

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 10

УДК 541(64+127)

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

Ал. Ал. Берлин, В. Г. Ошмян

Рассмотрены особенности кинетики химических реакций в сшитых полимерах, обусловленные отсутствием трансляционной диффузии. Выведены уравнения, описывающие бимолекулярную реакцию макромолекул в сетке. Проведено математическое моделирование процесса и показана тождественность результатов моделирования и теоретического расчета.

Химическая кинетика реакций образования и превращения сетчатых полимеров («редкосшитых и густосшитых» в высокоэластическом и стеклообразном состояниях) в настоящее время еще недостаточно разработана. В то же время реакции функциональных групп, «пришитых» к сетчатой структуре материала, имеют принципиальную особенность, обусловленную отсутствием трансляционной подвижности. Некоторые особенности кинетики реакции в сетках анализируются ниже.

Рассмотрим следующую задачу. Пусть в пространстве расположены случайным образом макромолекулы, один из концов которых жестко закреплен (связан с твердым материалом), а на втором находится функциональная реагирующая группа. Эта группа совершает броуновское движение относительно центра прикрепления и может, встретившись с другой группой (того же или другого сорта), прореагировать (рис. 1). Необходимо описать кинетику такой реакции и найти ее связь с параметрами системы.

Поставленная задача содержит по крайней мере три различные области решения: кинетическая область, в которой скорость реакции определяется скоростью химического взаимодействия, и функция плотности вероятности положения функциональной группы относительно центра прикрепления неискажается химической реакцией; диффузионная область, скорость реакции которой определяется броуновским движением групп друг к другу, причем броуновское движение происходит в центральном поле относительно точки прикрепления, и переходная область.

В настоящей работе рассмотрим кинетическую область. Предположим, что плотность вероятности описывается гауссовой функцией $\omega(r) = \left(\frac{\beta^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\beta^2 r^2}$, где $\beta^2 = \frac{3}{2} j b^2$, j — степень полимеризации макромолекулы,

b — эффективная длина мономерного звена. Тогда константа скорости взаимодействия двух частиц, места прикрепления которых находятся на расстоянии R , равна

$$k(R) = k_2 \int_{-\infty}^{\infty} \omega(r) \omega(r-R) dv,$$

где k_2 — бимолекулярная константа скорости химической реакции свободных функциональных групп.

$$\text{После вычисления получаем } k(R) = k_2 \frac{\beta^3}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\frac{\beta^2 R^2}{2}}.$$

Пусть в пространстве расположены по некоторому закону частицы А и В (здесь и в дальнейшем мы будем понимать под местом расположения частицы ее место прикрепления, рис. 1), причем $n_0(R)$ — функция распределения пар А...В по расстояниям. Так, для случайного распределения

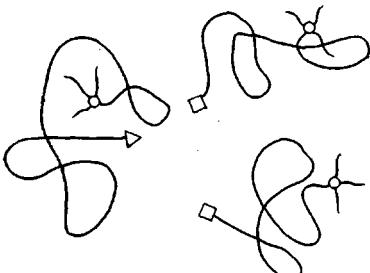


Рис. 1

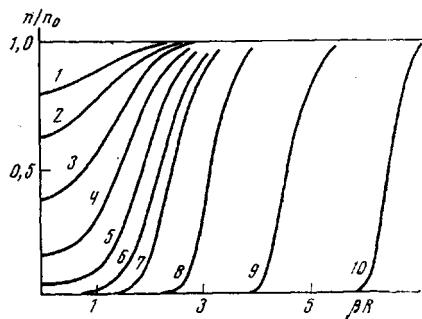


Рис. 2

Рис. 1. Схема расположения реагирующих частиц в пространстве

Рис. 2. Изменение функции распределения частиц по расстояниям $n(R)/n_0(R)$

$\tau = 0,25$ (1), $0,5$ (2), 1 (3), 2 (4), 4 (5), 8 (6), 16 (7), 100 (8), $2 \cdot 10^4$ (9) и $6 \cdot 10^8$ (10)

