

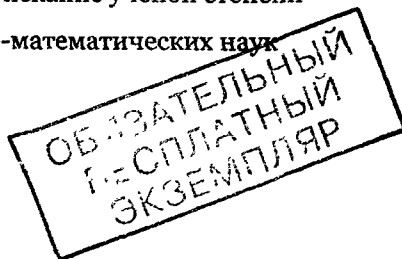
На правах рукописи

КУДРЯВЦЕВ
Ярослав Викторович

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ
В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук



Москва – 2005 г.

Работа выполнена в Институте нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН

Официальные оппоненты:

академик РАН, доктор физико-математических наук

профессор А.Р.ХОХЛОВ

доктор физико-математических наук

И.В.КУМПАНИНКО

доктор химических наук

профессор А.Н.ЗЕЛЕНЕЦКИЙ

Ведущая организация:

Институт высокомолекулярных соединений РАН

Защита состоится " ____ " _____ 2005 года в ____ ч.

на заседании Диссертационного Совета Д 002.012.01 при

Институте химической физики им. Н.Н.Семенова РАН по адресу:

Москва, Ленинский просп., 38, корп. 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
химической физики РАН

Автореферат разослан " ____ " _____ 2005 года

Ученый секретарь

Диссертационного Совета

кандидат химических наук

Т.А.ЛАДЫГИНА

2006-4
9694

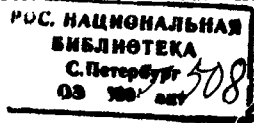
2159412

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Диссертационная работа представляет собой исследование в области теории химической модификации полимеров. Значительный практический интерес к таким реакциям обусловлен возможностью комбинировать и направленно изменять характеристики природных и синтетических макромолекул. Основное место среди объектов нашего исследования занимают полимерные смеси. С начала 1970 гг. активно развиваются технологии реакционного смешения, направленные на получение полимерных композитов и новых высокомолекулярных соединений. Многочисленные публикации, посвященные конкретным химическим превращениям, свидетельствуют о том, что до сих пор в исследованиях применяются главным образом эмпирические подходы. Хотя с помощью таких подходов были достигнуты значительные успехи, разработка научной основы реакционных процессов становится все более актуальной. Иными словами, необходимо создание количественных методов описания полимераналогичных и межцепных реакций в конденсированных полимерных системах, при которых различные химические и физические факторы действуют одновременно и взаимосвязанно.

Сложность такой задачи связана с тем, что состояние смесей в экструдерах и смесителях характеризуется значительными неоднородностями состава и температуры и существенным образом зависит от способа и режима принудительного перемешивания. Это заставляет как теоретиков, так и экспериментаторов обращаться к относительно простым модельным системам, на примере которых можно более детально исследовать воздействие разных факторов на кинетику реакций, строение продуктов и структуру смесей. В диссертации изучены три класса моделей такого типа: (а) однородные смеси совместимых полимеров, (б) квазиоднородные смеси несовместимых полимеров и (в) неоднородные смеси совместимых полимеров.



Простейшим объектом теоретического исследования является однородная система, для которой основная задача состоит в создании математической модели изучаемой макромолекулярной реакции. Неоднородные системы в теории изучены мало, что обуславливает актуальность предпринятого в диссертации обращения к этой проблеме. Существенное упрощение в данном случае достигается за счет предположения о локальном равновесии, которое дает возможность представлять систему состоящей из большого количества однородных подсистем. Это позволяет использовать модели реакций, развитые для однородных систем, а также применять аппарат линейной неравновесной термодинамики для вывода реакционно-диффузионных уравнений, описывающих эволюцию строения и динамику макромолекул. Ключевую роль при создании теоретической модели играют два фактора: выбор переменных сокращенного описания и анализ межцепных взаимодействий. Первый из этих факторов задает степень детализации, с которой изучается эволюция системы, а второй определяет круг физико-химических параметров, существенных для описания протекающих в системе процессов. В диссертации с указанных позиций рассматриваются три типа макромолекулярных реакций, протекающих без участия низкомолекулярных реагентов: полимераналогичная реакция с эффектом соседних звеньев, межцепной обмен и сшивание по концевым группам. В ходе этих реакций образуются сополимеры различного строения (случайные, мультиблок-, диблок-), что изменяет как реакционную способность, так и подвижность макромолекул. Как следствие, химическая реакция и диффузия оказываются взаимосвязанными процессами. Исследование этих процессов с использованием методов теории макромолекулярных реакций и динамической теории макромолекул, во-первых, вносит вклад в развитие этих теорий, а во-вторых, позволяет заложить основу управления реакционными процессами в полимерных смесях и предсказания свойств полимерных материалов.

Цель работы

Основная цель диссертационной работы заключалась в развитии теоретических методов описания макромолекулярных реакций разного типа в смесях полимеров. На основе математических моделей реакций в однородных системах предполагалось разработать подходы, которые позволили бы одновременно описывать реакционную кинетику и диффузионные процессы в квазиоднородных и неоднородных системах.

Научная новизна

В работе впервые получен ряд теоретических результатов, перечисленных ниже и выносимых на защиту.

- Развита линейная неравновесная термодинамика для реагирующих полимерных смесей. Показано, что неоднородность сополимера по составу приводит к возникновению нового диффузионного процесса, интенсивность которого пропорциональна дисперсии композиционной неоднородности сополимера.
- Исследована эволюция структуры неоднородной смеси совместимых полимеров в ходе взаимодиффузии и полимераналогичной реакции при различных значениях структурных и энергетических параметров (длина цепей, строение сополимера, энергия взаимодействия звеньев). Обнаружено, что при определенных условиях может наблюдаться автоволновой режим реакции.
- Изучены особенности взаимодиффузии в смеси полимеров в условиях образования водородных связей между звеньями как одного, так и разных компонентов смеси. Описано протекание полимераналогичной реакции в такой системе и проведены количественные оценки, показывающие принципиальную возможность проверки теоретических предсказаний для реагирующей смеси сополимеров *трет*-бутилакрилат-стирол и акриловая кислота-стирол.
- В рамках единого кинетического подхода описана эволюция молекулярно-массового и блочно-массового распределений в ходе реакции межцепного обмена в однородных полимерных системах.

Показано, что на ранней стадии реакции строение образующегося сополимера и смеси в целом может существенно различаться.

- Описана конкуренция между процессами макрофазного разделения и макромолекулярной реакции (образование *in situ* диблок-сополимера путем сшивания по концевым группам или мультиблок-сополимера в результате межцепного обмена) в ходе линейной стадии спиноподобного распада. Выполнены оценки конверсии, которой необходимо достигнуть для прекращения фазового разделения.
- Изучено влияние добавок диблок-сополимера на рост изолированной частицы и оствальдовское созревание. Предсказана возможность сужения распределения растущих частиц по размеру.
- Показано, что случайные сополимеры обладают значительной способностью к локальному упорядочению (наносегрегации). Упорядочение в ходе полимераналогичной реакции при определенных условиях может способствовать формированию периодических неоднородностей структуры рассматриваемой системы.
- Для полимераналогичной реакции, протекающей в растворе ионного полимера, предложена новая модель электростатического эффекта, в которой учитывается как эффект соседа, так и влияние заряженного клубка в целом. С помощью этой модели впервые количественно описаны литературные экспериментальные данные по щелочному гидролизу полиакриламида.
- Исследована модель реакции в смеси полимер/низкомолекулярное вещество, включающая в себя полимеризацию низкомолекулярного компонента и формирование сополимера в ходе межцепного обмена по механизму алкоголиза. Показано, что такая модель хорошо описывает экспериментальные данные для реагирующей смеси полиэтилентерефталат/ ϵ -капролактон.

Практическая значимость работы

Классы модельных систем, изучаемые в данной работе, активно исследуются в экспериментах. Так, смеси совместимых полимеров,

несущих реакционноспособные концевые или боковые группы, остаются однородными в ходе реакции и поэтому пригодны для определения кинетических параметров реакции – констант скорости, энергии активации. Квазиоднородные смеси, полученные из общего раствора методами отливки или лиофильной сушки, термодинамически нестабильны и могут использоваться для изучения конкуренции между реакцией и фазовым разделением, а исследование ранних стадий реакции позволяет оценить влияние структуры исходной смеси на кинетику процесса. Для оценки соотношения скорости реакции и диффузии используются также гетерогенные смеси с резко выраженной (в частности, плоской) межфазной границей. Сравнивая данные, полученные в однородных и неоднородных системах, можно выделить особенности реакции в межфазном слое. В целом, теоретические и экспериментальные исследования реакций в простых модельных системах дополняют и стимулируют друг друга. Это создает необходимую основу для изучения особенностей реальных технологических процессов реакционного смешения и поэтому актуально для развития промышленного производства композитных полимерных материалов с заданными свойствами.

Личный вклад автора

Автору принадлежит определяющая роль в формулировании и решении теоретических проблем, составляющих диссертационную работу. В случаях, когда параллельно проводились экспериментальные исследования или численное моделирование, автор принимал активное участие в постановке соответствующих задач и обсуждении результатов.

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались на рабочем совещании "Автолокализованные состояния в упорядоченных и неупорядоченных системах" (Пуцино, 1994); I-IV Международных симпозиумах "Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах" (Санкт-

Петербург, 1994, 1996, 1999, 2002); III Всероссийском симпозиуме по жидкокристаллическим полимерам (Черноголовка, 1995); Международной конференции "Наноструктуры и самосборка в полимерных системах" (Санкт-Петербург – Москва, 1995); 36, 38 и 40^м симпозиумах IUPAC по макромолекулам (Сеул, Корея, 1996; Варшава, Польша, 2000; Париж, Франция, 2004); 1-3^я Всероссийских Каргинских конференциях по полимерам (Москва, 1997; Черноголовка, 2000; Москва, 2004); 1 и 2^я Международных симпозиумах "Реакционноспособные полимеры в неоднородных системах, в расплавах и на поверхностях" (Дрезден, Германия, 2000, 2003); 7^м Европейском симпозиуме "Полимерные смеси" (Лион-Виллербан, Франция, 2003); 4^м Восточноазиатском симпозиуме по полимерам для передовых технологий (Токио, Япония, 2003); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); научной школе НАТО "Модификация и смешение синтетических и природных макромолекул" (Гарньяно, Италия, 2003); 3^м симпозиуме "Модификация, деградация и стабилизация полимеров" (Лион, Франция, 2004); симпозиуме "Актуальные проблемы химии и физики функционализированных и мезофазных полимеров" (Москва, 2004), а также на ежегодных научных коллоквиумах/конференциях ИНХС им. А.В.Топчиева РАН; Московском семинаре по физике полимеров на Физическом факультете МГУ (1994); семинаре РАН/Байер АГ (Москва, 2000); семинаре лаборатории полимерной химии Университета П. и М.Кюри (Париж, Франция, 2003, 2005) и семинаре Полимерной федерации г.Лиона (Франция, 2003).

По теме диссертации опубликованы 23 статьи и тезисы 22 докладов на конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из трех частей, выводов и списка цитированной литературы (536 наименований). Части разбиты на главы, глава может включать в себя несколько разделов. Работа изложена на 357 страницах, содержит 86 рисунков и 8 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая часть представляет собой введение в круг рассматриваемых проблем. В *главе 1.1* показана актуальность разработки теоретических подходов для описания макромолекулярных реакций в условиях широкого практического применения таких реакций для модификации свойств полимеров и улучшения их совместимости. Обосновано использование простых модельных систем в качестве наиболее подходящих объектов как для развития теории, так и для проведения количественных экспериментов. Для таких систем оказывается возможным изучить эволюцию структуры смесей, описать кинетику реакций, фазовые переходы, диффузию и т.д. Указаны классы модельных систем и типы макромолекулярных реакций, исследованных в представленной работе.

Глава 1.2 содержит обзор литературы и состоит из пяти разделов. В этой главе обсуждаются основные этапы развития и современное состояние теоретических исследований по проблемам, рассматриваемым в диссертации. Первые три раздела в соответствии с тематикой работы посвящены полимераналогичным превращениям, межцепному обмену и сшиванию по концевым группам. Представлены подходы, развитые для описания кинетики реакций и строения образующихся сополимеров. Помимо собственно теоретических результатов, упомянуты наиболее важные экспериментальные данные, либо допускающие проверку предсказаний теории, либо позволяющие сформулировать новые теоретические задачи. В четвертом разделе обзора литературы проанализированы современные теоретические представления о диффузии в полимерных смесях, знакомство с которыми необходимо для исследования диффузионных процессов в реагирующих системах. Среди таких процессов важнейшее место занимает фазовое разделение, играющее существенную роль в процессах реакционной компатибилизации. Публикации, в которых исследовано влияние добавок диблок-сополимера на фазовое разделение, а также на характеристики

равновесного состояния смесей несовместимых полимеров, рассмотрены в пятом разделе обзора литературы.

