

УДК 541(64+24+42)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО СШИВАНИЯ
МАКРОМОЛЕКУЛ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО.
УЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ГРУПП
В ЦЕПИ ПОЛИМЕРА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

***Романцова И. И., Таран Ю. А., Ноа О. В.,
Платэ Н. А.***

Методом математического моделирования исследовано влияние распределения реакционноспособных групп и молекулярно-массового распределения на кинетику реакции внутримолекулярного сшивания и размеры частично спищих макромолекулярных клубков. Показано, что кинетика и размеры определяются в первую очередь длиной модельной цепи и степенью ее заполнения активными группами, характер же их распределения, так же, как и учет молекулярно-массового распределения, мало влияет на основные параметры реакции.

Ранее нами было проведено моделирование на ЭВМ реакции внутримолекулярного сшивания в разбавленных растворах монодисперсных макромолекул, содержащих способные спищаться друг с другом группы в каждом узле цепи [1]. Однако в химическом эксперименте чаще приходится иметь дело с молекулами, содержащими реакционноспособные группы лишь в некоторых узлах цепи, и учитывать распределение по длинам цепей. В настоящей работе приведены результаты моделирования внутримолекулярного сшивания полимерных цепей, отвечающих этим требованиям.

Учет распределения реакционноспособных групп в макромолекуле. Мы рассмотрели три способа распределения.

1. Распределение, которое мы назвали «равномерным», так как положение каждой из групп в цепи выбиралось с равной вероятностью из всех возможных. Группы распределены в цепи случайно, и число их для всех цепей из выборки равно

$$N_A = \omega(N+1), \quad (1)$$

где N — число звеньев цепи, ω — доля узлов цепи, несущих реакционноспособные группы, или степень заполнения.

2. Биномиальное распределение, при котором вероятность появления цепи с m группами равна

$$P(m) = C_{N+1}^m \omega^m (1-\omega)^{N+1-m}, \quad (2)$$

и группы распределены в цепи случайно. Среднее число групп в цепи

$$\bar{N}_A = \omega(N+1) \quad (3)$$

и дисперсия распределения

$$D = \omega(1-\omega)(N+1) \quad (4)$$

3. Распределение, при котором реакционноспособные группы расположены строго на равных расстояниях друг от друга и число их для всех

цепей определяется соотношением (1). Такое распределение будем называть регулярным.

Исследовались необратимые реакции, протекающие в кинетической области, когда за время между двумя последовательными актами сшивания успевает установиться конформационное равновесие. Считали, что сам элементарный акт сшивания необратим и протекает настолько быстро, что конформация цепи не успевает измениться, причем константа скорости элементарного акта k_0 не зависит от окружения и конформации цепи.

Все расчеты проводили для самопересекающихся цепей из 100 звеньев на объемно-центрированной решетке, используя алгоритм, описанный в работах [1–3]. Степень заполнения ω варьировали от 0,25 до 0,7. Полагали, что внутримолекулярная сшивка может образоваться между любыми двумя реакционноспособными группами, попавшими в один узел решетки (такую пару групп будем называть контактом). Из-за больших затрат машинного времени удалось исследовать только начальный этап реакции.

Кинетика сшивания. Будем описывать кинетику реакции в терминах среднего числа сшивок в цепи, равного по определению [1]

$$\bar{n}_N(t) = \frac{1}{C} \sum_{j=1}^M j C_j(t) \quad (5)$$

Здесь j – число сшивок и M – максимально возможное число сшивок

$$\text{в цепи, } C = \sum_{j=0}^M C_j(t) \quad \text{— полное число цепей.} \quad (6)$$

Кинетические зависимости, рассчитанные методом Монте-Карло, для цепей с «равномерным» и биномиальным распределениями реакционноспособных групп приведены на рис. 1. Здесь же для сравнения представлены результаты для цепей из 30, 50 и 100 звеньев и $\omega=1$ [1]. Как видно из рисунка, при фиксированной длине цепи скорость реакции уменьшается с уменьшением числа активных групп. При данном числе активных групп скорость сшивания падает с ростом длины цепи. При одной и той же степени заполнения кинетические зависимости для цепей с двумя способами распределения в пределах статистического разброса совпадают, поэтому в дальнейшем будут обсуждаться только результаты для биномиального распределения, являющегося более общим.

Сравним теперь кинетику реакции для макромолекул с биномиальным и регулярным распределениями. При регулярном распределении для выбранных значений ω (0,25 и 0,5) реакционноспособные группы в модельной цепи разделены четным числом звеньев, а для цепи на правильной решетке две группы могут попасть в один узел решетки, т. е. образовать контакт, при этом и только при этом условии. Поэтому в нашем случае в цепи с регулярным распределением среднее число контактов значительно возрастает по сравнению с цепью с биномиальным распределением, в которой активные группы могут оказаться разделенными как четным, так и нечетным числом звеньев. Чтобы исключить этот эффект при сравнении кинетических зависимостей, мы моделировали сшивание цепи с биномиальным распределением активных групп, расположенных также только по четным узлам. Кинетические зависимости для цепей с двумя способами распределения, приведенные на рис. 2, практически совпадают.