$n_0(R) = 4\pi R^2$, т. е., например, число частиц В, находящихся на расстоянии $R - R + dR$ от частицы А, равно $N_B(R) dR = c_B \cdot 4\pi R^2 dR$, где c_B — концентрация В. Скорость химической реакции в этом случае запишется

$$-\frac{dc_A}{dt} = c_A \int_0^\infty k(R) N_B(R) dR = c_A c_B \int_0^\infty k(R) n(R) dR \quad (1)$$

Далее проблема состоит в том, чтобы определить, как изменится $n(R)$ по времени. Следует сказать, что, вообще говоря, весь эффект отличия кинетики такой реакции от простого бимолекулярного закона обусловлен именно изменением $n(R)$: уменьшением относительного содержания близко расположенных пар А...В. Если бы реакция не сопровождалась изменением $n(R)$, кинетика подчинялась бы уравнению реакции второго порядка. При этом само изменение $n(R)$, происходящее на расстояниях порядка радиуса взаимодействия (величина $\sim \frac{1}{\beta}$), обусловлено дискретным расположением частиц А и В. Замена на непрерывные функции (концентрации) от R приводит к потере эффекта: $n(R)$ не изменяется и «работает» закон реакции второго порядка.

Рассмотрим распределение частиц В относительно одной частицы А, тогда

$$\frac{dN_B(R)}{dt} = -k(R) N_B(R)$$

или после интегрирования $N_B(R) = N_B^0(R) e^{-k(R)t}$.

Предполагая, что $n(R) = n_0(R) e^{-k(R)t}$ (рис. 2) и интегрируя выражение (1) по t , получаем решение в виде

$$\left. \begin{aligned} & c_A^\circ / c_A - 1 \text{ при } c_A^\circ = c_B^\circ \\ & \frac{c_A^\circ}{c_B^\circ - c_A^\circ} \ln \frac{c_A}{c_A^\circ} \cdot \frac{c_B^\circ}{c_B^\circ - c_A^\circ + c_A} \text{ при } c_A^\circ \neq c_B^\circ \end{aligned} \right\} = \\ & = I = c_A^\circ \int_0^\infty (1 - e^{-k(R)t}) n_0(R) dR \quad (2) \end{math>$$

Для анализа этого уравнения приведем его к безразмерному виду, введя следующие обозначения: $\frac{\beta^2 R^2}{2} = r^2$; $k_2 \frac{\beta^3}{(2\pi)^{1/2}} t = \tau$ и $c_A^\circ \frac{4\pi}{3\beta^3} = \delta$. Величина δ

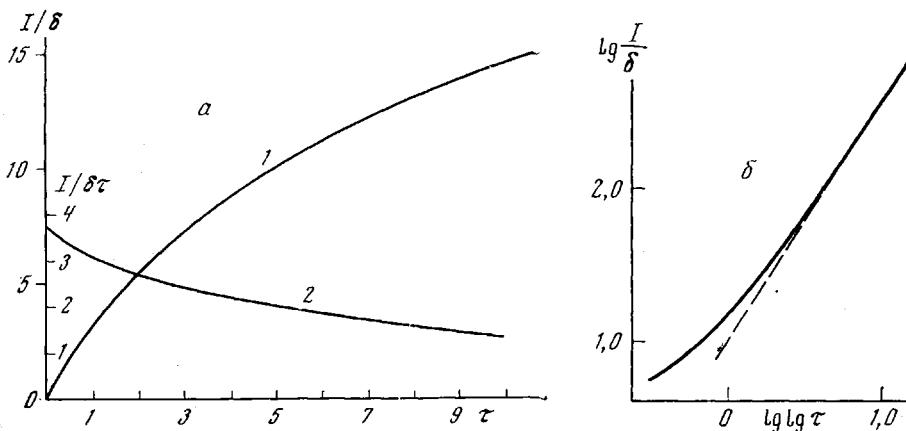


Рис. 3. Стандартная кинетическая кривая в координатах I от τ (а, кривая 1), $\frac{I}{\delta\tau}$ от τ (а, кривая 2) и $\lg \frac{I}{\delta}$ от $\lg \lg \tau$ (б). Пунктиром на рис. 3, б указана интерполяционная прямая по уравнению (4')