Анализ литературных данных позволяет сформулировать в *главе 1* 3 цель работы как развитие теории макромолекулярных реакций в смесях полимеров и поставить ряд конкретных задач для ее достижения. В этой же главе раскрыта структура последующих частей работы, в которых содержатся результаты оригинальных исследований.

Вторая часть состоит из трех глав и объединяет проблемы, связанные с созданием математических моделей макромолекулярных реакций в однородных системах. Основу этой части составляет исследование реакции межцепного обмена, поскольку количественные методы описания кинетики и строения продуктов полимераналогичной реакции (ПАР) и сшивания по концевым группам представлены в литературе.

Как следует из обзора литературы, кинетика межцепного обмена изучена недостаточно. Отсутствует единый подход, позволяющий корректно рассчитывать не только переходные молекулярно-массовое (ММР) и блочно-массовое (БМР) распределения при произвольных начальных условиях, но и усредненные параметры этих распределений, например коэффициент полидисперсности или параметр блочности. Поэтому в *главе 2.1* развита теория реакций межцепного обмена в однородных системах. Если исходная смесь состоит из цепей гомополимеров, то обменные реакции приводят к перераспределению длинных последовательностей звеньев между различными цепями и образованию мультиблок-сополимера. Со временем средняя длина блока уменьшается, и в равновесном состоянии распределение звеньев в цепях сополимера является полностью случайным. Для количественного описания процесса рандомизации в диссертации использован кинетический метод, т.е. подход, основанный на выводе и решении уравнений химической кинетики.

Пусть имеется полимерный расплав, в котором n мономерных звеньев, каждое из которых содержит реакционноспособную группу,

распределены между m линейными цепями. Рассмотрены два альтернативных типа реакции: прямой обмен с участием двух внутренних групп



и обмен с концевой группой, когда в реакцию вступают концевая и внутренняя группы



В теоретической модели не учитывается возможность внутримолекулярного обмена, который приводит к образованию кольцевых цепей – циклов. Это обусловлено тем, что в полимерном расплаве средняя длина цикла как правило гораздо меньше средней длины линейной цепи, а массовая доля циклов мала.

Обозначим через k вероятность того, что произвольно выбранная внутренняя группа прореагирует в единицу времени. Для вывода кинетического уравнения для функции ММР необходимо рассчитать скорость изменения числа цепей длиной i в единицу времени. В случае прямого обмена такое уравнение имеет вид

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = k \left(\sum_{r=1}^i \sum_{j=r}^{\infty} \sum_{l=i-r+1}^{\infty} m_j m_l / n - i m_i \right) \quad (1)$$

Оно удовлетворяет условию сохранения полного числа звеньев и цепей, а его стационарным решением служит ММР Флори. Общее решение уравнения (1) можно найти в терминах производящей функции ММР, при этом в случае $\bar{N} \gg 1$ удобно перейти к непрерывному распределению $\phi(x, \tau) dx = m(i, t)/m$, где $x = i/\bar{N}$, $\tau = k \bar{N} t$ – безразмерные длина цепи и время. Отметим, что τ в уравнении (1) имеет смысл числа

разрывов в расчете на цепь средней длины. Функция $\phi(x, \tau)$, называемая дифференциальной функцией ММР, не всегда может быть найдена аналитически, однако усредненные характеристики распределения, например среднемассовую или z -среднюю длину цепи, нетрудно рассчитать непосредственно из выражения для производящей функции. Анализ уравнения (1) показывает, что при увеличении средней длины цепи $\bar{N}$ скорость изменения ММР возрастает. Это объясняется тем, что более длинные цепи испытывают в единицу времени больше разрывов. В случае обмена с концевой группой данный эффект компенсируется уменьшением числа концевых реакционноспособных групп, в результате скорость изменения ММР не зависит от $\bar{N}$. Такое свойство ММР может быть использовано для определения типа обмена, преобладающего в той или иной системе.

В диссертации проведено детальное сопоставление переходных ММР для двух типов обмена при следующих начальных условиях: смесь гомополимеров, характеризуемых ММР Флори с различной средней длиной цепи, и монодисперсная система. Для этих частных случаев функции ММР были вычислены в явном виде.

Так, для первой системы, характерной для смеси продуктов линейной поликонденсации, показано, что при обоих типах обмена ММР в любой момент времени представляет собой сумму двух распределений Флори с различной среднечисленной длиной цепи. В ходе реакции вклад одного из слагаемых увеличивается, а характеризующая его средняя длина стремится к $\bar{N}$. Второе слагаемое пропорционально квадрату разности средней длины цепи исходных полимеров. С конверсией его вклад, как и соответствующая средняя длина, уменьшается до нуля. В рассматриваемом случае переходные ММР для прямого обмена и обмена с концевой группой качественно не различаются. Уже нескольких разрывов в расчете на среднюю цепь достаточно, чтобы максимум массовой функции ММР $\rho(x) = x\phi(x)$ занял положение, характерное для равновесного распределения. В дальнейшем форма кривой ММР мед-

ленно релаксирует к распределению Флори со средней длиной цепи $\bar{N}$.

В случае исходно моодисперсной системы цепей длиной $\bar{N}$ переходное ММР можно представить в виде суммы вкладов от неореагировавших цепей и цепей, вступивших в реакцию хотя бы один раз: $\phi(x, \tau) = \phi_u(x, \tau) + \phi_r(x, \tau)$. Первое слагаемое экспоненциально убывает со временем, например, для прямого обмена $\phi_u(x, \tau) = e^{-\alpha x} \delta(x-1)$. Вид второго слагаемого существенно отличается для двух типов обмена. Для примера рассмотрим массовую функцию ММР $\rho_r(x, \tau) = x\phi_r(x, \tau)$ (рис. 1, 2).

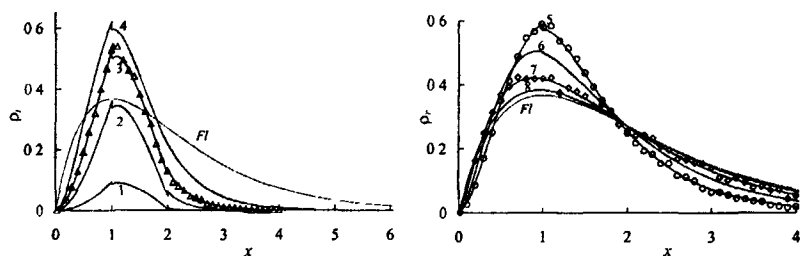


Рис. 1. ММР прореагировавших цепей при прямом межцепном обмене. Кривые (теория) и точки (моделирование) построены для разных значений безразмерного времени $\tau = k\bar{N}t = 0.1$ (1), 0.5 (2), 1(3), 2(4), 3(5), 5(6), 10(7), 25(8). Кривая Fl – распределение Флори $\rho(x) = \text{хехр}(-x)$. В исходной смеси 50/50 моль/моль все цепи имеют длину $\bar{N} = 100$.

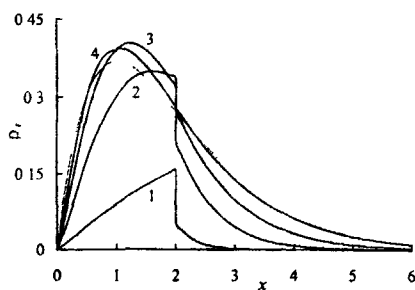


Рис. 2. ММР прореагировавших цепей при межцепном обмене с концевой группой. Кривые (теория) построены для $\tau = kt = 0.1$ (1), 0.5(2), 1(3), 2(4). Тонкая линия – равновесное распределение Флори.

Нетрудно показать, что при прямом обмене между цепями длиной $\bar{N}$ вероятность образования цепи длиной i равна $(\bar{N} - |\bar{N} - i|)/\bar{N}^2$, $0 < i < 2\bar{N}$. Поэтому на ранней стадии реакции массовая функция непрерывного ММР прореагировавших цепей $\rho_r(x) \sim x(1 - |1 - x|)$ квадратично зависит от безразмерной длины цепи $x = i/\bar{N}$,

имеет максимум при $x = 1$ и скачок производной при $x = 1$ и $x = 2$ (рис. 1, кривая 1). При обмене с концевой группой между цепями длиной $\bar{N}$ образование цепи длиной i в интервале $0 < i < 2\bar{N}$ происходит с одинаковой вероятностью $1/(2\bar{N})$, вследствие чего в начале реакции массовая функция непрерывного ММР $\rho_i(x) \sim x$ линейна при $0 < x < 2$, имеет максимум при $x \rightarrow 2$ и скачок в этой точке (рис. 2, кривая 1). В ходе реакции кривые ММР становятся более гладкими, а их максимум на рис. 2 смещается в точку $x = 1$, как и на рис. 1. Таким образом, видны качественные различия в форме переходных ММР для двух типов обмена, хотя уже через несколько разрывов в расчете на цепь длиной $\bar{N}$ кривые ММР на рис. 1, 2 мало различимы и близки к равновесному распределению Флори. Отметим хорошее согласие между расчетными кривыми на рис. 1 и результатами моделирования реакции прямого обмена методом Монте-Карло. Алгоритм такого моделирования описан в диссертации. Совпадение результатов (см. также рис. 3 ниже) свидетельствует о возможности использовать метод Монте-Карло для расчета переходных ММР и БМР для других начальных условий – вместо решения кинетических уравнений.

В диссертации приведен вывод кинетического уравнения для БМР для обоих типов межцепного обмена. Рассмотрена упрощенная ситуация, когда достаточно обозначить звенья полимера просто как А и В, а концевые звенья как A_e и B_e . Такая модель подходит, например, для описания перэтерификации или алкоголиза в смеси полиэфиров, имеющих общий остаток, таких, как полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полиэтиленнафталат (ПЭН). Чтобы различать реакции по типу участвующих в них звеньев, вводятся соответствующие константы скорости: k_{AA} (для реакции между А и А), k_{AB} , k_{BB} – при прямом обмене и k_{AA} (для реакции между концом A_e и А), k_{AB} , k_{BA} , k_{BB} – при обмене с концевой группой. Для слежения за эволюцией БМР как всей смеси, так и только сополимера – продукта реакции, полное число последовательностей m_A из i звеньев А разбивается на три составляющих: $m_{A|_i}$ цепей гомополи-

мера А, m_{A2i} концевых блоков А в сополимере и m_{A3i} внутренних блоков А в сополимере. Таким образом, распределение последовательностей А определяется набором переменных $\{m_{A1i}, m_{A2i}, m_{A3i}\}$, $i = 1.. \infty$, при этом $m_{Ai} = m_{A1i} + m_{A2i} + m_{A3i}$. Подобный набор $\{m_{B1i}, m_{B2i}, m_{B3i}\}$ описывает БМР звеньев В. Выведенные кинетические уравнения для БМР звеньев А и В представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Обе эти системы замкнуты, т.е. БМР звеньев А эволюционирует независимо от изменения БМР звеньев В, поскольку присутствие звеньев В влияет только на постоянные параметры смеси: ее состав, полное число звеньев, среднечисленную длину цепи, константы скорости обмена. Таким образом, для нахождения БМР звеньев А необходимо знать только начальное БМР звеньев В, и наоборот.

В работе показано, что важную информацию об эволюции смеси можно получить и без прямого расчета функции БМР. Пусть для простоты исходная смесь состоит из двух достаточно длинных гомополимеров А и В ($\bar{N}_{A0} \gg 1, \bar{N}_{B0} \gg 1$). В этом случае нетрудно выразить характеристики цепей диблок-сополимера, образующихся в самом начале реакции, через ММР исходных полимеров. Расчеты показывают, что начальный состав сополимера $\phi_{cor}^{(0)}$ в общем случае зависит от типа обмена и может значительно отличаться от состава смеси ϕ (мольной доли звеньев А). Например, для исходно монодисперсных полимеров равной длины $\bar{N}_{A0} = \bar{N}_{B0}$ в случае прямого обмена $\phi_{cor}^{(0)} \approx 1/2$ независимо от значения констант скорости, а в случае обмена с концевой группой $\phi_{cor}^{(0)} \approx (2k_{AB} + k_{BA}) / (3(k_{AB} + k_{BA}))$. Таким образом, если активны только концы A_c ($k_{BA} = 0$), то $\phi_{cor}^{(0)} \approx 2/3$ – сополимер обогащен звеньями А, если в реакцию вступают только концы B_c ($k_{AB} = 0$), то $\phi_{cor}^{(0)} \approx 1/3$ – в сополимере преобладают звенья В, если же реакционно-способность концевых звеньев обоих типов одинакова ($k_{AB} = k_{BA}$), то

$\phi_{\text{сop}}^{(0)} \approx 1/2$. Для исходных полимеров, имеющих ММР Флори, как для прямого обмена, так и для обмена с концевой группой, начальный состав сополимера $\phi_{\text{сop}}^{(0)} \approx \bar{N}_{\text{A0}} / (\bar{N}_{\text{A0}} + \bar{N}_{\text{B0}})$ определяется отношением средней длины цепей независимо от значения констант скорости. Заметим, что процесс реакционного смешения в экструдере или смесителе занимает обычно несколько минут, что гораздо меньше характерного времени достижения реагирующей смесью равновесного состояния (несколько часов). Поэтому оценки строения сополимера на ранней стадии обменных реакций несомненно представляют практический интерес.

