

УДК 541.64:681.142

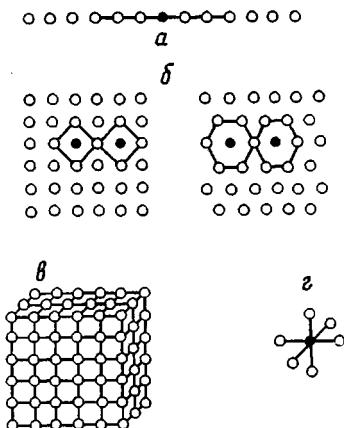
**МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ ЗАМЕДЛЯЮЩИХСЯ
КООПЕРАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ**

Добродумов А. В., Готлиб Ю. Я.

Методом Монте-Карло проведено моделирование замедляющейся кооперативной химической реакции в твердом полимере. Рассмотрены различные пространственные модели полимерной системы: двухмерные гексагональная и квадратная, трехмерная кубическая решеточная модель и линейная полимерная цепь. Предложены и исследованы три модели зависимости константы скорости реакции в данном элементе от температуры, от степени завершенности реакции в локальном объеме, окружающем выделенный элемент, и от средней степени завершенности реакции по всей системе. Получены кинетические кривые для различных моделей кооперативности и изучена их температурная зависимость. Для одной из моделей установлены условия, при которых может наблюдаться явление кинетической остановки реакции. Найденные закономерности используются при анализе наблюдавшихся в эксперименте особенностей циклизации полиамидокислот в твердой фазе.

Изучение закономерностей кинетики химических реакций в цепях полимеров указывает на кооперативный характер этих реакций [1–3]. Константа скорости кооперативной реакции зависит либо от локальных условий, т. е. от числа уже прореагировавших ближайших соседей, либо от средней степени завершенности реакции в полимерной цепи или по образцу в целом. Кооперативность реакции может иметь «химическую» природу и быть связана с изменением электронной структуры реагирующих групп данного участка полимерной цепи при протекании реакции в соседних звеньях цепи [4]. Другой причиной кооперативности может быть изменение локальной подвижности реагирующих групп, что влияет на скорость реакции, для которой необходимо либо сближение реакционных групп, либо определенная их взаимная ориентация [2]. В настоящее время уже достаточно широко разработан математический аппарат для описания кинетики кооперативных реакций в цепях полимера с учетом влияния только ближайших соседей [1]. Разработанные теории и методы успешно применялись для описания кинетики реакций в растворах линейных полимеров. Для линейной модели Литмановичем [5, 6] предложена аналитическая теория, позволяющая учесть влияние межцепевых взаимодействий на кинетику кооперативной химической реакции в полимерном расплаве. При изучении реакций в твердых полимерах также необходимо учитывать эффекты, связанные с пространственным расположением реагирующих групп и с изменением физических свойств системы в ходе реакции [7, 8]. В данной работе проведена прямая имитация на ЭВМ кооперативной реакции на простых пространственных моделях полимерной системы с целью изучения влияния пространственной кооперативности на кинетику подобных реакций. Следует отметить, что под кооперативной реакцией можно понимать не только собственно химические превращения, но и такие процессы, как сорбция низкомолекулярных веществ полимерной матрицей, процессы кооперативного накопления повреждений при разрушении [9, 10], кооперативные фотохимические процессы и т. д.

Описание моделей. В работе рассмотрены различные пространственные модели полимерных систем: *a* — одномерная линейная цепь, *b* — двухмерная квадратная и двухмерная гексагональная решеточные модели, *c* — трехмерная кубическая решеточная модель, *g* — расположение ближайших соседей в кубической решетке



Сплошной линией на *a* и *б* показаны ближайшие соседи элемента, отмеченного черной точкой.