характеризует отношение реакционного объема частицы к мольному объему частиц А. Пусть до реакции частицы распределены случайно, т. е. $n_0 = 4\pi R^2$. Тогда

$$I = 6\sqrt{2}\delta \int_0^\infty (1 - e^{-\psi(r)\tau}) r^2 dr, \quad (3)$$

где $\psi(r) = e^{-r^2}$. На рис. 3 приведена стандартная кинетическая кривая в координатах бимолекулярной реакции $\frac{I}{\delta\tau}$ от τ . Очевидно, что все реаль-

* Заметим, что если $\int_V n_0(R) dR = V$, то $\int_V n(R) dR < V$. Однако $n(R)$ отличается от $n_0(R)$ только на расстояниях, сравнимых с эффективным радиусом взаимодействия $\frac{1}{\beta}$ (рис. 2), и при достаточно большом реакционном объеме V ($V \gg \frac{1}{\beta^3}$)

можно считать, что $\frac{\int_V n(R) dR}{\int_V n_0(R) dR} \approx 1$.

ные кинетические кривые могут совмещаться при двойной трансформации в этих координатах. При этом коэффициент трансформации по оси времени $-k_2 = \frac{\beta^3}{(2\pi)^{3/2}}$ а по оси ординат $\frac{1}{\delta} = \frac{3\beta^3}{4\pi c_A}$. Для определения параметров реакции из реальной кинетической кривой можно воспользоваться и следующим методом. Разложив экспоненту под интегралом в ряд и проинтегрировав, получим после преобразований

$$I = c_A \delta k_2 t \left(1 - \frac{1}{\sqrt{32}} k_2 \frac{\beta^3}{(2\pi)^{3/2}} t + \dots \right) \quad (4)$$

Начальная скорость реакции, таким образом, не зависит от эффективного радиуса взаимодействия $\frac{1}{\beta}$ и позволяет непосредственно определить

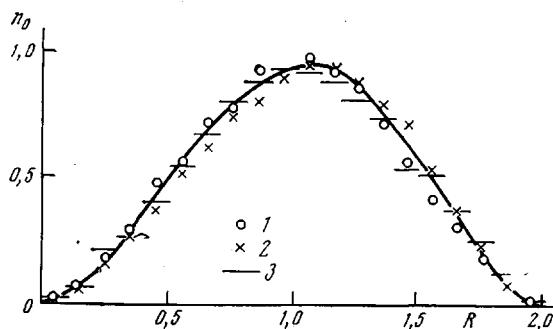


Рис. 4. Функция распределения частиц по расстояниям при случайному их расположении в сфере единичного радиуса. Теоретическая кривая и результаты трех математических экспериментов (1, 2, 3)

константу скорости k_2 , а из наклона начального участка кривой в координатах $\frac{I}{t}$ от t можно найти β .

Рассмотрим также интерполяцию кинетической кривой для больших значений τ ($\tau > 10$, см. рис. 3, б). Тогда функцию под интегралом (3) можно представить в виде

$$1 - e^{-\Psi(r)\tau} \approx \begin{cases} 1 & \text{при } r < \sqrt{\ln \tau} \\ 0 & \text{при } r > \sqrt{\ln \tau} \end{cases}$$

После интегрирования получаем простое выражение для кинетики реакции

$$I = 2\sqrt{2} \delta (\ln \tau)^{3/2} = \frac{2\sqrt{2} 4\pi c_A}{3\beta^3} \left[\ln \left(k_2 \frac{\beta^3}{(2\pi)^{3/2}} t \right) \right]^{3/2} \quad (4')$$

Анализ экспериментальной кривой позволяет и в этом случае раздельно определить величины k_2 и β . Таким образом, стандартная кинетическая кривая интерполируется выражениями (4) при малых и (4') при больших временах реакции (рис. 3, а, б).