Не прибегая к численным расчетам, можно определить основные характеристики полимерной смеси и на более поздних стадиях межцепного обмена. Так, число границ R между блоками А и В в расчете на звено изменяется при прямом обмене как

$$R(\tau) \approx 2\phi(1-\phi)(1 - e^{-\tau}) \quad \text{и} \quad (2a)$$

$$R(\tau) = 2\phi(1-\phi)(1 - e^{-\tau/\bar{N}}) - 2\phi(1-\phi)(1-2\phi)\left(\frac{1}{\bar{N}_{\text{A0}}} - \frac{1}{\bar{N}_{\text{B0}}}\right)(e^{-\tau/2} - e^{-\tau/\bar{N}}) \quad (2б)$$

– при обмене с концевой группой. В формуле (2a) обозначено $\tau = k_{\text{AB}}t$, а в формуле (2б) $\tau = 2kt$, где принято $k = k_{\text{AB}} = k_{\text{BA}}$.

Присутствие второго слагаемого в выражении (2б) обусловлено тем, что в исходном полимере доля ϕ_e концевых звеньев A_e может отличаться от состава смеси ϕ . В самом деле, если в смеси преобладают звенья А ($\phi > 1/2$), то диады АВ будут образовываться тем более интенсивно, чем больше доля концевых звеньев B_e . Анализ показывает, что релаксация величины ϕ_e при обмене с концевой группой является экспоненциальным процессом с единственным характерным временем $\tau = 2$, равным по порядку величины числу реакций типа A_e -В и B_e -А в расчете на цепь длиной $\bar{N}$. Таким образом, величина ϕ_e достигает равновесного значения уже на ранней стадии обмена, когда образу-

ющийся в ходе реакции сополимер в среднем содержит небольшое число блоков. После этого второе слагаемое в выражении (26) для $R(\tau)$ становится пренебрежимо малым. Время релаксации самой величины R существенно больше и определяется образованием полностью случайного сополимера. Это происходит, когда каждое звено в системе вступает в реакцию в среднем один раз. Из выражений (2) следует, что при обмене с концевой группой скорость релаксации БМР к равновесному состоянию уменьшается с ростом $\bar{N}$, поскольку концентрация реакционноспособных концевых групп падает $\sim 1/\bar{N}$. В то же время при прямом обмене БМР изменяется независимо от средней длины цепи $\bar{N}$.

В частном случае, когда исходные полимеры А и В имеют ММР Флори, можно показать, что БМР звеньев А образующегося сополимера в произвольный момент времени описывается распределением Флори:

$$\begin{aligned} m_{A1i}(\tau) &= n\phi \left(\frac{1}{\bar{N}_A(\tau)} - \frac{R(\tau)}{2\phi} \right)^2 \left(1 - \frac{1}{\bar{N}_A(\tau)} \right)^{i-1} \\ m_{A2i}(\tau) &= nR(\tau) \left(\frac{1}{\bar{N}_A(\tau)} - \frac{R(\tau)}{2\phi} \right) \left(1 - \frac{1}{\bar{N}_A(\tau)} \right)^{i-1} \\ m_{A3i}(\tau) &= n\phi \left(\frac{R(\tau)}{2\phi} \right)^2 \left(1 - \frac{1}{\bar{N}_A(\tau)} \right)^{i-1} \end{aligned} \quad (3)$$

Переходное БМР звеньев В $m_{B\delta i}(\tau)$, $\delta = 1, 2, 3$ получается из этих формул заменой ϕ на $1-\phi$ и $\bar{N}_A(\tau)$ на $\bar{N}_B(\tau)$. Выражения (3) справедливы для обоих типов обмена, разница состоит в конкретном виде функций $\bar{N}_A(\tau)$ и $R(\tau)$. Отметим, что цепи гомополимера А, концевые и внутренние блоки А в сополимере на протяжении всей реакции описываются одной и той же средней длиной последовательности $\bar{N}_A(\tau)$. Доля ϕ_1 звеньев А, принадлежащих гомополимеру, дается формулой $\phi_1(\tau) = (1 - \bar{N}_A(\tau)R(\tau)/(2\phi))^2$, причем анализ этого соотношения показывает, что гомополимеры практически полностью расходуются в ходе

обменной реакции задолго до достижения равновесного БМР. В равновесном состоянии количество цепей гомополимера А, концевых блоков А и внутренних блоков А соотносится приблизительно как $1/\bar{N}^2 : 2(1-\phi)/\bar{N} : (1-\phi)^2$. Распределение внутренних блоков по длине с точностью до членов $1/\bar{N}$ описывается распределением Бернулли со средней длиной блока $(1-\phi)^{-1}$, как и должно быть для полностью случайного сополимера. Таким образом, если исходные компоненты смеси имеют ММР Флори, строение цепей в ходе реакции межцепного обмена удастся описать точно.

В общем случае для решения выведенных уравнений для БМР необходимо использовать численные методы. В работе реализована явная схема решения $3N_{max}$ обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка, где N_{max} – максимально возможная длина цепи в системе. Замена пределов суммирования в кинетических уравнениях с бесконечности на N_{max} приводит к нарушению нормировок – несохранению полного числа цепей и звеньев в системе. Значение N_{max} выбирали так, чтобы вплоть до достижения заданной конверсии величина нормировок отличалась от теоретических значений не более, чем на 5%.

Рассмотрим случай исходно монодисперсной системы. Поскольку $N_{A0} = N_{B0}$, состав сополимера совпадает с составом смеси с самого начала реакции, однако на ранней стадии нормированные массовые функции БМР сополимера и смеси в целом

$$\psi_{Acorp_i}(\tau) = \frac{i(m_{A2i}(\tau) + m_{A3i}(\tau))}{\sum_{i=1}^{\infty} i(m_{A2i}(\tau) + m_{A3i}(\tau))}, \quad \psi_{Ai}(\tau) \equiv \frac{\sum_{\delta=1}^3 im_{A\delta i}(\tau)}{\sum_{i=1}^{\infty} \sum_{\delta=1}^3 im_{A\delta i}(\tau)}$$

существенно различаются (рис. 3). Отметим, что в этом случае реакции между однотипными звеньями (А и А, В и В) играют важную роль, поскольку они способствуют установлению равновесного ММР. Видно, что со временем кривые БМР сополимера и смеси в целом становятся неразличимыми и описываются распределением Флори. Одновременно содержание гомополимеров в смеси становится пренебрежимо малым, а

состав сополимера и смеси в целом выравнивается. Переход от ранней стадии обмена к поздней происходит, когда средняя цепь испытает несколько (в зависимости от параметров исходной системы) разрывов. Отметим, что такое же характерное время занимает процесс эволюции ММР смеси к равновесному распределению. На поздней стадии реакции средняя длина блоков А и В – единственный параметр распределения Флори – уменьшается вплоть до значений, характерных для полностью случайного сополимера.

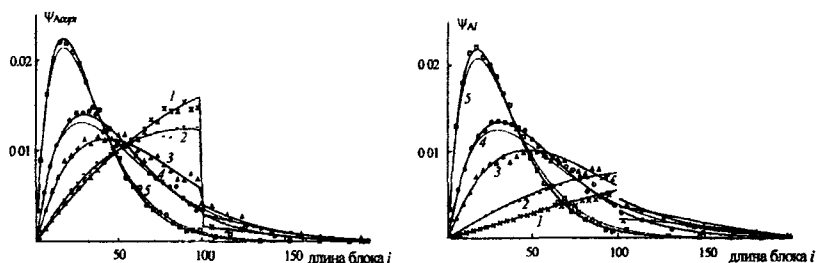


Рис. 3. Переходное БМР звеньев А в сополимере $\psi_{Aсори}$ и в смеси в целом ψ_{Ai} при прямом межцепном обмене. Кривые (расчет) и точки (моделирование) соответствуют различному числу разрывов на звено: 0.005 (1), 0.01 (2), 0.03 (3), 0.05 (4) и 0.1 (5). Значения ψ_{Ai} при $i = 100$ не показаны. Вблизи кривых 4, 5 построено распределение Флори для соответствующего значения $\bar{N}_A \cdot \bar{N}_{A0} = \bar{N}_{B0} = 100$, $\phi = 0.5$, $k_{AA} = k_{AB} = k_{BB}$.

Развитый кинетический подход позволил также описать процесс рацемизации исходно изотактического полимера под действием реакции прямого межцепного обмена. Были рассмотрены несколько возможных элементарных реакций в предположении, что при каждом акте обмена общее число изо- и синдиотактических диад либо сохраняется, либо изменяется на две (например, из двух изо-диад образуются две синдио-диады). В рамках принятой модели были выведены кинетические уравнения, описывающие эволюцию распределения изо- и синдиотактических последовательностей по длине. Расчеты показали, что даже при значительной степени конверсии большинство синдиотактических последовательностей содержат два-три звена. Следовательно, реагирующие цепи в течение длительного времени будут состоять в основном

из изотактических последовательностей уменьшающейся средней длины и небольшого числа дефектов конфигурации цепи – коротких синдиотактических последовательностей. Полученные результаты интересны с практической точки зрения. Так, можно ожидать, что исходно кристаллический полимер, подвергнутый межцепному обмену в ходе переработки, будет сохранять способность к кристаллизации.

Таким образом, в *главе 2.1* развит единый кинетический подход, позволяющий описывать реакции межцепного обмена в однородных полимерных системах.

В *главе 2.2* проведена количественная интерпретация экспериментальных данных ЯМР по зависимости от времени триадного состава реагирующих смесей полиэтиленгликольадипинат (ПЭА)/политерефталат-[2,2-бис-(4-окси-3-метил-фенил)пропан] (ПТД) и ПЭТФ/ε-капролактон. Для оценки константы скорости обмена в смеси ПЭА/ПТД использована простейшая кинетическая модель, в которой межцепной обмен представляется как обратимая реакция второго порядка между диадами. Вместе с предположением о марковской (первого порядка) статистике распределения звеньев в цепях образующегося сополимера эта модель позволила удовлетворительно описать экспериментальные данные. Для смеси ПЭТФ/ε-капролактон принципиальное значение имела добавка катализатора $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. В присутствии катализатора полимеризация капролактона происходит очень быстро, так что для описания последующей обменной реакции также оказалась пригодной простейшая модель. В смеси без катализатора полимеризация капролактона инициируется концевой ОН-группой ПЭТФ, причем скорость этого процесса сопоставима со скоростью обменной реакции. В связи с этим была предложена кинетическая модель, включающая реакции полимеризации и межцепного обмена с концевой группой. Эта модель позволила успешно интерпретировать экспериментальные данные для смеси, в которой все концевые группы исходного ПЭТФ являлись гидроксильными. Результаты исследования свидетельствуют о том, что в

смесях, содержащих ПЭТФ, межцепной обмен протекает с участием концевых групп цепей.

В главе 2.3 изучены некоторые особенности ПАР на примере кислотного гидролиза полиакрилонитрила (ПАН) и щелочного гидролиза полиакриламида (ПАА). Основой для количественного исследования ПАР в растворах является модель эффекта соседа, развитая главным образом в работах школы Н.А.Платэ. Для проверки применимости этой модели необходимо показать, что кинетика реакции и распределение звеньев описываются одним и тем же набором индивидуальных констант скорости k_0 , k_1 , k_2 (вероятностей превращения в единицу времени звена А, которое имеет 0, 1 или 2 соседних звена В, соответственно).

