

ма ММР унимодальна, в то время как ММР продуктов, полученных в ампулах 2 и 3, бимодальны. Форма ММР последних образцов аналогична форме ММР продуктов, описанных в работах [1, 2].

Отмеченные различия в форме ММР продуктов полимеризации указывают на то, что в области гель-эффекта полимеризация АМА происходит с заметной скоростью даже при комнатной температуре. Это обстоятельство находит подтверждение в работе [8], где делались успешные попытки «заморозить» радикалы. В свете указанного изменения формы ММР в области гель-эффекта становится более убедительным высказанное в виде предположения объяснение формы ММР [9], обусловленное раздельным протеканием реакций бирадикального обрыва макрорадикалов и передачей цепи на мономер.

Обнаруженный нами эффект — влияние на форму ММР ПАМА способа остановки полимеризации носит принципиальный характер: его необходимо учитывать как при построении теории гель-эффекта, так и при рутинной работе с полимеризующимися алкилметакрилатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Balke S. T., Hamilec A. T. J. Appl. Polymer Sci.*, 1975, v. 17, № 3, p. 905.
2. *Smith W. B., May J. A., Kim C. W. J. Polymer Sci. A-2*, 1966, v. 4, № 3, p. 365.
3. *Cardenas J. N., O'Driscoll K. F. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1977, v. 15, p. 2077.
4. *Самарин А. Ф., Дьячков А. И., Штаркман В. П. Высокомолек. соед. Б*, 1983, т. 23, № 7, с. 480.
5. *Казанская В. Ф., Беляев В. М., Смирнова С. В., Иванова Э. И. Высокомолек. соед. Б*, 1971, т. 13, № 6, с. 448.
6. *Boots H. M. J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, 1982, v. 20, № 9, p. 1695.
7. *Soh S. K., Sundberg D. C. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1982, v. 20, № 5, p. 1299.
8. *Ефимов А. Л., Дьячков А. И., Кучаков С. И., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. Б*, 1982, т. 24, № 2, с. 83.
9. *Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Будтов В. П. Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, № 1, с. 43.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
18.VI.1984

УДК 541.64:539.199

МОДЕЛИРОВАНИЕ НА ЭВМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ПОДВИЖНОСТИ МАЛОЙ МОЛЕКУЛЫ-ЗОНДА, ВНЕДРЕННОГО В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

*Балабаев Н. К., Неелов И. М., Даринский А. А.,
Готлиб Ю. Я.*

В настоящее время получили распространение методы исследования молекулярного движения, использующие «меченные» полимеры и низкомолекулярные зонды, внедренные в полимерную матрицу (ЭПР, поляризованная люминесценция). В методе спинового зонда в ЭПР из анализа параметров подвижности стабильного нитроксильного радикала делаются выводы о локальной подвижности самой матрицы. Однако подвижность радикала определяется не только свойствами среды, но и параметрами зонда — его геометрическими размерами, формой, ММ и т. п. В ряде работ [1, 2] исследовано влияние размеров и массы радикала-зонда на характеристики его поступательной и вращательной подвижности в полимерной матрице. Оказалось, что определяющим фактором является объем зонда, в то время как вариация массы (при постоянном объеме зонда) практически не влияет на его подвижность.

В данной работе методом молекулярной динамики изучено влияние размеров и массы простейшего модельного зонда на его поступательную и вращательную подвижность в полимере. Поведение зондов в полимерной матрице сопоставлено с их поведением в модельной низкомолекулярной жидкости той же плотности и температуры.

Модель и метод расчета. Полимерная матрица моделируется длинной свернутой полимерной цепью, заполняющей весь объем ячейки. Модельная цепь содержит $n_0=226$ частиц массы m_0 , соединенных n_0-1 жесткими связями длины l_0 . Зонд состоит из двух частиц массы m , соединенных жесткой связью длины l . Взаимодействие всех частиц цепи (кроме ближайших по цепи соседей) между собой и с частицами зонда описывается «обрезанным» потенциалом Леннарда – Джонса $U(r)=4\epsilon_0[(\sigma/r)^{12}-(\sigma/r)^6]+\epsilon_0$ при $r \leq r_0$ и $U(r)=0$ при $r > r_0$, содержащим только энергию отталкивания, ϵ_0 – глубина потенциальной ямы для обычного потенциала