Таким образом, для трех исследованных способов распределения реакционноспособных групп в макромолекуле обнаружено, что на начальном этапе реакции кинетика процесса внутримолекулярного сшивания слабо зависит от характера распределения и определяется лишь длиной цепи полимера и степенью заполнения. Этот вывод, по-видимому, не распространяется на распределения блочного типа, так как в последнем случае

скорость сшивания цепи при данной степени заполнения может зависеть также от распределения по длинам блоков, содержащих реакционноспособные группы.

Размеры цепей. Наряду с кинетикой сшивания были рассчитаны средние размеры цепей — квадрат расстояния между концами \bar{h}^2 и квадрат радиуса инерции \bar{R}^2 . Зависимости относительных средних размеров полимерного клубка от числа сшивок при регулярном и биномиальном распределениях активных групп представлены на рис. 3. Для сравнения приведены также

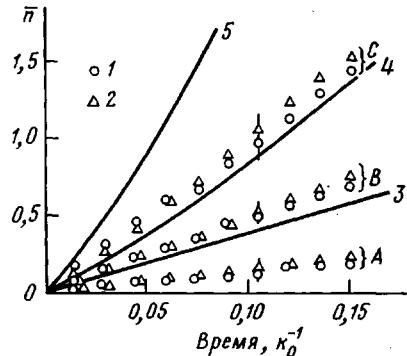


Рис. 1

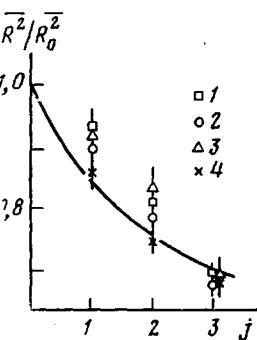


Рис. 3

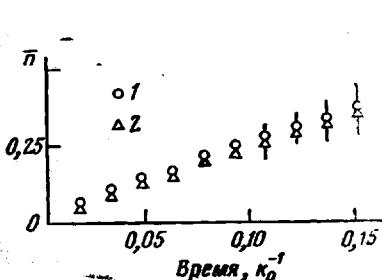


Рис. 2

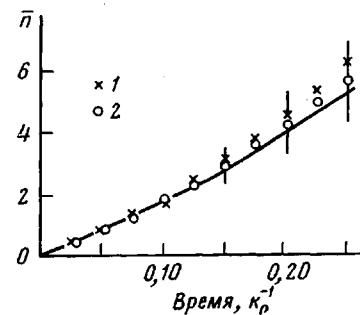


Рис. 4

Рис. 1. Кинетические зависимости для цепей с «равномерным» (1) и биномиальным (2) распределениями активных групп; $\omega=0,3$ (A); 0,5 (B); 0,7 (C); сплошные линии соответствуют $\omega=1$ и $N=30$ (3), 50 (4), 100 (5)

Рис. 2. Кинетические зависимости для цепей с регулярным (1) и биномиальным (2) распределениями; группы расположены в четных узлах цепи, $\omega=0,25$

Рис. 3. Зависимость относительных средних размеров цепей от числа сшивок при регулярном (1, 2) и биномиальном (3, 4) распределениях активных групп; $\omega=0,25$ (1, 3) и 0,5 (2, 4); сплошная линия соответствует $\omega=1$

Рис. 4. Кинетические зависимости для цепей с учетом (1) и без учета (2) молекулярно-массового распределения; сплошная линия — расчет по уравнению (7) при $\bar{N}=100$ и $N \leq 200$

результаты для цепи с $\omega=1$ [1]. Видно, что в последнем случае на начальном этапе реакции степень сжатия полимерного клубка оказывается немного большей, а в дальнейшем при изменении характера распределения активных групп и степени заполнения расхождение результатов не выходит за пределы ошибок математического эксперимента. Следовательно, и равновесные свойства цепей со сшивками при малом числе сшивок слабо зависят от характера распределения.