Проведенные выше расчеты скорее являются угадыванием результата, нежели достаточно строгим решением. Поэтому мы провели моделирование на ЭВМ БЭСМ-4 химической реакции в сетчатом полимере. При этом появилась возможность проверки не только кинетических закономерностей, но и функции распределения частиц по расстояниям $n(R)$.

Эксперимент проводили следующим образом. В сфере единичного радиуса размещали случайным образом по двести (максимально) частиц двух сортов — А и В. На рис. 4 приведена исходная функция распределения по расстояниям, аналитический вид которой

$$n_0(R) = \frac{3}{4} \left(4R^2 - 3R^3 + \frac{1}{4} R^5 \right) \quad (5)$$

Затем каждой частице A_i приписывали статистический вес $P_{A_i} = \sum_j e^{\frac{-\delta^2 R^2}{2} A_i B_j}$, пропорциональный скорости реакции данной частицы.

После чего случайным образом, но пропорционально ее статистическому

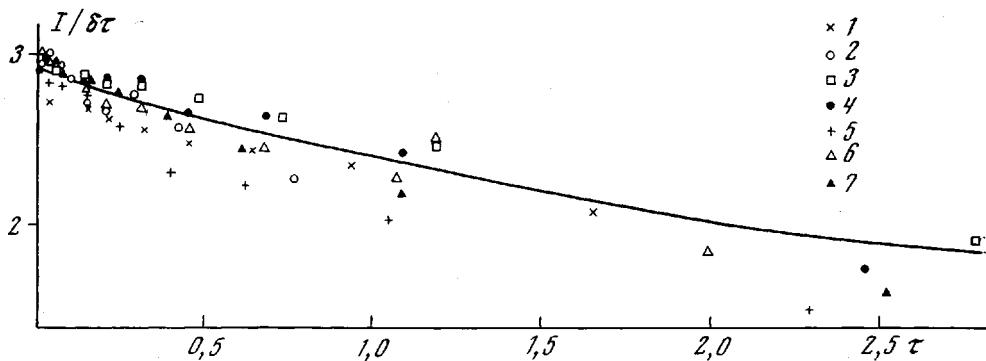


Рис. 5. Теоретическая кривая (сплошная линия) и результаты модельных расчетов кинетической кривой в координатах $\frac{I}{\delta\tau}$ от τ . $\delta=1$; $N_A^\circ=200$; $N_B^\circ=100$ (1); далее (первая цифра N_A° , вторая — N_B°): 100, 200 (2); 200, 160 (3); 200, 140 (4); 200, 180 (5); 200, 120 (6); 200, 200 (7)

весу выбиралась и реагировала частица A_i . Ее партнер — частица B_k также выбиралась случайным образом, но пропорционально величине $e^{\frac{-\delta^2 R^2}{2} A_i B_k}$.

Проеагировавшая пара частиц исключалась и операция повторялась. Время, необходимое на каждый шаг, вычисляли как величину, обратно

пропорциональную $\sum_i \sum_j e^{\frac{-\delta^2 R^2}{2} A_i B_j}$. Выводили время реакции и функцию распределения частиц по расстояниям через каждые 10% превращения.