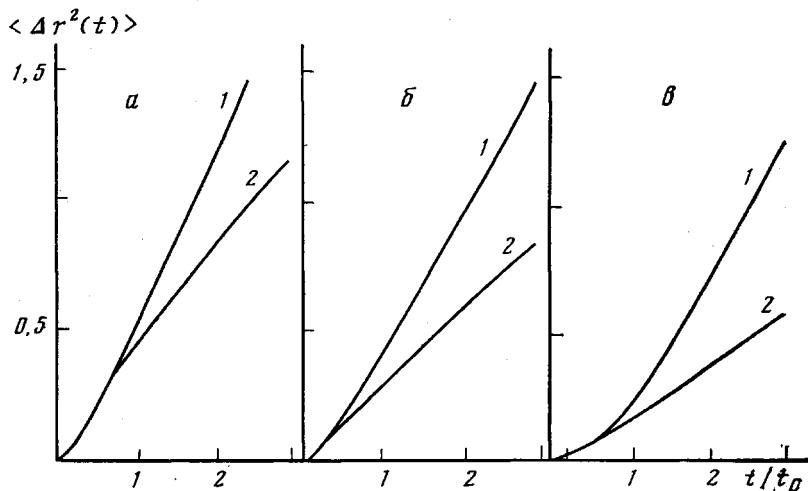


Рис. 1. Зависимости $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ для центра инерции зонда в жидкости (1) и в полимере (2): а – зонд I, б – зонд II, в – зонд III

Леннарда – Джонса; σ – расстояние, на котором этот потенциал обращается в нуль; $r_0=\sigma^{2/5}$. Все параметры задачи выражены в приведенных единицах; размеры – в единицах σ , массы – в m_0 , энергии – в ϵ_0 , температуры – в $T_0=\epsilon_0/k$, а времена – в $t_0=\sigma\sqrt{m/\epsilon_0}$. Длина связи в цепи выбрана равной «диаметру» частиц d_0 (d_0 считается равным r_0). Модельная низкомолекулярная жидкость состоит из $n_0=226$ таких же, как в полимере, но не связанных в цепь частиц и зонда. На систему наложены периодические граничные условия. Отношение суммарного объема всех частиц к полному объему ячейки равно 0,52 (0,71 от плотнейшей упаковки). Жидкость и полимер сопоставлены при одинаковом свободном объеме, чтобы выделить в чистом виде полимерный эффект. Заметим, что для подобного сопоставления в реальном эксперименте нужно было бы изучить жидкость при очень больших давлениях. Рассмотрены три вида зондов: I равен по своим размерам мономерному звену цепи ($l=1$, $m=1$), II с удвоенной длиной связи ($l=2$, $m=1$) и более массивный зонд III ($l=2$, $m=8$). Использованный алгоритм численного интегрирования уравнений движения изложен в работе [3]. Полное время расчета для каждой системы t_{\max} составляло $(6-9) \cdot 10^4$ шагов численного интегрирования $\Delta t=0,004$. Во всех проведенных численных экспериментах температура составляла 2,0.

Поступательная подвижность зонда характеризовалась средним квадратом смещения его центра масс за время t : $\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle (r(s+t)-r(s))^2 \rangle_s$,

где $\langle \dots \rangle_s$ означает усреднение по всем s ($0 \leq s \leq t_{\max} - t$). Вращательная подвижность зонда и звеньев цепи характеризовалась функциями $P_1(t) = \langle \cos \theta_s(t) \rangle_s$ и $P_2(t) = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta_s(t) - \frac{1}{3} \rangle_s$, где $\theta_s(t)$ — угол поворота зонда за время t (от s до $s+t$).

Поступательная подвижность. Для зондов I и II (рис. 1, а, б) в жидкости и в полимерной матрице вначале проявляется короткий инерционный участок в зависимости $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, на котором $\langle \Delta r^2(t) \rangle = at^2$. В жидкости после этого зависимость сразу становится линейной. В полимере после участка, наклон которого близок к наклону $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ в жидкости, происходит постепенное уменьшение наклона $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, а затем выход на линейную зависимость, но с существенно другим, чем в жидкости, наклоном. Изменение массы зонда в жидкости в 8 раз (зонд III, рис. 1, в) приводит к расширению инерционного участка на зависимости $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, который теперь простирается до смещений $\langle \Delta r^2(t) \rangle = 0,5 - 1$ (для зондов I и II эта величина на ~ 1 порядок меньше). Коэффициент a , характеризующий кривизну этого участка, для зонда III в 7–8 раз меньше, чем для более легких

Значения коэффициентов \tilde{D} и времен τ_1, τ_2 для зондов I–III
в жидкости и полимере *

Зонд	\tilde{D}	τ_1	τ_2	τ_1/τ_2
I	12,0 (5,8)	1,4 (1,8)	0,5 (0,7)	2,9 (2,7)
II	8,6 (4,3)	4,8 (10,8)	1,6 (3,8)	3,0 (2,8)
III	9,5 (3,1)	4,8 (10,8)	1,6 (3,8)	3,0 (2,8)

* В скобках — значения параметров в полимере.