Узлы соответствующих решеточных моделей моделируют элементы полимерных цепей, например звенья или сегменты, в которых могут происходить соответствующие превращения, описываемые уравнениями, аналогичными уравнениям мономолекулярной реакции (или радиоактивного распада). Вероятность протекания реакции в выделенном элементе в момент времени от t до $t + \Delta t$ экспоненциально зависит от времени

$$P(t) = e^{-k_i t} \cdot k_i \Delta t,$$

где k_i — константа скорости реакции в данном элементе. Время отсчитывается от предыдущего акта реакции в системе. Причем k_i может быть функцией как внешних условий, так и степени завершенности реакции по всему образцу или в некотором выделенном локальном объеме. Время между последовательными актами реакции τ определяется по следующей формуле:

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i},$$

где суммирование проводится по всем непрореагировавшим элементам модельной системы. Вероятность протекания через время τ реакции в i -м элементе пропорциональна величине k_i . Алгоритм имитации кооперативной реакции аналогичен приведенному в работах [9, 10], где изучались кооперативные эффекты при разрушении, и в работе [4], где исследовался «эффект соседа» в линейной полимерной цепи.

Следует отметить, что пространственные модели различной размерности отвечают также разным предельным случаям трехмерной пространственной кооперативности в системе. Одномерная система соответствует случаю, когда кооперативность вдоль цепи гораздо сильнее, чем влияние прореагировавших групп соседних цепей. Для двумерной модели межцепное взаимодействие гораздо сильнее взаимодействия вдоль цепи. Трехмерная модель соответствует условиям, когда межцепная кооперативность и кооперативность вдоль цепи примерно одинаковы. При исследовании и моделировании эффекта соседа в линейных цепях задаются три независимые константы скорости реакции (k_0 , k_1 , k_2), соответствующие случаям, когда прореагировали 0, 1 и 2 ближайших по цепи соседа [1, 4]. Для двумерной и трехмерной моделей число констант, даже при учете влияния только ближайших соседей, слишком велико. Поэтому в рассматриваемых моделях были выбраны определенные типы зависимостей константы скорости от внешних условий (температуры) и от степени завершенности реакции либо по всей системе в целом, либо в некотором локальном объеме, окружающем данный элемент (в данной работе от числа прореагиро-

вавших ближайших соседей). Для решеточных моделей ближайшие соседи образуют первую координационную сферу. Были рассмотрены три типа зависимостей k_i от объемной c_v и локальной c_l концентрации прореагировавших групп, т. е. от полного числа прореагировавших элементов в системе n_v и от числа прореагировавших ближайших соседей n_l .

Модель I. Эта модель соответствует скачкообразному изменению k_i , когда число прореагировавших ближайших соседей достигает некоторого критического значения n^* . Такой случай является примером предельно резкой зависимости k_i от n_l

$$k_i = k_0 \quad n_l < n^*$$

$$k_i = k_1 \quad n_l \geq n^*$$

Модель II. Зависимость, описываемая известным уравнением Вильямса — Ланделла — Ферри

$$\lg \frac{k_i}{k_s} = \frac{C_1 \cdot (T - T_{c^i})}{C_2 + (T - T_{c^i})} \quad T_{c^i} \leq T \\ k_i = k_s \quad T_{c^i} > T, \quad (1)$$

где T — температура, T_{c^i} — локальная температура стеклования данного элемента, определяющая подвижность в данном элементе цепи. Константы C_1 и C_2 для большого числа полимеров обычно имеют значения 17,4 и 51,6 соответственно. Однако в нашем случае они могут и отличаться от общепринятых значений, если кинетический процесс или тип движений, отвечающие за подвижность, контролирующую скорость химической реакции, отличается от той формы сегментальной подвижности, которая проявляется в стекловании. Соответственно под T_{c^i} не обязательно понимать обычную макроскопическую температуру стеклования. Зависимость T_{c^i} от c_l или от c_v выбирали аналогичным в литературе простейшим формам зависимости температуры стеклования сополимеров и полимерных смесей от состава

$$T_{c^i} = T_0(1 - c) + T_{kc} \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_{c^i}} = \frac{1 - c}{T_0} + \frac{c}{T_k}, \quad (3)$$

где T_0 — температура стеклования исходного вещества; T_k — температура стеклования конечного продукта по завершении реакции. В качестве c брали либо значение c_l , либо c_v . Характерным для такой зависимости от температуры и от доли прореагировавших элементов является то, что при $T_0 < T < T_k$ вся система или ее небольшая часть по мере протекания реакции проходит через область «стеклования» по данному типу движений полимерной цепи. Если T_{c^i} действительно является температурой макроскопического стеклования, то в ходе реакции меняется фазово-агрегатное состояние модельной системы [7].