Механизм гидролиза ПАН и строение продуктов реакции существенно зависит от условий ее проведения. В данной работе была впервые выполнена количественная интерпретация экспериментальных данных (Кренцель и др., 2001) по кислотному гидролизу ПАН (4 мас.% раствор полимера в 65% HNO_3 , реакция при 21°C, определение триадного состава продукта методом ЯМР ^{13}C). Гидролиз в таких условиях является единственным методом получения мультиблок-сополимеров акрилонитрила и акриламида, используемых в различных целях. Поскольку реакция идет с ускорением, а образующийся сополимер акрилонитрила (А) и акриламида (В) содержит достаточно длинные блоки, можно предположить, что для кислотного гидролиза ПАН применима модель эффекта соседа. На основе решения уравнений Келлера для долей А-центрированных триад P_{AAA} , P_{AAB} , P_{BAV} при начальных условиях, соответствующих исходному гомополимеру А, было установлено, что кинетическая кривая $P_A(t) = P_{AAA}(t) + 2P_{AAB}(t) + P_{BAV}(t)$ описывает экспериментальные точки наилучшим образом при $k_0 \approx 4.7 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ и $k_0:k_1:k_2 = 1:18:36$ (рис. 4). С использованием найденных значений индивидуальных констант скорости рассчитаны зависимости от времени долей различных триад, средней длины $l_A = P_A/P_{AB}$ блока А, $l_B = P_B/P_{BA}$ блока В и вероятности границы $R = P_{AB} + P_{BA}$, равной сумме долей диад

АВ и ВА. Зависимость величин l_A , l_B и R от конверсии $P_B = 1 - P_A$ показана на рис. 5. Результаты свидетельствуют о блочном строении цепей гидролизованного ПАН, например, для образца, конверсия которого близка к 0.5, средняя длина блоков $l_A = 6.5$, $l_B = 6.0$, что существенно больше, чем для бернуллиева сополимера того же состава, в котором $l_A = 2.1$, $l_B = 1.9$.

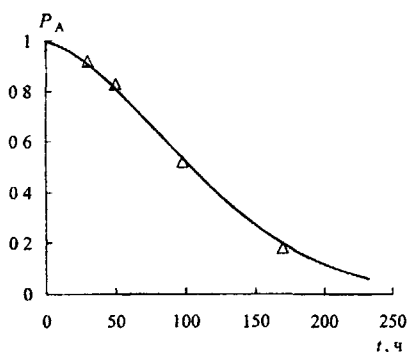


Рис. 4. Кинетика гидролиза ПАН. Эксперимент (точки) и расчет по модели эффекта соседа (кривая) для $k_0 \approx 4.7 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ и $k_0:k_1:k_2 = 1:18:36$.

Таким образом, один и тот же набор констант k_0 , k_1 , k_2 описывает данные как по кинетике, так и по распределению звеньев. Модель эффекта соседа оказывается применимой для интерпретации кислотного гидролиза ПАН, что дает возможность детально исследовать зависимость свойств сополимеров акрилонитрила и акриламида от их строения.

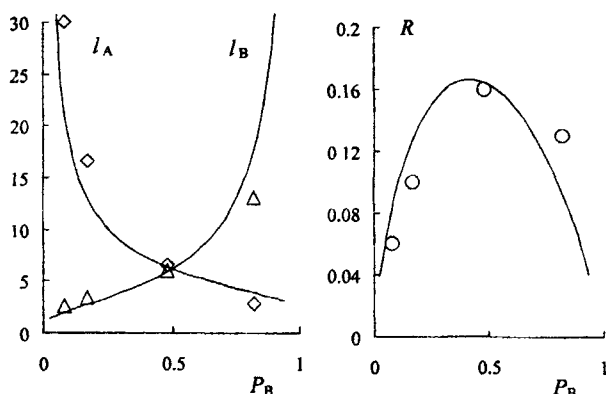
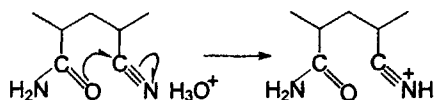


Рис. 5. Зависимость средней длины l_A блока А и l_B блока В, а также вероятности границы R , от конверсии P_B . Эксперимент (точки) и расчет по модели эффекта соседа (кривые). Константы скорости как на рис. 4.

В соответствии с известными представлениями о кислотном гидролизе нитрилов, гидролиз ПАН начинается с электрофильной атаки иона H_3O^+ на нитрильную группу и присоединения протона к атому N. Взаимодействие прореагировавшего акриламидного и соседнего с ним акрилонитрильного звена приводит к увеличению электронной плотности на атоме N нитрильной группы, что способствует ее превращению:



Данный механизм не предполагает синергизма в действии двух соседних амидных групп на нитрильную группу, что согласуется с найденным отношением констант $k_2:k_1 \approx 2$.

Щелочной гидролиз ПАА протекает с сильным замедлением и в мягких условиях практически прекращается при 40-50% конверсии. Это обычно интерпретируют как проявление эффекта соседа, выраженное в электростатическом отталкивании катализирующих ионов OH^- ионами $-\text{COO}^-$, образующимися на цепи полимера в ходе реакции. Для описания кинетики в литературе безуспешно применялись как различные эмпирические уравнения, так и уравнения Келлера модели эффекта соседа. Даже при максимально возможном замедлении ($k_0:k_1:k_2 = 1:0:0$), расчетная скорость гидролиза оказывалась большей, чем наблюдали в эксперименте. Нами проведен новый анализ данных (Труонг и др., 1986) по щелочному гидролизу ПАА ($T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{ПАА}] = 0.1 \text{ M}$, $[\text{NaOH}] = 0.25 \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ M}$, определение триадного состава продукта методом ЯМР ^{13}C). Авторы эксперимента установили, что зависимость триадного состава от конверсии можно удовлетворительно описать с помощью модели эффекта соседа при $k_0:k_1:k_2 = 1:0.2:0.01$ (рис. 6), однако расчетная кинетическая кривая при этом не согласуется с экспериментальной (рис. 7). Рассмотрим новую модель реакции. Поскольку указанное соотношение между индивидуальными константами скорости удовлетворительно описывает триадный состав полимера при любой

конверсии, возрастающий в ходе гидролиза полный заряд цепи должен одинаково влиять на каждую из величин k_0 , k_1 , k_2 . В таком случае эти величины можно представить в виде $k_i = k_i^{(0)} \exp(-W/(k_B T))$, $i = 0, 1, 2$, где значения $k_i^{(0)}$ характеризуют влияние ближайших соседей, в то время как экспоненциальный множитель, отвечающий больцмановскому распределению концентрации ионов OH^- в поле заряженного клубка, описывает действие более удаленных групп. Можно записать $W = W_c - W_n$, где W_c – работа по переносу иона OH^- из бесконечности к реагирующей амидной группе в электростатическом поле заряженного клубка, а W_n – аналогичная работа в поле, созданном только ближайшими соседями реагирующей группы. Таким образом, W есть суммарная энергия взаимодействия иона OH^- , проникшего в заряженный клубок, и всех ионов $-\text{COO}^-$ полимерной цепи, за исключением тех, которые являются соседями амидной группы, гидролизуемой под действием рассматриваемого иона OH^- .

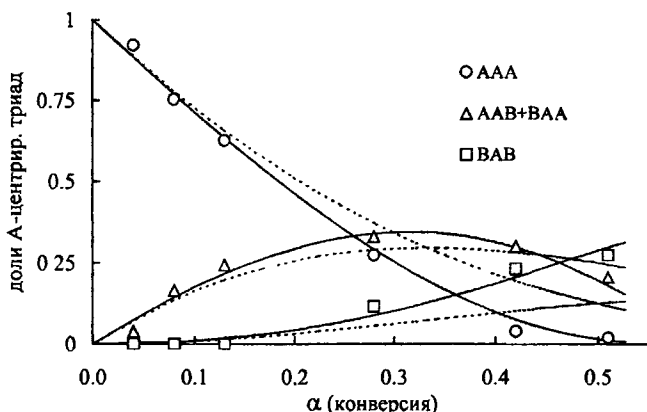


Рис. 6. Щелочной гидролиз ПАА: распределение А-центрированных триад в зависимости от конверсии (Труонг и др., 1986). Данные ЯМР (точки), расчет для модели эффекта соседа при $k_0:k_1:k_2 = 1:0.2:0.01$ (кривые) и для полностью случайного сополимера (пунктир).

Следуя Качальскому и др. (1954), примем, что W_c равно работе отрыва протона от группы $-\text{COOH}$ в цепи полиакриловой кислоты (ПАК),

имеющей ту же плотность электрического заряда. В этом случае могут быть использованы результаты по титрованию ПАК (Мандель, 1970), откуда $W_c = 2.3(\phi_1\alpha^2 + \phi_2\alpha)k_B T$, где ϕ_1, ϕ_2 – параметры, зависящие от молекулярной массы полимера и ионной силы раствора (для рассматриваемой системы $\phi_1 = 2.2$ и $\phi_2 = -0.3$), α – текущая конверсия амидных групп. Величина W_n определяется соотношением $W_n = 2P_{A/B}W^*$, где W^* – работа по переносу иона OH^- к амидной группе (А) в поле соседней с ней по цепи прореагировавшей группы (В), содержащей ион $-\text{COO}^-$, а $P_{A \rightarrow B}$ – вероятность того, что при движении вдоль цепи за группой А находится группа В. Примем значение $W^* = 0.92k_B T$, найденное из эксперимента (Савант и Моравец, 1984) по титрованию 2,4-диметилглутаровой кислоты – низкомолекулярного аналога ПАК.

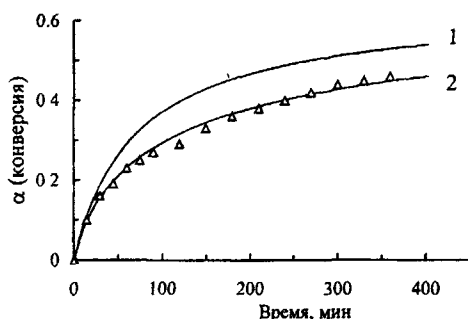


Рис. 7. Кинетика щелочного гидролиза ПАА. Точки – эксперимент (Трунг и др., 1986), кривые – теория: предсказания модели эффекта соседа при $k_0:k_1:k_2 = 1:0.2:0.01$, $k_0 = 5.8 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с) (1) и комбинированной модели (2).

Расчеты для такой модели показали, что она хорошо описывает как кинетику гидролиза ПАА (кривая 2 рис. 7), так и распределение звеньев в сополимере – продукте реакции, которое дается теми же зависимостями, что и для модели эффекта соседа (сплошные кривые на рис. 6). Заметим, что комбинированная модель без учета эффекта соседа ($k_1 = k_2 = k_3$ и $W = W_c$), в которой учитывается эффект заряженного клубка как целого, позволяет удовлетворительно описать кинетику реакции, но приводит к полностью случайному распределению звеньев в сополи-

мере, что не согласуется с экспериментальными данными (рис. 6). Таким образом, щелочной гидролиз ПАА может быть количественно интерпретирован только в рамках комбинированной модели, сочетающей в себе эффект соседа и влияние удаленных звеньев.

Третья часть диссертации в основном посвящена изучению реакционно-диффузионных процессов в неоднородных и квазиоднородных полимерных смесях. Как естественный этап развития теории макромолекулярных реакций, к началу данной работы стала очевидной необходимость включения взаимодиффузии в теоретические модели реагирующих систем. Сложность этой проблемы обусловлена несколькими факторами, схематически представленными на рис. 8. Прежде всего, в полимерных системах реагируют звенья, а диффундируют цепи, вследствие чего фронт реакции и фронт диффузии не совпадают в пространстве. Далее, из-за образования в ходе реакции случайного сополимера даже исходно бинарная смесь становится существенно многокомпонентной. При этом композиционная неоднородность сополимера должна порождать новый тип диффузионных движений – перемешивание цепей разного состава (цепи сополимера показаны на рис. 8 в виде полосатых прямоугольников).

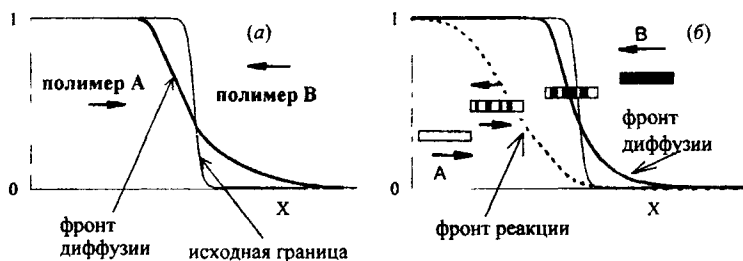


Рис. 8. Взаимодиффузия в смеси совместимых полимеров А и В без реакции (а) и при протекании ПАР $A \rightarrow B$ (б). Показаны исходная граница между полимерами, фронт диффузии (профиль реагирующих цепей) и фронт реакции (профиль звеньев А).

В главе 3.1 поставленная задача была впервые решена методами линейной неравновесной термодинамики. Применимость этих методов

связана с существованием в системе локального термодинамического равновесия. Для этого необходимо, чтобы среднее время между актами реакций на одной цепи было бы больше, чем характерное диффузионное время для данной цепи. Тогда для вывода реакционно-диффузионных уравнений достаточно рассчитать термодинамические характеристики и подвижность цепей в однородной системе заданного состава, а также записать уравнения реакционной кинетики в такой системе, исходя из закона действия масс и механизма реакции.