зондов, т. е. он примерно обратно пропорционален массе зонда в соответствии с теорией. Однако после выхода на диффузионный режим ($\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t$) наклоны $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ для зондов II и III оказываются близкими. В полимере длина инерционного участка для зонда III существенно меньше, чем в жидкости, а значение коэффициента a близко к значению a для зонда III в жидкости.

Для количественной характеристики наклона линейной части зависимости $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ можно ввести коэффициент поступательной диффузии $\tilde{D} = [\langle \Delta r^2(t_2) \rangle - \langle \Delta r^2(t_1) \rangle] / [6(t_2 - t_1)]$, где t_1 в наших численных экспериментах составляет 1,6, а $t_2 = 3,2$, что отвечает второй половине зависимостей $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ рис. 1. Достигаемые за время t_2 значения $\sqrt{\langle \Delta r^2(t) \rangle}$ не превышают $(1-1,4)d$, где $d = d_0$ — диаметр частиц зонда. Поэтому определенные нами коэффициенты локальной диффузии \tilde{D} могут отличаться от макроскопических значений D [4]. Полученные в численных экспериментах значения \tilde{D} представлены в таблице. Значения \tilde{D} для зондов I и II, отличающихся размерами, уменьшаются примерно одинаково (в 2 раза) при переходе от жидкости к полимерной матрице. Для более тяжелого зонда III тормозящий эффект полимерной среды (по сравнению с жидкостью) оказывается еще большим. Пока не ясно, сохранится ли это различие и для коэффициентов D , вычисленных по наклону $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ при больших t .

Вращательная подвижность. Временные зависимости $\ln P_1(t)$ и $\ln P_2(t)$ для зондов I и II в жидкости (рис. 2, а, б) близки к линейным, за исключением начального инерционного участка. В полимере (как и для поступательной подвижности) после участка, наклон которого близок к наклону $\ln P_{1,2}(t)$ в жидкости, происходит постепенное уменьшение наклона $\ln P_{1,2}(t)$, а затем выход на линейную зависимость от t , но с меньшим, чем в жидкости, наклоном. Влияние массы зонда m на вид кривых $\ln P_{1,2}(t)$, характеризующих его вращательную подвижность, в жидкости и в полимерной матрице (рис. 2, в) сходно с влиянием m на вид зависимостей

$\langle \Delta r^2(t) \rangle$ для поступательной подвижности. Для количественной характеристики вращательной подвижности зонда можно использовать характеристические времена τ_1 и τ_2 , определяемые из наклона линейной части $\ln P_1(t)$ и $\ln P_2(t)$: $\tau_{1,2} = [-d/dt(\ln P_{1,2}(t))]^{-1}$. Вращение зондов I и II (таблица), различающихся по размерам, тормозится полимерной матрицей по сравнению с жидкостью в разной степени: для зонда I — в ~1,3 раза, а для зонда II — в 2–3 раза. Эти различия связаны скорее всего с тем, что для поворота зонда II, более длинного, чем зонд I, на тот же угол требуется смещение участков полимерной цепи большего размера. В то же время времена $\tau_{1,2}$ для зондов II и III равны между собой в полимере