Так как максимальное количество частиц, с которыми можно проводить эксперимент, ограничено возможностями ЭВМ, при таких экспериментах существенны краевые эффекты. Поэтому теория была модифицирована для сферы конечного радиуса. В этом случае в выражение (2) следует подставить функцию распределения $n_0(R)$ из выражения (5). После чего получаем

$$\frac{I}{\delta} = 6\sqrt{2} \int_0^{\delta/\sqrt{2}} (1 - e^{-\Psi(r)\tau}) r^2 \left(1 - \frac{3\sqrt{2}}{4\delta} r + \frac{\sqrt{2}}{8\delta^3} r^3 \right) dr \quad (6)$$

Разлагая в ряд экспоненту под интегралом, получаем для $\tau < 1$ и $\beta \geq 3$.

$$\frac{I}{\delta \tau} \approx \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}} - \frac{9}{2\beta} + \frac{3}{2\beta^3} \right) - \left(\frac{3\sqrt{\pi}}{8} - \frac{9}{16\beta} + \frac{3}{32\beta^3} \right) \tau \quad (7)$$

Сравнение теории с математическим экспериментом проводили по кинетическим кривым, т. е. $\frac{I}{\delta \tau}$ от τ (рис. 5) или в координатах $\lg \frac{I}{\delta}$ от $\lg \lg \tau$ (рис. 6) для больших τ . При этом варьировали абсолютное количество частиц (от 20 до 200), соотношение концентраций частиц А и В (от 0,1 до 10), длину цепи j , на которой закреплена функциональная группа, т. е. величину β (от 0,5 до 50).

Отклонения во всех случаях лежали в пределах статистического разброса, обусловленного малым количеством частиц. На рис. 5 и 6 приведены

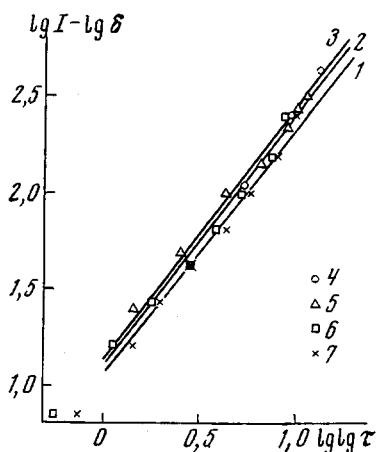


Рис. 6

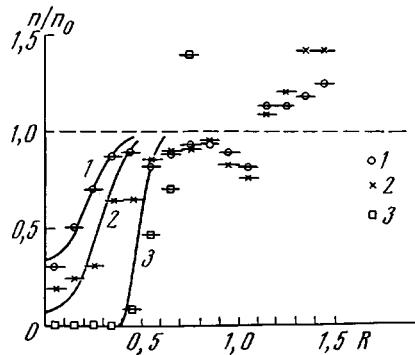


Рис. 7

Рис. 6. Теоретические кривые (сплошные линии) и результаты модельных расчетов кинетической кривой в координатах $\lg \frac{I}{\delta}$ от $\lg \lg \tau$; $N_A = N_B = 200$; $\delta^{-1/2} = 2$ (1), 4 (2), 10 (3), 10 (4), 6 (5), 4 (6, 7)

Рис. 7. Теоретические кривые (сплошные линии) и результаты модельного расчета функций распределения по расстояниям $\frac{n(R)}{n_0(R)}$ от R ; $N_A = N_B = 200$; $\delta = 1$; $\tau = 1,08$ (70% превращения) (1) 2,52 (80%) (2) и 39 (90%) (3)

результаты некоторых вариантов таких расчетов. Кроме того, проводили сравнение функций распределения по расстояниям теоретической и «экспериментальной». В качестве примера на рис. 7 приведены функции распределения в координатах $\frac{n(R)}{n_0(R)}$ от R . Хотя статистический разброс в этом

случае еще больше, совпадение левых участков распределения достаточно удовлетворительно. «Экспериментальная» кривая при больших R ($R \geq 1$) существенно выше теоретической, что объясняется краевым эффектом и необходимостью правильной нормировки функции $n(R)$ (см. ранее) для сферы конечного радиуса.

Проведенное математическое моделирование показало справедливость выведенных теоретически уравнений. Это позволяет использовать их для анализа экспериментальных данных по реакциям в сетчатых полимерах.