Учет молекулярно-массового распределения. Следующим усложнением модели является учет распределения по длинам цепей. При этом среднее

число сшивок в цепи выразится как

$$\bar{n}(t) = \sum_{N=1}^{\infty} \bar{n}_N(t) P_n(N), \quad (7)$$

где $P_n(N)$ — числовая функция распределения, т. е. для получения кинетической зависимости в аналитическом виде необходимо знать соответствующую зависимость для монодисперсного полимера. В работе [1] было показано, что кинетика внутримолекулярного сшивания цепей фиксированной длины описывается уравнением

$$k_0^{-1} \frac{d\bar{n}_N(t)}{dt} = \frac{1}{C} \sum_{j=0}^{M-1} \bar{Z}_{j,N}(t) C_j(t), \quad (8)$$

где \bar{Z} — среднее число контактов в цепи, которое может быть решено аналитически лишь в случае зависимости \bar{Z} от j очень простого вида. Например, при линейной зависимости

$$\bar{Z} = Aj + B \quad (9)$$

кинетика реакции описывается уравнением

$$\bar{n}_N(t) = B/A (e^{k_0 A t} - 1) \quad (10)$$

В работе [1] показано, что линейная зависимость действительно наблюдается на начальном этапе реакции, при этом сами коэффициенты A и B являются линейными функциями длины цепи [2]

$$\begin{aligned} A &= a_1 N + a_2 \\ B &= b_1 N + b_2 \end{aligned} \quad (11)$$

В этом случае можно найти вид функции (7). Подставляя (10) и (11) в (7) и разлагая $e^{k_0 A t}$ в ряд до квадратичных по времени членов, получим

$$\bar{n} = (b_1 \bar{N} + b_2) k_0 t + [a_1 b_1 \bar{N} \bar{N}_w + (a_1 b_2 + a_2 b_1) \bar{N} + a_2 b_2] 1/2 (k_0 t)^2, \quad (12)$$

где \bar{N} — среднечисленная и \bar{N}_w — средневесовая степень полимеризации цепи. Для цепей фиксированной длины точно также имеем

$$\bar{n}_N = (b_1 N + b_2) k_0 t + [a_1 b_1 N^2 + (a_1 b_2 + a_2 b_1) N + a_2 b_2] 1/2 (k_0 t)^2 \quad (13)$$

Таким образом, учет распределения по длинам цепей приводит к изменению кинетики процесса. На начальной стадии реакции, когда можно ограничиться членами первого порядка по времени, кинетика сшивания моно- и полидисперсных цепей при $\bar{N} = N$ совпадает.

Для частного случая распределения Флори

$$P_n(N) = \frac{1}{\bar{N}} e^{-N/\bar{N}} \quad (14)$$

и $\bar{N}_w = 2\bar{N}$. Подставляя значения коэффициентов a_i и b_i , приведенных ниже [2]

a_1	a_2	b_1	b_2
0,0175	0,45	0,24	-4,0
$\pm 0,0006$	$\pm 0,06$	$\pm 0,02$	$\pm 1,6$

в уравнения (12), (13) можно показать, что степень расхождения кинетических зависимостей для полигибридных и монодисперсных цепей не выходит за пределы статистического разброса по крайней мере до $t \approx 0,2 k_0^{-1}$.

Мы провели моделирование на ЭВМ процесса внутримолекулярного сшивания для полидисперсных цепей с распределением Флори при $\bar{N} = 100$. Распределение было «обрезано» на $N = 200$, чтобы исключить необходимость моделирования очень длинных цепей. Из-за больших затрат машин-

ного времени удалось рассчитать только участок кинетической кривой до $t=0,25 k_0^{-1}$, т. е. в исследованной области в пределах статистического разброса результаты для моно- и полидисперсных цепей должны совпадать.

Результаты, полученные в машинном эксперименте, приведены на рис. 4. Видно, что на исследованной начальной стадии реакции учет распределения по длинам цепей действительно не сказывается на кинетике процесса.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Романцова, О. В. Ноа, Ю. А. Таран, А. М. Ельяшевич, Ю. Я. Готлиб, Н. А. Плат'ев, Высокомолек. соед., A19, 2800, 1977.
2. И. И. Романцова, Кандидатская диссертация, МГУ, 1977.
3. А. М. Ельяшевич, Высокомолек. соед., A20, 951, 1978.

THE STUDY OF THE INTRAMOLECULAR CROSSLINKING OF MACROMOLECULES BY THE MONTE-CARLO METHOD.

THE CONSIDERATION OF THE DISTRIBUTION OF REACTIVE GROUPS IN THE POLYMER CHAIN AND MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION

Romantsova I. I., Taran Yu. A., Noah O. V., Plat'ev N. A.

Summary

The effect of the distribution of reactive groups and molecular-mass distribution on the kinetics of intramolecular crosslinking reaction and the dimensions of partially crosslinked macromolecular coils is studied by the method of mathematical simulation. It is shown that the kinetics and dimensions are defined by, primarily, the model chain length and the degree of its filling with active groups, whereas the character of their distribution, as well as the allowance for molecular-mass distribution insignificantly influences the principal reaction parameters.