Следует отметить, что уравнение Вильямса — Ланделла — Ферри может быть выведено на основе теории «свободного объема», в которой подвижность в системе определяется величиной относительного объема, не занятого атомами вещества. Следовательно, если в акте химической реакции в твердом полимере изменяется свободный объем вблизи реагирующей группы, например вследствие изменения длин связей, конформации цепи или характера упаковки, то это может приводить к изменению локального свободного объема и соответственно к изменению локальной температуры стеклования.

Модель III. Эта модель соответствует аррениусовой форме зависимости k_i от температуры, в которой как энергия активации U , так и предэкспонента A в первом приближении линейно зависят от степени завершенности реакции

$$\lg K_i = A - U/kT, \quad (4)$$

где $A = A_0 + \Delta A c$, $U = U_0 + \Delta U c$, $c = c_l$ или c_v . Такой случай скорее описывает «химическую кооперативность», хотя, возможно, эта зависимость мо-

жет отражать и изменение подвижности в системе. Линейная зависимость A и U от числа уже прореагировавших элементов отвечает наличию «компенсационного эффекта», который наблюдается в твердофазных реакциях и связывается, в частности, с изменением подвижности в системе [2].

В данной работе не рассматриваются кооперативные эффекты, приводящие к ускорению процесса. Такие эффекты, как показывают, например работы [9, 10], приводят к «очаговому» характеру развития процесса или реакции в системе. Проведенные нами численные эксперименты показывают, что подобный характер процесса сохраняется и для моделей I–III, в случае ускоряющихся кооперативных реакций. В настоящей статье рассматриваются только кооперативные эффекты, приводящие к замедлению реакции (эффекты кинетической остановки реакции в твердой фазе). Случай линейной зависимости констант k_0 , k_1 , k_2 от c_V для ускоряющейся и замедляющейся кооперативной реакции рассмотрен в работе [5].

Анализ кинетики замедляющейся кооперативной реакции мы проводили в полулогарифмических координатах (доля прореагировавших элементов ρ — логарифм времени). В этих координатах реакция первого порядка с постоянной константой скорости изображается S-образной кривой, у которой средний линейный участок занимает по шкале времени примерно один порядок, а его середина соответствует обратной величине константы скорости реакции. Эти координаты удобны при рассмотрении кинетики длительных процессов (охватывающих несколько порядков времени) и часто используются при исследовании релаксационных явлений. В этих координатах кинетические кривые для системы с двумя типами независимо реагирующих элементов с различными константами скоростей превращения содержат два квазилинейных участка с большими наклонами, соединенные переходной областью с малым наклоном. При очень большом различии констант скорости переходная область превращается в плато, высота которого определяется отношением концентраций различных реагирующих групп. С уменьшением разности констант переходная область сужается, а ее наклон растет. Когда различие констант уменьшается до одного порядка переходная область практически исчезает, а кинетическая кривая представляет собой кривую с перегибом и двумя примерно линейными участками. Иногда появление медленной стадии в кинетике реакции называют «запределиванием» реакции. В нашей работе мы будем использовать термин «уровень запределивания» для обозначения степени конверсии реакции, когда быстрая стадия уже исчерпалась, а медленная еще только начинается (что для модели с двумя типами реакционных групп соответствует началу или середине переходной области) (рис. 1). Для реакций, кинетика которых описывается уравнением вида

$$d\rho/dt = -k(T)f(\rho),$$

используя полулогарифмические координаты ρ , $\lg t$ и процедуру совмещения кривых, можно легко определить температурный коэффициент константы скорости реакции (энергию активации).

