubišić, Ž. A universal calibration for gel permeation chromatography / Ž. Grubišić, P. Rempp, H. Benoit // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. – 1967. – V. 5. – P. 753-759.

346. Mann, P.J. A modified Ubbelohde viscometer with improved dilution characteristics / P.J. Mann, S. Wen, Y. Xiaonan, W.T.K. Stevenson // *European Polymer Journal*. – 1990. – V. 26, №4. – P. 489-491.

347. Baxendale, J.H. Relation between molecular weight and intrinsic viscosity for polymethyl methacrylate / J.H. Baxendale, S. Bywater, M.G. Evans // *Journal of Polymer Science*. – 1946. – V. 1, №4. – P. 237-244.

348. Shapiro, Yu.E. Analysis of chain microstructure by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy / Yu.E. Shapiro // *Bulletin of Magnetic Resonance*. – 1985. – V. 7, №1. – P. 27-58.

349. Lansdowne, S.W. Relaxation studies of the seeded emulsion polymerization of styrene initiated by γ -radiolysis / S.W. Lansdowne, R.G. Gilbert, D.H. Napper, D.F. Sangster // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1980. – V. 76. – P. 1344-1355.

350. Podzimek, S. Light scattering, size exclusion chromatography and asymmetric flow field flow fraction / S. Podzimek. – Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2011. – 372 p.

351. Tereshchenko, K.A. Kinetics of methyl methacrylate polymerization in the presence of initiating systems “peroxide + zirconocene dichloride” when the methyl

methacrylate adhesive is cured / K.A. Tereshchenko, D.A. Shiyan, A.A. Osipov, V.P. Bondarenko, N.V. Ulitin, E.M. Sabitova, A.V. Bekker, Y.L. Lyulinskaya, N.A. Novikov, N.M. Nurullina, S.N. Tuntseva, T.L. Puchkova, Y.O. Mezhuev, Kh.E. Kharlampidi, S.V. Kolesov // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2024. – V.63, №27. – P. 11892-11908.

352. Осипов, А.А. Модель кинетики отверждения клеевой композиции "метилметакрилат + пероксид бензоила + цирконоцендихлорид" / А.А. Осипов, Д.А. Шиян, Э.М. Сабитова, А.В. Беккер, В.П. Бондаренко, К.А. Терещенко, Я.Л. Люлинская, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // XIII Международная молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем»: сб. тез. докл. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал УУНиТ, 2023. – С. 268-272.

353. Осипов, А.А. О параллельном и взаимосвязанном функционировании радикальных и координационных активных центров в процессе радикально-координационной полимеризации / А.А. Осипов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, В.П. Бондаренко, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // XXXIV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2024. – С. 47.

354. Осипов, А.А. Перспективы применения цирконоцендихлорида для получения активных компонентов макроинициатора отверждения акрилового клея / А.А. Осипов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, В.П. Бондаренко, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // XXXIV Российская молодежная научная конференция с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии»: сб. тез. докл. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2024. – С. 48.

355. Denisov, E.T. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology / E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 992 p.

356. Андрушкевич, Т.В. Научное наследие Георгия Константиновича Борескова / Т.В. Андрушкевич, В.И. Бухтияров // *Кинетика и катализ*. – 2019. – Т.

60, №2. – С. 152-168. (англ. версия: Andrushkevich, T.V. Scientific heritage of Georgii Konstantinovich Boreskov / T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov // Kinetics and Catalysis. – 2019. – V. 60, №2. – P. 123-136.)

357. Терещенко К.А., Шиян Д.А., Улитин Н.В., Беккер А.В., Сабитова Э.М., Осипов А.А., Бондаренко В.П., Колесов С.В., Стоянов О.В. Связь скорости отверждения клеевой композиции на основе метилметакрилата и макроинициатора с составом макроинициатора, полученного радикально иницируемой полимеризацией с участием титаноцендихлорида // Клеи. Герметики. Технологии. 2023. – № 8. – С. 20–30.

358. Терещенко К.А., Улитин Н.В., Буракова А.О., Фризен А.К., Колесов С.В., Шиян Д.А., Темникова Н.Е. Перспективы применения радикально-координационной полимеризации для получения полиметилметакрилата как компонента акрилового клея // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – № 3. – С. 27–35.

359. Шиян, Д.А. Кинетика отверждения метилметакрилатного клея под действием макроинициатора, полученного радикально иницируемой полимеризацией в присутствии цирконоцендихлорида / Д.А. Шиян, К.А. Терещенко, А.А. Осипов, В.П. Бондаренко, Н.В. Улитин, А.О. Кайдарова, Х.Э. Харлампи, С.В. Колесов, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2024. – №8. – С. 20-35.

360. Осипов, А.А. Кинетический анализ гель-эффекта в радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в присутствии цирконоцендихлорида / А.А. Осипов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, В.П. Бондаренко, Э.М. Сабитова, Н.В. Улитин // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, №8. – С. 57-66.

361. Осипов, А.А. Влияние типа инициатора на кинетику радикально-координационной полимеризации метилметакрилата в присутствии цирконоцендихлорида / А.А. Осипов, В.П. Бондаренко, Д.А. Шиян, Э.М. Сабитова, К.А. Терещенко, Н.В. Улитин, С.В. Колесов // IX Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов

синтеза, модификации и переработки полимеров»: сб. тез. докл. – Уфа: РИЦ УУНиТ, 2024. – С. 28-30.

362. Осипов, А.А. Акриловые клеи, отверждающиеся по радикально-координационному механизму: сравнительный анализ скоростей отверждения различных рецептур / А.А. Осипов, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, В.П. Бондаренко, Н.В. Улитин // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение–2024): сб. тез. докл. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 201-204.