Рассмотрим простейшую модель – неоднородную совместимую смесь случайного сополимера АВ (продукта ПАР) и гомополимера В с длиной цепи N_c и N_h , соответственно. Будем различать цепи сополимера по содержанию в них звеньев типа А. Пусть ϕ_i – объемная доля цепей с i звеньями А (объем звеньев А и В считаем одинаковым). Набор переменных $\{\phi_i\}$, $0 \leq i \leq N_c$ описывает распределение цепей сополимера по составу. В рамках линейной неравновесной термодинамики уравнения диффузионной релаксации состава смеси имеют вид

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \nabla \left(\sum_{k,m} \frac{\Lambda_{ik}}{k_B T} \frac{\partial \mu_k}{\partial \phi_m} \nabla \phi_m \right) \quad (4)$$

Они справедливы на больших пространственно-временных масштабах, когда движение отдельной цепи характеризуется диффузией ее центра масс. Входящие в уравнения (4) химические потенциалы μ_k и кинетические коэффициенты Онзагера Λ_{ik} в общем случае зависят от состава смеси и его градиентов. Для совместимой системы можно принять, что переменные ϕ_i изменяются в пространстве достаточно плавно, и пренебречь зависимостью μ_k и Λ_{ik} от градиентов состава. В этом приближении свободная энергия смешения в расчете на звено равна:

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

$$\rho_1 = \sum_{i=0}^{N_c} i \phi_i / N_c, \quad \phi = \sum_{i=0}^{N_c} \phi_i \quad - \text{доля звеньев А и цепей сополимера,}$$

χ – параметр Флори-Хаггинса, описывающий взаимодействие звеньев А и В. В несжимаемой системе обменный химический потенциал μ , равен

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

Для кинетических коэффициентов Λ_{ij} существуют два альтернативных выражения. Например, согласно модели "быстрой" диффузии, в которой предполагается, что в смеси мгновенно устанавливается механическое равновесие, $\Lambda_{ij} = \sum_{k,m} (\delta_{ik} - \phi_i) \Lambda_{km}^{(0)} (\delta_{mj} - \phi_j)$, при этом в матрице $\Lambda^{(0)}$ отличны от нуля только диагональные элементы

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

где D_c , D_h – коэффициент самодиффузии цепи сополимера и гомополимера В, соответственно (в диссертации учитывается зависимость этих параметров от состава цепи и локального состава смеси). Подставляя выражения для μ_i и Λ_{ij} в уравнение (4), находим явный вид диффузионных уравнений:

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = \nabla \left(D_c \nabla \phi_i + \frac{\phi_i}{\phi} (D - D_c) \nabla \phi - 2\chi \phi_i \left(\frac{\rho_1}{\phi} \left(\frac{\Lambda}{\phi} - N_c D_c \right) + i D_c \right) \nabla \rho_1 \right),$$

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

Число этих уравнений велико ($N_c+1 \gg 1$), поэтому имеет смысл перейти к переменным сокращенного описания. Ограничиваясь введенными выше величинами ϕ и ρ_1 и учитывая, что

$$\partial \phi / \partial t = \sum_{i=0}^{N_c} \partial \phi_i / \partial t,$$

$$\partial \rho_1 / \partial t = \sum_{i=0}^{N_c} (i / N_c) (\partial \phi_i / \partial t),$$

получаем:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla \left(D \nabla \phi - 2\chi \frac{\rho_1}{\phi} \Delta \nabla \rho_1 \right) \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = \nabla \left(\frac{\rho_1}{\phi} (D - D_c) \nabla \phi - 2\chi \left(\frac{\rho_1}{\phi} \right)^2 \Delta \nabla \rho_1 + D_c (1 - 2\chi N_c \sigma^2 \phi) \nabla \rho_1 \right),$$

где $\sigma^2 = \sum (\phi_i / \phi) (i / N_c)^2 - (\rho_1 / \phi)^2$ — дисперсия состава (доли звеньев А) в сополимере. Для замыкания уравнений (5) необходимо вычислить явный вид дисперсии, например, для бернуллиева сополимера $\sigma^2 = (\rho_1 / \phi) (1 - \rho_1 / \phi)$. В общем случае для расчета дисперсии нужно использовать функцию распределения по составу $\{\phi_i\}$. Чтобы включить в описание ПАР и получить реакционно-диффузионные уравнения, следует добавить к правой части уравнения для ρ_1 скорость уменьшения доли звеньев А.

Отметим, что уравнение для ρ_1 содержит вклад, отвечающий перемешиванию цепей сополимера разного состава. Чтобы показать это в явном виде, запишем динамический коррелятор плотность-плотность звеньев А в Фурье-представлении (для простоты примем $\chi = 0$)

$$S_{AA}(q, t) = \left(\frac{\rho_1}{\phi} \right)^2 \left(\frac{1}{\phi N_c} + \frac{1}{(1 - \phi) N_h} \right)^{-1} \cdot e^{-q^2 D t} + \sigma^2 \phi e^{-q^2 D_c t} \quad (6)$$

Первое слагаемое в выражении (6) описывает кооперативное движение цепей гомополимера В и сополимера, а второе — диффузионное перемешивание цепей сополимера с различным содержанием звеньев А. Последнее слагаемое, впервые найденное в данной работе, пропорционально дисперсии состава сополимера. В случае регулярного сополимера, для которого $\sigma^2 = 0$, это слагаемое отсутствует.

Для описания детального строения смеси оказывается удобным использовать величину информационной энтропии, которая пропорциональна структурной составляющей свободной энергии. С помощью этого подхода в диссертации впервые выведены реакционно-диффузионные уравнения, позволяющие описывать пространственную

структуру смесей в терминах диадного или триадного состава реагирующих цепей. Результат численного решения этих уравнений для первого случая показан на рис. 9. Предполагалось, что в начальный момент времени ($t = 0$) имеются два соприкасающихся слоя гомополимеров А и В шириной примерно 25 мкм каждый, причем начальная ширина межфазного слоя приблизительно равна тридцати размерам полимерной цепи R_0 ($R_0 = (N_A N_B)^{1/4} a \approx 1.58 \cdot 10^{-6}$ см, где $a = 5 \cdot 10^{-8}$ см). В смеси протекает необратимая ПАР $A \rightarrow B$, при этом звенья В ускоряют реакцию, так что звенья А превращаются а) самопроизвольно с константой скорости α ; б) при взаимодействии с одним внутренним соседом В с константой скорости β (эффект соседа), при этом влияние двух соседей принимается аддитивным; в) при контакте с внешним соседом В с константой скорости γ (межцепной эффект).

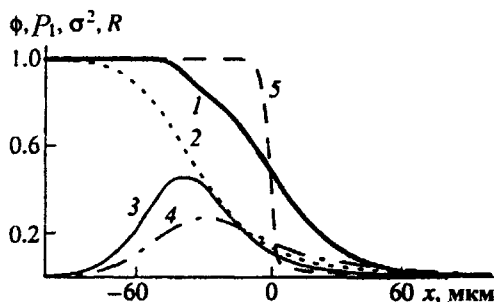


Рис. 9. Детальное описание структуры смеси: ϕ – объемная доля реагирующих цепей (1); $P_1 = \bar{r}_1/\phi$ – средняя доля звеньев А в реагирующих цепях (2); σ^2 – дисперсия композиционного распределения реагирующих цепей (3); $R = 2P_{AB}$ – вероятность границы между блоками А и В (4); начальный профиль $\phi = \phi_0$ (5). $D_c = d_0/N_A^2$, $D_h = d_0/N_B^2$, $d_0 = 5 \cdot 10^{-9}$ см²/с, $N_A = 500$, $N_B = 2000$, $\chi = -0.01$, $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = 2 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, время 10^5 с.

Как отмечалось выше, в рассматриваемой смеси можно выделить два типа диффузионных движений. Первый – это встречные потоки реагирующих и нереагирующих цепей, что приводит к проникновению цепей В в область, изначально занятую гомополимером А. Второй тип движения – диффузионное перемешивание продуктов ПАР – цепей

сополимера АВ разного состава. В отсутствие второго типа диффузии реакция протекала бы только в областях с отличной от нуля концентрацией цепей гомополимера В. Из рис. 9 однако следует, что профили ϕ и P_1 разделены в пространстве; таким образом, реакция протекает и в областях, где содержание цепей В мало или вообще равно нулю. Теория позволяет также рассчитать более детальные характеристики смеси, например дисперсию σ^2 композиционной неоднородности реагирующих цепей и вероятность границы $R = 2P_{AB}$ между последовательностями звеньев А и В. Заметим, что получить такую информацию экспериментально чрезвычайно трудно. Между тем эти данные представляются весьма ценными для углубленных исследований связи между структурой продуктов реакционного смешения и их свойствами.

Расчеты предсказывают, что при определенных условиях ПАР может протекать в автоволновом режиме. Пусть для простоты $\alpha = \beta = 0$ (только межцепной эффект). Представим себе, что спустя некоторое время после начала реакции фронты реакции $\rho_1 = \phi P_1$ и диффузии ϕ полностью разделятся, тогда реакция будет происходить только в областях, где $\phi(x) = 1$. При этом $\rho_1(x)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = D_A (1 - 2\chi \rho_1 (1 - \rho_1)) \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} - \gamma \rho_1 (1 - \rho_1) \quad (7)$$

С точностью до малого нелинейного члена, пропорционального χ , (7) представляет собой известное уравнение Фишера-Колмогорова-Петровского-Пискунова. Оно имеет автоволновое решение при граничных условиях $\rho_1(-\infty) = 1$, $\rho_1(\infty) = 0$, описывающее движение уединенного фронта реакции (кинематическую волну) с постоянной скоростью $c_0 = 2(D_A \gamma)^{1/2}$ и шириной фронта $L_0 = 4c_0/\gamma = 8(D_A/\gamma)^{1/2}$.

В то же время численное решение реакционно-диффузионных уравнений показывает, что при определенных параметрах смеси на профиле ϕ может возникать ярко выраженный минимум (см. рис. 10). Этот эффект можно объяснить так. В самом начале процесса при достаточно

большом отрицательном значении χ некоторое количество цепей В проникает в слой гомополимера А и стимулирует реакцию $A \rightarrow B$. В дальнейшем эти цепи движутся влево со скоростью фронта реакции. По сравнению с рассмотренным выше случаем $\phi(x) = 1$, скорость фронта увеличивается ($c > c_0$), а соотношение между скоростью и шириной

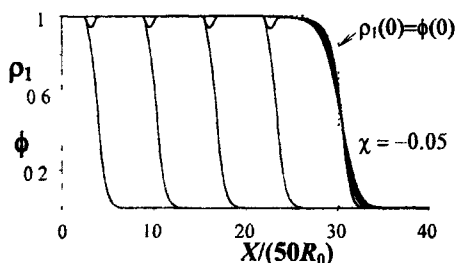


Рис. 10. Локализация катализирующих цепей вблизи фронта реагирующих звеньев. Профили построены через промежутки времени $\Delta t = 3 \cdot 10^5$ с, константа скорости реакции $\gamma = 5 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$. $N_A = N_B = 1000$. Общая ширина слоя реагирующих цепей ≈ 240 мкм.

и увлекаемой этим фронтом порции цепей В. Образовавшаяся локальная неоднородность перемещается вместе с фронтом реакции почти без изменения формы в течение длительного промежутка времени. Тем не менее, согласно расчетам, в слоях шириной порядка 1 см немоноктонность профиля ϕ должна постепенно рассасываться вследствие диффузии, поскольку в совместимой смеси неоднородность состава не может быть термодинамически устойчивой. При этом скорость и ширина фронта реакции уменьшаются до значений c_0 и L_0 , соответственно. Время жизни неоднородности τ_n ограничено за счет выхода захваченных цепей В из “потенциальной ямы” путем диффузии.

Оценка для значений параметров на рис. 10 дает $\tau_n \geq 9L/c \sim 7 \cdot 10^5$ с.

В диссертации выведены также реакционно-диффузионные уравнения для смесей, часть звеньев в которых способна образовывать межцепные водородные связи. Их численное решение позволило

фронта L остается прежним: $L = 4c/\gamma$. Движение основной части профиля ϕ происходит в областях, где фронт реакции уже прошел и звеньев А нет совсем. Поскольку диффузия обусловлена в этом случае только энтропийными факторами, профиль ϕ все больше отстает от фронта реакции

исследовать как влияние водородного связывания на взаимодиффузию, так и описать совместное протекание диффузии и ПАР. Получены количественные оценки, показывающие принципиальную возможность проверки теоретических предсказаний для реагирующей смеси сополимеров *трет*-бутилакрилат-стирол и акриловая кислота-стирол.