Влияние пространственного расположения ближайших соседей на кинетику реакции наиболее четко прослеживается на модели со скачкообразным изменением константы скорости (модель I). На рис. 2 приведена зависимость доли прореагировавших групп в системе ρ от $\lg t$ для систем с различной размерностью (кубическая решетка, плоская гексагональная решетка и линейная цепь), но с одинаковым координационным числом, определяющим число ближайших соседей. В случае линейной системы изменение k_i определялось только долей прореагировавших соседей среди шести ближайших по цепи (три — слева, три — справа), независимо от их удаления от выделенного элемента. Все расчеты проводили на системах, содержащих 100–400 элементов. Увеличение числа элементов на порядок не изменяло характера кинетического поведения системы. Как видно из графиков, приведенных на рис. 2, наибольшие отличия в кинетике реакции для систем различной размерности наблюдаются, когда резкое изменение k_i происходит при малой доле прореагировавших элементов в системе. Данные рис. 2 свидетельствуют о примерном равенстве уровня

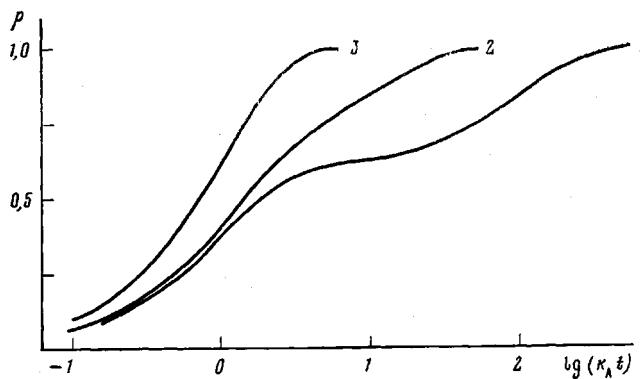


Рис. 1. Кинетические кривые для некооперативной системы с двумя типами реагирующих групп А и В. Отношение констант скоростей $k_A/k_B = 100$ (1), 10 (2) и 1 (3); $c_A/c_B = 1,5$

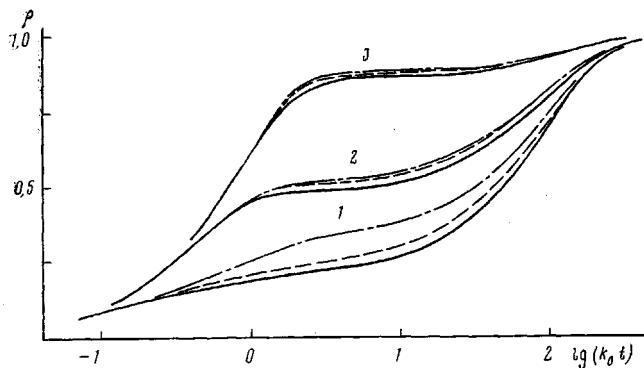


Рис. 2. Кинетические кривые для модели I: $n^*=1$ (1), 3 (2) и 6 (3). Сплошные линии – линейная цепь из 100 элементов, штриховые – плоская гексагональная решетка размером 10×10 и штрих-пунктирные – кубическая решетка $5 \times 5 \times 5$. $k_0/k_1 = 1000$

запределивания и величины n^* . При увеличении размерности системы при фиксированном числе ближайших соседей уровень запределивания несколько растет, однако этот эффект для больших n^* мал.

На рис. 3 приведены кинетические кривые, рассчитанные для двумерной квадратной решетки, в случае, когда изменение скорости реакции в данном элементе описывается уравнением (1), т. е. контролируется какой-либо формой сегментальной подвижности (модель II). При этом весь температурный интервал можно условно разделить на область высоких температур, когда система всегда находится при температурах выше характеристической T_c^i ($T > T_o$ и T_k), и область низких температур, когда система в ходе реакции переходит через T_c^i ($T_o < T < T_k$). При $T_o < T < T_k$ на кинетических кривых наблюдается ярко выраженная переходная область с малым наклоном, что соответствует «запределиванию» реакции. Уровни запределивания для моделей с различной зависимостью T_c^i от степени завершенности реакции (формулы (2) и (3)) оказываются несколько различными. Для зависимости, описываемой соотношением (3), наклон переходной области выше, а перегибы на кинетической кривой менее выражены, чем для случая, описываемого выражением (2) при одинаковых значениях T_o и T_k . В области низких температур уровень запределивания (высота переходной области) примерно линейно зависит от температуры. Ширина переходной области сужается с ростом температуры, и в конце концов в области высоких температур кинетическая кривая вырождается в кривую с перегибом. Значение ρ в точке перегиба в этой области слабо зависит от температуры. При очень высоких температурах кинетика такой реакции соответствует кинетике реакции с одной кинети-

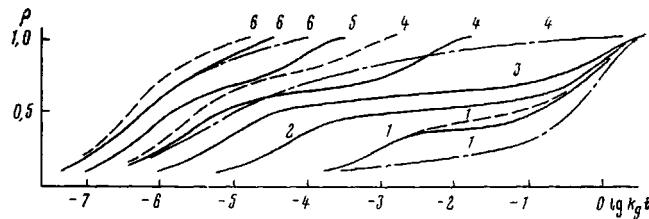


Рис. 3. Кинетические кривые для модели II. Квадратная решетка 10×10 ; $C_1=20$; $C_2=52$, $T_0=373\text{K}$; $T_{\infty}=473\text{K}$. Температура 398 (1), 423 (2), 448 (3), 473 (4), 498 (5) и 523K (6). Сплошные линии: T_c^i определяется формулой (2), $c=c_l$; штриховые – (3), $c=c_l$; штрих-пунктирные – (2), $c=c_v$

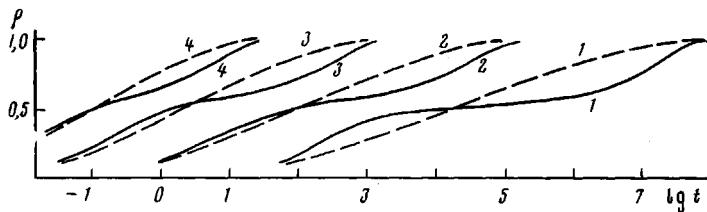


Рис. 4. Кинетические кривые для модели III. Температура 323 (1), 373 (2), 423 (3) и 473K (4). Сплошные линии – $c=c_l$, штриховые – $c=c_v$. $A_0=-9$; $\Delta A=-3$; $U_0=83,6$ кДж; $\Delta U=41,8$ кДж

ческой константой. На том же рисунке приведены кинетические кривые для случая, когда T_c^i в данном месте определяется не локальным окружением, а средней степенью завершенности реакции по всему образцу (кинетические кривые более плавные и не содержат резких перегибов и плато). Различия в кинетике для систем, в которых скорость реакции контролируется локальной степенью завершенности реакции и средней по всей системе, уменьшаются с ростом температуры.

На рис. 4 приведены полученные в численном эксперименте кинетические кривые для модели III. Зависимость кинетического поведения модели III от температуры по своему характеру не отличается от поведения модели II. Следует отметить, что если в ходе реакции энергия активации не меняется ($\Delta U=0$), то кинетические кривые для различных температур могут быть получены путем сдвига одной кривой вдоль оси $\lg t$. Уровень запределивания для модели III слабо зависит от температуры. Из сравнения кинетических кривых, приведенных на рис. 1, 3 и 4, следует, что при некоторой фиксированной температуре кинетика замедляющейся кооперативной реакции может быть описана в рамках некооперативной модели с двумя типами реагирующих групп. Однако уровень запределивания в такой некооперативной модели определяется только отношением концентраций типов реагирующих групп и не должен зависеть от температуры, что не имеет места для модели II. Дискриминация некооперативных и различных кооперативных моделей может быть проведена по изменению кинетических кривых с температурой. Предложенные кооперативные модели были использованы для описания кинетики реакции имидизации в твердой фазе. На рис. 5 представлены кинетические кривые имидизации ПАК-ДФО, взятые из работы [7]. Для этого полимера термомеханическим методом определена зависимость макроскопической температуры стеклования от степени имидизации. Стрелками на рисунке отмечены степени имидизации, при которых система переходит через температуру стеклования. Чтобы описать эти кинетические кривые с помощью модели II необходимо взять значение C_1 примерно вдвое меньше обычного и предположить, что локальная температура стеклования в модели II всегда меньше макроскопической температуры стеклования, измеренной на опыте термомеханическим методом. Следовательно, приходится предположить, что скорость реакции контролируется мелкомасштабными движениями. На рис. 6 изображены кинетические кривые имидизации ПАК-ПМ