Таким образом, в работе впервые решена задача описания макромолекулярной реакции, сопровождающейся взаимодиффузией компонентов полимерной смеси. На примере ПАР рассмотрены процессы в совместимых смесях. Разработанные подходы можно распространить на несовместимые смеси. В главе 3.2 изучено влияние образующегося *in situ* сополимера на динамику макроскопического фазового разделения.

Свойства материалов, получаемых переработкой полимерных смесей, в значительной степени определяются условиями приготовления. Большинство полимерных смесей при нагреве легко подвержены фазовому разделению, даже если изначально являлись квазигомогенными. Одним из механизмов фазового разделения является спиновальный распад. При переводе системы в область несовместимости, например, за счет быстрого изменения температуры, флуктуации состава начинают расти, что в конце концов приводит к формированию резких межфазных границ. На практике для улучшения совместимости широко применяется реакционная компатибилизация – проведение химических реакций *in situ*. Разработанные в данной работе теоретические подходы позволяют описывать динамику фазового разделения в реагирующих полимерных смесях. Было исследовано влияние прямого межцепного обмена и сшивания по концевым группам на линейную стадию спиновального распада, которая характеризуется экспоненциальным ростом амплитуды флуктуаций в исходно квазиоднородной системе. В ходе обменной реакции образуется мультиблок-сополимер, причем среднее число блоков в цепи увеличивается с конверсией, а сшивание приводит к образованию диблок-сополимера. Это существенным образом влияет на фазовое строение смесей и, как следствие, на свойства композитов.

Пусть в однородной смеси гомополимеров А и В, которые характеризуются ММР Флори, начинается реакция прямого межцепного обмена. Как показано выше, в таких условиях строение образующегося сополимера АВ, как и смеси в целом, характеризуется БМР Флори. Это означает, что распределение звеньев описывается марковской статистикой первого порядка. В ходе реакции средняя длина блоков уменьшается со временем, но тип БМР остается прежним. Термодинамический анализ показывает, что при достижении спинодали в такой системе начинается разделение на две бесконечные фазы, при этом полидисперсность цепей незначительно снижает устойчивость системы по сравнению со смесью монодисперсных полимеров. Для анализа динамики фазового разделения принимали, что (а) реакция медленная, так что в смеси поддерживается локальное равновесие, (б) реакция характеризуется единственной константой скорости k , (в) ММР системы не изменяется, для чего полагали мольный состав смеси 50/50 и $\bar{N}_{A0} = \bar{N}_{B0}$. При этом реакция входит в уравнения динамики не явно, а через изменение параметра блочности сополимера $\lambda = 1 - p_{A \rightarrow B} - p_{B \rightarrow A}$, где $p_{A \rightarrow B}$ и $p_{B \rightarrow A}$ — переходные вероятности. Получено точное выражение для зависимости λ от времени, из которого следует, что в рассматриваемом случае (при $\bar{N}_{A0} = \bar{N}_{B0}$) $\lambda(t) = \exp(-kt)$. При этом ширина области неустойчивых мод (диапазона значений волнового вектора, соответствующего растущим флуктуациям) уменьшается со временем $\sim (\text{const} - t)^{1/2}$.

Согласно общей теории термодинамических флуктуаций, поведение малых флуктуаций в изотропной системе описывается линейным уравнением Ланжевена

$$\partial \delta \phi_{\alpha i}(q, t) / \partial t = -q^2 D_{ij}^{(\alpha \beta)}(q) \delta \phi_{\beta j}(q, t) + f_{\alpha i}(q, t),$$

где $f_{\alpha i}(q, t)$ — случайные силы, являющиеся гауссовыми величинами с нулевыми средними $\langle f_{\alpha i}(q, t) \rangle = 0$ и ковариациями $\langle f_{\alpha i}(q, t) f_{\beta j}(q, t') \rangle = 2q^2 \Lambda_{ij}^{(\alpha \beta)}(q) \delta(t - t')$, индексы α, β обозначают тип блока, i, j — его

длину. Матрицы коэффициентов диффузии $\hat{D}(q)$, парных корреляционных функций $\hat{G}(q) = \hat{G}(q, \phi = 0)$ и кинетических коэффициентов Онзагера $\hat{\Lambda}(q)$ связаны соотношением $\hat{D}(q) = \hat{\Lambda}(q)\hat{G}^{-1}(q)$, все эти величины зависят от λ и, следовательно, медленно изменяются со временем. Уравнение для матрицы структурного фактора $\hat{S}$, элементы которой определяются выражением $S_{ij}^{\alpha\beta}(q, t) = \langle \delta\phi_{\alpha i}(q, t)\delta\phi_{\beta j}(q, t) \rangle$, имеет вид

$$\frac{1}{q^2} \frac{\partial \hat{S}(q, t)}{\partial t} = -(\hat{D}(q)\hat{S}(q, t) + \hat{S}(q, t)\hat{D}^T(q)) + 2\hat{\Lambda}(q) \quad (8)$$

Это уравнение необходимо дополнить начальным условием $\hat{S}(q, 0) = \hat{G}(q)$, которое задает значение структурного фактора в исходном однородном состоянии. Матрицы $\hat{G}(q)$ и $\hat{\Lambda}(q)$ вычисляли с использованием “приближения случайных фаз” в предположении, что коэффициент диффузии цепи в макроскопическом режиме зависит только от ее длины по закону $1/N$. Корреляции в пространственном расположении звеньев А в изотропной несжимаемой системе описываются величиной $S_{AA}(q, t) = \langle (\delta\phi_A(q, t))^2 \rangle$, где $\delta\phi_A(q, t) = \sum_i \delta\phi_{Ai}(q, t)$.

Численное решение уравнения (8) позволило исследовать компатибилизирующий эффект обменной реакции. В реагирующей смеси сначала наблюдается рост приведенного структурного фактора $\tilde{S}_{AA}(\tilde{q}, \tau) = S_{AA}(\tilde{q}, \tau) / S_{AA}(\tilde{q}, 0)$ (рис. 11а), а затем его медленное уменьшение (рис. 11б). Абсолютный максимум структурного фактора достигается при $\tau \approx 1.5$ и $\tilde{q}^2 \approx 2$, где $\tau = t/t_R$ и $\tilde{q} = qR_g$ — соответственно безразмерное время и волновой вектор, t_R — время диффузии цепи средней длины на свой радиус инерции R_g . Поскольку максимальное значение $\tilde{S}_{AA}(\tilde{q}, \tau)$ более чем на порядок меньше величины структурного фактора для нереагирующей смеси при тех же значениях τ и $\tilde{q}$, можно за-

ключить, что межцепной обмен существенно замедляет фазовое разделение, начиная с самых ранних стадий процесса. Другой важной особенностью, которую вносит реакция, является заметное уменьшение со временем величины $\tilde{q}_{\max}$, соответствующей максимуму на кривой $\tilde{S}_{AA}(\tilde{q}, \tau)$ (рис. 12).

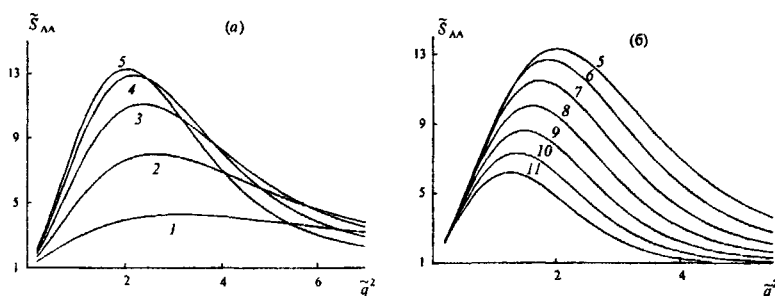


Рис. 11. Приведенный структурный фактор $\tilde{S}_{AA}(\tilde{q}, \tau)$ для смеси полимеров ($\bar{N}_{A0} = \bar{N}_{B0} = 20$, $p = 1/2$, $\chi = 0.4$) при протекании прямого межцепного обмена с константой скорости $k = (Nl_R)^{-1}$. Кривые построены для моментов безразмерного времени от $\tau = 0.3$ до 3.3 через равные промежутки $\Delta\tau = 0.3$.

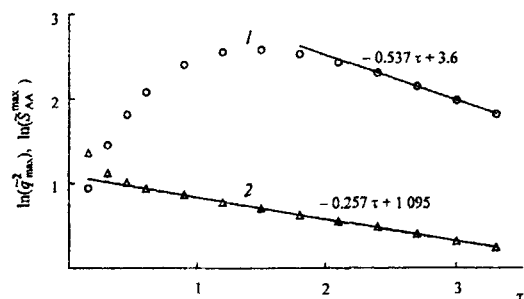


Рис. 12. Изменение во времени максимального значения приведенного структурного фактора $\tilde{S}_{AA}^{\max}(\tau) = S_{AA}^{\max}(\tau) / S_{AA}(\tilde{q}_{\max}, 0)$ (см. рис. 11) (1) и квадрата соответствующего волнового вектора $\tilde{q}_{\max}$ (2).

Такой же вывод был сделан при Монте-Карло моделировании конкуренции между межцепным обменом и фазовым разделением в случае небольших значений энергии взаимодействия звеньев А и В и

отношения скорости диффузии к скорости обменной реакции (Юк и др., 2000). В диссертации показано, что характерный размер неоднородности, определяемый величиной $1/\tilde{q}_{\max}$, растет по закону $\exp(\text{const} \cdot t)$. Само максимальное значение приведенного структурного фактора $\tilde{S}_{AA}^{\max}(\tau) = S_{AA}^{\max}(\tau)/S_{AA}(\tilde{q}_{\max}, 0)$ зависит от времени более сложным образом (рис. 12), но на поздней стадии процесса, когда смесь становится совместимой и происходит рассасывание неоднородностей, значения $\tilde{S}_{AA}^{\max}(\tau)$ также хорошо аппроксимируются экспоненциальной зависимостью. Поведение кривых на рис. 12 качественно согласуется с характером зависимостей $\tilde{S}_{AA}^{\max}(\tau)$ и $\tilde{q}_{\max}(\tau)$, найденных методом светорассеяния для реагирующей смеси ПЭТФ/ПЭН (Банг, 2000; Окамото, 1997). Зная время достижения структурным фактором максимума для выбранного значения $\tilde{q}$ и вычислив значение λ в этот момент, можно оценить, что для прекращения фазового разделения в исследуемой системе средняя длина блока должна стать в 2-3 раза меньше, чем средняя длина исходных гомополимеров А и В.

Интересно также сопоставить поведение динамического структурного фактора в полидисперсной смеси без учета химической реакции с поведением этой величины в смеси монодисперсных гомополимеров А и В. Расчеты для линейной стадии спинодального распада показали, что для смеси полимеров, имеющих ММР Флори, структурный фактор растет существенно медленнее, чем для смеси монодисперсных полимеров, независимо от величины $\chi\bar{N}$, т.е. при любом заданном удалении от спинодали. Причины замедления фазового разделения в полидисперсной смеси полимеров аналитически не исследовались. Заметим лишь, что наименее совместимыми в такой смеси являются длинные цепи, но они же обладают наименьшей подвижностью.

Для исследования конкуренции между сшиванием по концевым группам и фазовым разделением рассматривали исходно квазиоднородную смесь гомополимеров А и В, где каждая цепь А и В содержит по

одной комплементарной функциональной концевой группе, так что при реакции между этими группами образуется цепь диблок-сополимера АВ. Предполагали, что в смеси поддерживается локальное равновесие, так что применимы методы линейной неравновесной термодинамики. В отличие от задачи о межцепном обмене, система содержит всего 4 компонента (гомополимеры А и В, блоки А и В сополимера), в то же время вклад реакции входит в явном виде в динамические уравнения для флуктуаций и структурного фактора, поскольку содержание компонентов в смеси изменяется. Для расчета этого вклада линеаризовали уравнения химической кинетики, что не вызывает затруднений, поскольку для медленной реакции выполняется закон действия масс.

На рис. 13 показана типичная картина линейной стадии спиновального распада в реагирующей смеси. На ранней стадии реакции, когда содержание сополимера мало, структурный фактор S_{AA} растет, что свидетельствует о формировании областей, обогащенных звеньями А. В ходе реакции совместимость смеси улучшается за счет образования сополимера.

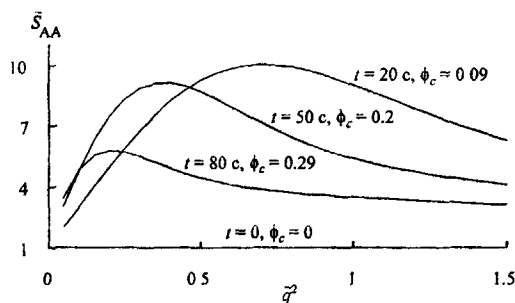


Рис. 13. Эволюция приведенного структурного фактора

$\tilde{S}_{AA}(\tilde{q}, t) = S_{AA}(\tilde{q}, t) / S_{AA}(\tilde{q}, 0)$ в ходе реакции сшивания концов гомополимеров А и В. $N_A = N_B = 500$, $\chi_{AB} = 0.005$, $D_A = D_B = 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, константа скорости реакции $\alpha = 0.005 \text{ с}^{-1}$, $\tilde{q}^2 = q^2 (N_A + N_B) a^2$. Для кривых указано время t от начала процесса и объемная доля ϕ_c сополимера в системе.

Максимум структурного фактора начинает уменьшаться, смещаясь при этом в область меньших значений волнового вектора, что свидетельст-

вует о росте характерного масштаба неоднородностей одновременно с уменьшением их амплитуды (отклонения от среднего состава смеси). Постепенно смесь становится однородной. В целом можно сделать вывод, что динамика структурного фактора при межцепном обмене и сшивании по концевым группам качественно не отличается. Стоит лишь отметить возможность микрофазного разделения в системе, содержащей диблок-сополимер. Термодинамический анализ устойчивости системы показывает, что при равной длине и объемной доле гомополимеров микрофазное разделение может происходить при объемной доле сополимера $\phi_c > 0.4$. Для предотвращения макрофазного разделения достаточно гораздо меньшего количества сополимера — абсолютный максимум структурного фактора на рис. 13 достигается в момент времени, когда доля сополимера в смеси составляет $\phi_c \approx 0.1$.

На практике для компатибилизации обычно функционализируют небольшую часть цепей гомополимеров или используют малые добавки уже готового блок-сополимера. В такой ситуации фазовое разделение протекает до гораздо более глубокой стадии, чем рассмотрено выше. В смесях, где объемная доля компонентов существенно отличается, меньший по концентрации компонент (А) как правило образует систему частиц (“капельную фазу”). Рост частиц происходит за счет поглощения цепей гомополимера А, диффундирующих в объемной фазе (В). Сначала рост различных частиц можно предполагать независимым, однако со временем существенным становится перераспределение цепей А между ними (“оствальдовское созревание”). Экспериментально установлено, что в системах, где объемная доля капельной фазы мала (до 10%), а подвижность макромолекул этой фазы велика, данный механизм роста частиц является доминирующим. В этой связи в диссертации рассмотрены две задачи, касающиеся влияния диблок-сополимера АВ на рост одной частицы и оствальдовское созревание в смеси несовместимых гомополимеров А и В. Характеристики межфазного слоя в присутствии сополимера существенно изменяются. Для их описания использована

модель “мокрой щетки”, развитая в работах Говорун и др. (1998, 1999).

Сначала был исследован рост изолированной частицы фазы А. Предполагая, что цепи сополимера, захваченные растущей из квази-однородной смеси частицей, равномерно распределяются по ее поверхности, можно вывести уравнение, описывающее зависимость радиуса частицы от времени. Численное решение этого уравнения показало, что добавка 5 мас.% диблок-сополимера существенно замедляет рост частицы, достигшей размера ~ 1 мкм, что согласуется с литературными экспериментальными данными, при этом средняя объемная доля сополимера в поверхностном слое превышает 0.5. При рассмотрении системы конечного размера оказалось, что обеднение объемной фазы смеси цепями А также замедляет рост частицы, что соответствует на практике поглощению цепей А другими растущими частицами. Когда частица достигает определенного размера, поверхностное натяжение становится равным нулю, и сферическая форма перестает быть наиболее выгодной.

При рассмотрении системы растущих частиц необходимо учитывать перераспределение цепей между ними. Механизм оствальдовского созревания предполагает, что существует увеличивающийся со временем критический радиус частицы R_{cr} – такой, что более крупные частицы ($R > R_{cr}$) растут за счет растворения более мелких ($R < R_{cr}$). Величина R_{cr} определяется поверхностным натяжением и обратно пропорциональна перенасыщению объемной фазы В молекулами А. Эволюция функции распределения растущих частиц по размеру описывается известными уравнениями Лифшица-Слезова. В диссертации показано, что добавление диблок-сополимера АВ в смесь гомополимеров А и В приводит к двум противоположным эффектам. С одной стороны, понижается поверхностное натяжение σ_c , вследствие чего уменьшается критический радиус частицы R_{cr} и, таким образом, возрастает доля растущих частиц. С другой стороны, уменьшается коэффициент α , характеризующий проницаемость поверхности частицы А при проникновении цепей А внутрь частицы или наружу. Введение параметров σ_c и α в уравнения Лифши-

ца-Слезова позволило впервые описать оствальдовское созревание в смеси полимеров, содержащей diblock-сополимер. На рис. 14а представлены результаты расчетов зависимости среднего радиуса частиц R_{av} от времени (при $t = 0$ радиус частиц $R_{av0} \sim 1$ мкм, для меньших частиц добавка сополимера до 5% мало влияет их рост). Видно, что как для смеси гомополимеров, так и при добавке 1% сополимера R_{av} растет $\sim t^{1/3}$, что согласуется с экспериментальными данными (Парк и Ро, 1991) для смесей полистирол (ПС)/полибутадиен (ПБ), содержащих от 0 до 1% diblock-сополимера ПС–ПБ. Добавка 3% сополимера постепенно приводит к прекращению роста частиц.

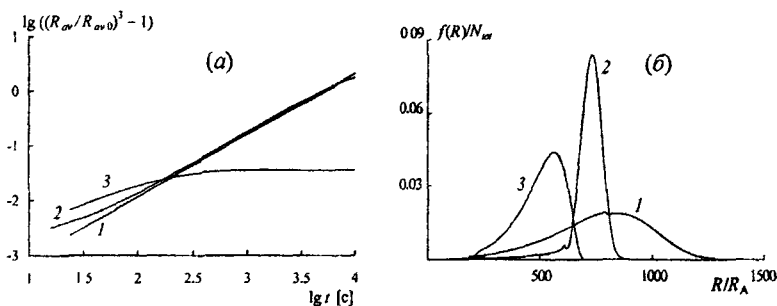


Рис. 14. Оствальдовское созревание в смеси полимеров: зависимость среднего радиуса частицы от времени (а) и распределение частиц по размеру при $t = 200$ мин (б). Содержание diblock-сополимера: 0 (1), 1 (2) и 3 об.% (3). $N_A = N_B = 20$, $N_{cA} = N_{cB} = 40$. Средний размер и коэффициент диффузии цепи A $R_A = 2$ нм, $D_A = 5 \cdot 10^{-8}$ см²/с. В отсутствие сополимера $R_{av0}^3 = R_{av}^3 + Kt$, $K = 0.0122$ мкм³/мин.

На рис. 14б показано распределение частиц по размеру при $t = 200$ мин. Для системы без сополимера происходит как рост среднего радиуса, так и уширение функции распределения. При добавке 1% сополимера распределение по размеру значительно сужается, хотя средний радиус увеличивается почти с той же скоростью. Причина сужения заключается в том, что при достижении растущей частицей определенного размера слой сополимера на ее поверхности становится настолько плотным, что препятствует как дальнейшему росту, так и уменьшению частицы. В смеси, содержащей 3% сополимера, функция распределения практически совпадает с начальной (на рис. 14б не показана) за исклю-

чением области самых маленьких частиц, которые за 200 мин растворяются. Таким образом, добавление нескольких процентов диблок-сополимера в полимерную смесь позволяет стабилизировать размер частиц, растущих по механизму оствальдовского созревания, на масштабе порядка 1 мкм.

Компатибилизирующие свойства диблок-сополимеров связаны с их выраженной способностью к упорядочению. Строение случайных сополимеров – продуктов ПАР и межцепного обмена – в меньшей степени способствует образованию упорядоченных структур. Тем не менее в литературе содержатся примеры их практического использования для компатибилизации и улучшения механических свойств полимерных смесей. В последние годы проводятся также активные теоретические исследования термодинамических свойств случайных сополимеров. В этой связи в главе 3.3 диссертации предложена простейшая модель, позволяющая оценить связь между первичной структурой случайных сополимеров и их способностью к упорядочению.

Рассмотрим двумерную систему из M полностью вытянутых

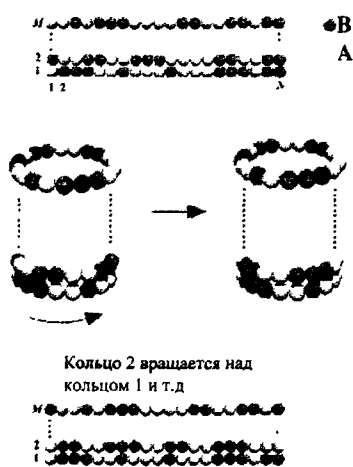


Рис. 15. Модель упорядочения АВ сополимеров в двумерной системе

бернуллиевых цепей из N звеньев (рис. 15). Каждое звено имеет два межцепных контакта, в среднем доля контактов АВ среди них равна $2p(1-p)$, где p – мольная доля звеньев А. Замкнем каждую цепь в кольцо, так что весь ансамбль можно представить себе расположенным на поверхности цилиндра. Будем по очереди вращать кольца так, чтобы для каждой пары колец последовательно достигался минимум числа контактов АВ. Описанную процедуру нетрудно реализо-

вать методом Монте-Карло, а соответствующий аналитический расчет можно провести для бесконечных цепей с периодом N (теоретическая модель предложена Ю.А.Криксиним). Оказывается, что в результате упорядочения доля контактов АВ уменьшается примерно на 25% для цепей длиной $N = 100$. С увеличением длины цепи эффект снижается, но даже для $N = 1000$ отклонение от значения этой величины для бернуллиева сополимера составляет около 10%. Поскольку тенденция к упорядочению в плотной полимерной системе определяется межцепными взаимодействиями, было исследовано влияние параметров энергии парного взаимодействия звеньев ϵ_{AA} , ϵ_{AB} , ϵ_{BB} . В этом случае при помощи вращения минимизировали энергию взаимодействия соседних цепей. Как следует из рис. 16, упорядочение приводит к заметному изменению числа контактов АВ в широком диапазоне значений состава и длины цепей.

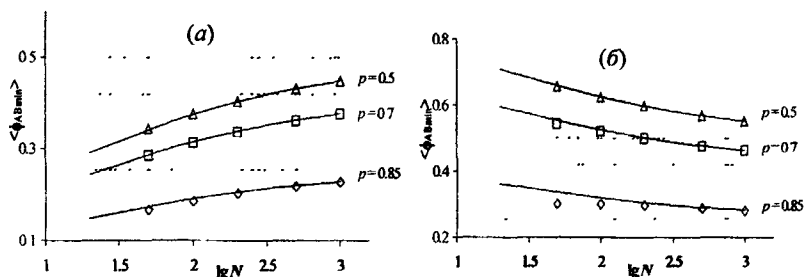


Рис. 16. Зависимость средней доли межцепных контактов АВ в упорядоченном состоянии $\langle \phi_{AB_{min}} \rangle$ от длины цепи N : расчет (кривые) и моделирование методом Монте-Карло (точки). Энергия взаимодействия звеньев $\epsilon_{AB} = -0.1$, $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = -1$ (а) и $\epsilon_{AB} = -1$, $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = -0.1$ (б). Пунктир – доля контактов АВ в неупорядоченном бернуллиевом сополимере соответствующего состава p

Приближенный теоретический расчет хорошо согласуется с данными моделирования. Это дает возможность использовать метод Монте-Карло для исследования упорядочения сополимеров с произвольным распределением звеньев, когда аналитические вычисления затруднены. Так, было проведено моделирование для продукта ПАР, протекающей с ускоряющим эффектом соседа. В этом случае сополимер имеет блочную структуру, что объясняет большее отклонение доли контактов АВ

от значения этой величины в неупорядоченном состоянии, чем при упорядочении бернуллиева сополимера. Таким образом, предложенный подход позволяет оценивать максимально возможную степень упорядочения случайных сополимеров различного строения в двумерных системах.

Наконец, было рассмотрено упорядочение непосредственно в процессе ПАР. Каждое звено А в описанной выше модельной системе имеет 4 контакта с другими звеньями, два внутрицепных и два межцепных. Принимали, что протекает реакция $A \rightarrow B$, в ходе которой вероятность превращения звена А увеличивается при его контакте со звеньями В, причем действие нескольких звеньев В считается аддитивным. Процесс моделировали методом Монте-Карло: случайно выбирали звено, если это звено А, то осуществляли его превращение с заданной вероятностью, после чего смещали цепь, содержащую данное звено, на расстояние, которое выбиралось в соответствии с моделью упорядочения. Были рассчитаны различные характеристики продукта реакции: состав p , вероятность границы R , дисперсия композиционной неоднородности σ^2 , доля межцепных контактов АВ. Изучена эволюция этих параметров для разных моделей упорядочения. При локальном упорядочении сдвиг цепи производился в положение с минимальной энергией взаимодействия с двумя соседними цепями. Рассматривали два случая, когда контакты АВ благоприятны (модель АВ_f) и когда – неблагоприятны (АВ_{unf}).