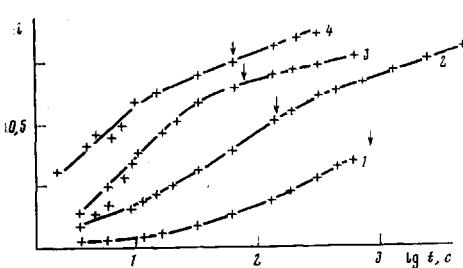


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика имидизации ПАК-ДФО из работы [7]. Температура 423 (1), 433 (2), 453 (3) и 473К (4)

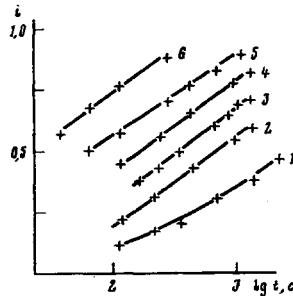


Рис. 6

Рис. 6. Кинетика имидизации ПАК-ПМ из работы [9]. Образец предварительно прогревали при 433К в течение 300 с. Температура 435 (1), 460 (2), 473 (3), 485 (4), 503 (5) и 523К (6). Степень имидизации определяли по полосе $1,38 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$

из работы [11]. Кинетические кривые для различных температур могут быть совмещены путем сдвига вдоль оси $\lg t$, что свидетельствует о применимости их для описания кинетики имидизации в этом случае моделей III. Более подробное сопоставление и определение параметров моделей требует измерений кинетики в более широком интервале времен и температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции, М.: Химия, 1977.
2. Бурштейн А. И. Успехи химии, 1978, т. 47, № 2, с. 212.
3. Эммануэль Н. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2624.
4. Goldstein B. N., Goryunov A. N., Gotlib Yu. Ya., Elyashevich A. M., Zubova T. P., Koltzov A. I., Nemirovskii V. D., Skorokhodov J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 1, p. 769.
5. Литманович А. Д. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 111.
6. Litmanovich A. D. Europ. Polym. J., 1980, v. 16, № 3, p. 269.
7. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2006.
8. Милевская И. С., Лукашева Н. В., Ельяшевич А. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 6, с. 1302.
9. Готлиб Ю. Я., Добродумов А. В., Ельяшевич А. М., Светлов Ю. Е. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 3, с. 801.
10. Добродумов А. В., Ельяшевич А. М. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 6, с. 1891.
11. Лайус Л. А., Бессонов М. И., Каллистова Е. В., Адррова Н. А., Флоринский Ф. С. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 10, с. 2185.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12.XI.1980

COMPUTER SIMULATION OF RETARDED COOPERATIVE REACTIONS

Dobrodumov A. V., Gotlib Yu. Ya.

Summary

The retarded cooperative chemical reaction in solid polymer has been simulated by Monte Carlo method. As models of polymer system the two-dimensional hexagonal and square and three-dimensional cubic lattices as well as the linear polymer chain were studied. Three models of the dependence of the reaction rate constant on the temperature and degree of conversion in local volume surrounding the chosen element and on the average degree of conversion for the total system were proposed and studied. The kinetic curves for various models of cooperativity were built and their temperature dependence was studied. For one model the conditions of kinetic stop of the reaction were found. The found regularities were used for analysis of experimentally observed features of the cyclization of polyamic acids in solid phase.