Формирующаяся структура системы показана на рис. 17 (звенья А – светлые точки, звенья В – темные), что позволяет визуальнo сопоставить результат упорядочения при различных условиях. В случае АВ_{unf} (рис. 17а) возникающие в соседних цепях блоки В приводятся в контакт при упорядочении, что ведет к образованию темных областей из звеньев В. Эти области растут, оставаясь равномерно распределенными среди звеньев А. Наблюдаемая ситуация схожа с той, как если бы цепи вообще были неподвижными. Напротив, при упорядочении в модели АВ_f (рис. 17б) доля контактов АВ возрастает, что приводит к распространению реакции преимущественно вдоль горизонтальной оси. В результате формируется набор черных и белых полос, в которых цепи

существенно отличаются по конверсии, для системы в целом возрастает дисперсия композиционной неоднородности σ^2 . Таким образом, тенденция к упорядочению может влиять как на кинетику ПАР, так и на строение продукта реакции. В частности, локальное упорядочение в двумерной реагирующей системе может приводить к образованию периодических структур.

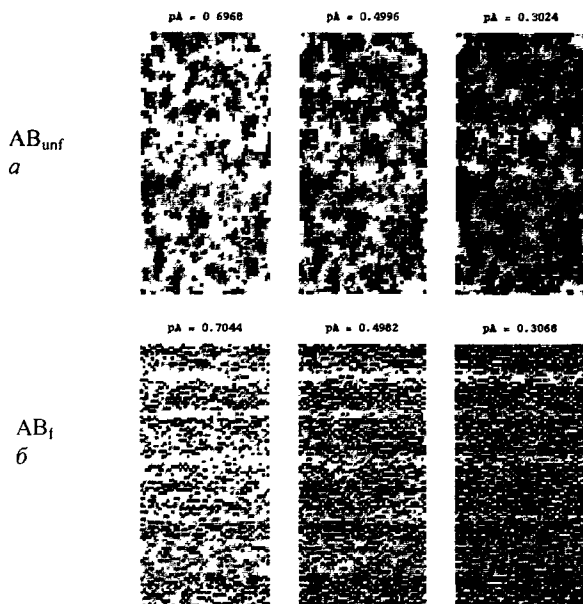


Рис. 17. Мгновенные снимки виртуальной структуры реагирующей смеси в случае, когда контакты АВ неблагоприятны (модель AB_{unf} , а) и благоприятны (AB_f , б). Цепи расположены горизонтально, звенья В показаны черным цветом.

Таким образом, для всех модельных систем, рассмотренных в третьей части диссертации, получены результаты, которые свидетельствуют о перспективности дальнейшего теоретического изучения макромолекулярных реакций в неоднородных полимерных смесях.

ВЫВОДЫ

В диссертации развиты теоретические подходы для количественного описания макромолекулярных реакций в смесях полимеров.

1. Взаимодиффузия в реагирующих смесях или смесях, содержащих продукты реакций, исследована методами линейной неравновесной термодинамики. Обнаружено, что неоднородность сополимера по составу приводит к возникновению нового диффузионного процесса, интенсивность которого пропорциональна дисперсии композиционной неоднородности сополимера.

2. Выведены и решены численно реакционно-диффузионные уравнения, описывающие протекание полимераналогичной реакции превращения звеньев $A \rightarrow B$ в смеси, исходно состоящей из двух слоев совместимых гомополимеров A и B. Исследовано влияние структурных и энергетических параметров (длина цепей, строение сополимера, энергия взаимодействия звеньев) на движение фронтов диффузии и реакции, а также на детальную пространственную структуру смеси. Показано, что при определенных условиях может наблюдаться автоволновой режим полимераналогичной реакции.

3. Изучены особенности взаимодиффузии в смеси полимеров в условиях образования водородных связей между звеньями как одного, так и разных компонентов смеси. Описано протекание полимераналогичной реакции в такой системе и проведены количественные оценки, показывающие принципиальную возможность проверки теоретических предсказаний для реагирующей смеси сополимеров *трет*-бутилакрилат-стирол и акриловая кислота-стирол.

4. В рамках единого кинетического подхода описана эволюция молекулярно-массового и блочно-массового распределений в ходе реакции межцепного обмена в однородных полимерных системах. Показано, что характеристики сополимера (например, состав), образующегося в начале реакции, могут существенно отличаться от характеристик смеси в

целом. В общем случае можно выделить быструю и медленную стадии обменной реакции. В ходе быстрой (ранней) стадии цепь средней длины успевает претерпеть несколько разрывов, при этом молекулярно-массовое распределение принимает форму, близкую к равновесной, гомополимеры практически полностью расходятся, а состав сополимера становится близким к составу смеси в целом. В ходе последующей медленной стадии средняя длина блоков уменьшается до значений, характерных для полностью случайного сополимера, а форма блочно-массового распределения меняется слабо. Найдены критерии, позволяющие по данным о переходных распределениях определить преобладающий тип обменной реакции в системе.

5. Изучены некоторые особенности макроскопического фазового разделения в смесях реагирующих полимеров и смесях, содержащих продукты макромолекулярных реакций. В частности, описана конкуренция между спинодальным распадом на линейной стадии и компатибилизирующей реакцией (образование блок-сополимера *in situ*, межцепной обмен), а также влияние добавок диблок-сополимера на рост одной частицы и оствальдовское созревание. В последнем случае предсказана возможность сужения распределения растущих частиц по размеру.

6. Исследована способность продуктов макромолекулярных реакций к наносегрегации в двумерной системе полностью вытянутых цепей. Показано, что даже для бернуллиева сополимера средняя доля невыгодных межцепных контактов может существенно понижаться по сравнению с пространственно однородной системой. Построены модели упорядочения в процессе реакции, соответствующие различному соотношению скорости реакции и подвижности цепей. Обнаружено, что в реагирующей системе при определенных условиях возможно формирование периодических неоднородностей структуры.

7. Проведена количественная интерпретация кинетики макромолекулярных реакций и распределения звеньев в продуктах этих реакций для ряда систем. В частности:

- а) показано, что кислотный гидролиз полиакрилонитрила описывается в рамках модели ускоряющего эффекта соседа;
- б) предложена новая модель электростатического эффекта в полимер-аналогичных реакциях, протекающих в растворах ионогенных полимеров. Помимо эффекта соседа, модель учитывает влияние удаленных звеньев. С ее помощью впервые количественно описаны данные по щелочному гидролизу полиакриламида;
- в) показано, что межцепной обмен в однородной смеси полиэтиленгликольадипинат/политерефталат-[2,2-бис-(4-окси-3-метил-фенил)пропан] может быть интерпретирован как обратимая реакция второго порядка между диадами;
- г) продемонстрировано, что реакция в смеси полиэтилентерефталат/ε-капролактон может быть описана в рамках модели, включающей в себя полимеризацию капролактона и формирование сополимера в ходе межцепного обмена по механизму алкоголиза.

Основные результаты диссертации изложены в следующих статьях:

1. Кудрявцев Я.В., Яшин В.В. Взаимодиффузия в смеси гомополимер – статистический сополимер. Известия РАН, Сер. физ., 1995, т. 59, № 8, с. 139-143.
2. Yashin V., Kudryavtsev Ya., Govorun E., Litmanovich A. Macromolecular reaction and interdiffusion in compatible polymer blend. Macromol. Theory Simul., 1997, v. 6, no. 1, p. 247-269.
3. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Яшин В.В., Ермаков И.В., Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н. К теории химических реакций в полимерных смесях. Межцепные эффекты и взаимодиффузия. Высокомолек. соед., Сер. А, 1997, т. 39, № 1, с. 8-16.
4. Platé N.A., Litmanovich A.D., Yashin V.V., Kudryavtsev Ya.V., Govorun E.N. Modern problems of the theory of macromolecular reactions in polymer blends. Macromol. Symp., 1997, v. 118, p. 347-362.
5. Kudryavtsev Ya.V., Litmanovich A.D., Platé N.A. On the Kinetics of Polyacrylamide Alkaline Hydrolysis. Macromolecules, 1998, v. 31, no. 14, p. 4642-4644.

6. Kudryavtsev Ya.V., Litmanovich A.D., Makeev A.G., Bogomolov S.V. Macromolecular Reaction and Interdiffusion in Compatible Polymer Blend, 2. The Role of H-bonding" *Macromol. Theory Simul.*, 1999, v. 8, no. 2, p. 161-171.
7. Erukhimovich I.Ya., Kudryavtsev Ya.V. Interdiffusion in polymer blends: The effect of compressibility. *Macromol. Theory Simul.*, 1999, v. 8, no. 3, p. 247-253.
8. Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н., Литманович А.Д. Фазовое разделение в полимерной смеси: рост одной частицы. *Высокомолек. соед., Сер. А*, 2000, т. 42, № 4, с. 635-640.
9. Kudryavtsev Ya.V., Krentsel L.B., Bondarenko G.N., Litmanovich A.D., Platé N.A., Schapowalow S., Sackmann G. Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile, 2. On the product swelling. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, v. 201, no. 13, p. 1419-1425.
10. Kudryavtsev Ya.V. Direct Interchange Reaction in a Homopolymer Melt. Evolution of the MWD: an Analytical Solution. *Macromol. Theory Simul.*, 2000, v. 9, no. 8, p. 675-681.
11. Kudryavtsev Ya.V. End-group Interchange Reaction in a Homopolymer Melt. *Macromol. Theory Simul.*, 2001, v. 10, no. 4, p. 355-362.
12. Krentsel L.B., Kudryavtsev Ya.V., Rebrov A.I., Litmanovich A.D., Platé N.A. Acidic Hydrolysis of Polyacrylonitrile: Effect of Neighboring Groups. *Macromolecules*, 2001, v. 34, no. 16, p. 5607-5610.
13. Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н., Литманович А.Д. Новые подходы к описанию полимераналогичной реакции и взаимодиффузии в смеси совместимых полимеров. *Высокомолек. соед., Сер. А*, 2001, т. 43, № 11, с. 1893-1898.
14. Litmanovich A.D., Platé N.A., Kudryavtsev Ya.V. Reactions in Polymer blends. Interchain Effects and Theoretical Problems. *Prog. Polym. Sci.*, 2002, v. 27, no. 5, p. 915-970.
15. Kudryavtsev Ya.V., Govorun E.N. Direct interchain exchange reaction in a polymer blend: evolution of the block weight distribution. *e-Polymers*, 2002, no. 033.
16. Кононенко О.А., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д. Моделирование реакции прямого обмена в смеси полимеров методом Монте-Карло. *Высокомолек. соед., Сер. А*, 2002, т. 44, № 8, с. 1412-1421.
17. Litmanovich A.D., Kudryavtsev Ya.V., Kriksin Yu.A., Kononenko O.A. Ordering in Stretched Bernoullian Copolymers. *Macromol. Theory Simul.*, 2003, v. 12, no. 1, p. 11-16.

18. Platé N.A., Litmanovich A.D., Kudryavtsev Ya.V., Govorun E.N. Interplay of chemical and physical factors in reacting polymer blends. *Macromol. Symp.*, 2003, v. 191, p. 11-20.
19. Kudryavtsev Ya.V., Govorun E.N. End-group interchain exchange reaction in polymer blends: evolution of the block weight distribution. *e-Polymers*, 2003, no. 063.
20. Yashin V.V., Kudryavtsev Ya.V., Kriksin Yu.A., Litmanovich A.D. Monte Carlo Simulation of Polymeranalogous Reaction in Confined Conditions: Effects of Ordering. *Macromol. Symp.*, 2004, v. 210, p. 31-40.
21. Говорун Е.Н., Кудрявцев Я.В. Фазовое разделение в полимерной смеси в ходе реакции межцепного обмена. *Высокомолек. соедин., Сер. А*, 2004, т. 46, № 5, с. 882-895.
22. Platé N.A., Litmanovich A.D., Kudryavtsev Ya.V. Theoretical Considerations On the Reactions in Polymer Blends, in: *Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules*. F. Ciardelli, S. Penczek, eds. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2004, v. 175, p. 243-284.
23. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Реакции в смесях полимеров: эксперимент и теория. *Высокомолек. соедин., Сер. А*, 2004, т. 46, № 11, с. 1834-1874.

Напечатано с готового оригинал-макета

Издательство ООО "МАКС Пресс"

Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

Подписано к печати 08.04.2005 г.

Формат 60х90 1/16. Усл.печ.л.2,0. Тираж 100 экз. Заказ 185.

Тел. 939-3890. Тел./Факс 939-3891.

**119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
2-й учебный корпус, 627 к.**

№ 1 2 6 8 4

РНБ Русский фонд

2006-4

9697