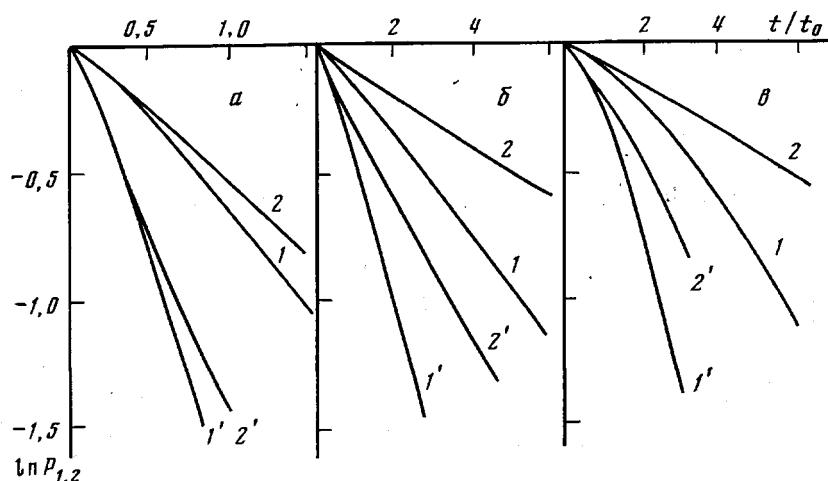


Рис. 2. Зависимости $\ln P_1(t)$ (1, 2) и $\ln P_2(t)$ (1', 2') для зонда в жидкости (1, 1') и в полимере (2, 2') соответственно: а — зонд I, б — зонд II, г — зонд III

и в жидкости, что свидетельствует о нечувствительности вращательной подвижности зонда к его массе уже на временах порядка $\tau_{1,2}$. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными для спиновых зондов методом ЭПР [1]. Отношение времен $\tau_1/\tau_2 \approx 3$ отвечает отношению, характерному для изотропной вращательной диффузии жесткой частицы в сплошной вязкой среде [5].

При исследовании полимеров методом спинового зонда вводится [1, 2] безразмерная величина $n = v_p^{-1}/v_b^{-1}$ (v_p и v_b — характеристические частоты поступательного и вращательного движений зонда), дающая информацию о том, сколько раз зонд поворачивается за время смещения на расстояние порядка своих размеров. Для больших зондов экспериментально определяемые значения n обычно близки к единице, в то время как для малых это отношение составляет десятки и сотни (см., например, [2]). В наших численных экспериментах значения n были близки к единице, и таким образом, по отношению к рассмотренной модели полимерной цепи использованные зонды являются большими. Действительно, их размеры близки к размерам кинетического сегмента, который для изученной модели полимерной цепи состоит из 1–2 звеньев.

Таким образом, из приведенных результатов следует, что подвижность зондов в полимерной матрице более заторможена, чем в низкомолекулярной жидкости с тем же свободным объемом (степенью заполнения). В исследованном интервале времен для зондов, размеры которых сравнимы с размерами элемента цепи, поступательная подвижность зонда большей массы сильнее изменяется при замене жидкости полимерной средой, чем

для зондов меньшей массы. С другой стороны, увеличение длины зонда сильнее влияет на степень торможения вращательной подвижности в полимере (по сравнению с жидкостью). Поступательная и вращательная подвижность сегмента полимерной цепи на временах $t \approx v_n^{-1} \approx v_b^{-1}$ оказывается близкой к вращательной подвижности зонда I, равного по своим размерам кинетическому элементу цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барашкова И. И., Коварский А. Л., Вассерман А. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 91.
2. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Коварский А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 434.
3. Балабаев Н. К., Грибцов А. Г., Шноль Э. Э. Численные эксперименты по моделированию движения молекул. Движение изолированной полимерной цепочки. М.: ИПМ АН СССР, 1972, ч. III.
4. Грибцов А. Г. Некоторые аспекты молекулярной динамики полимеров. Пущино: НЦБИ АН СССР, 1981.
5. Дебай П. Полярные молекулы. М.-Л.: ГОНТИ, 1931, с. 111.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.VI.1984

УДК 541(64+183.12+49)

ДЕГИДРАТАЦИЯ И ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ

Болячевская К. И., Литманович А. А., Паписов И. М.,
Литманович А. Д., Черкезян В. О.

Внутри- и межмолекулярные реакции в поликомплексах (ПК) локализованы соответственно в петлях (дефектах) и в двутяжных участках [1]. Поэтому можно предположить, что скорость и глубина протекания таких реакций будут значительно зависеть от структуры ПК, определяемой соотношением и взаимным расположением этих участков. На структуру ПК, по-видимому, могут влиять условия его формирования.

Нами проведено сравнительное изучение термодегидратации полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот и их поликомплексов с поливинилпирролидоном (ПВП), полученных разными способами — смешением растворов полимеров и матричной полимеризацией.

ПАК и ПМАК получали радикальной полимеризацией в бензоле при 60°, инициатор — ДАК (0,1% от массы мономера). Молекулярную массу ПАК ($2 \cdot 10^6$) и ПМАК ($3 \cdot 10^5$) определяли вискосимметрически соответственно в 2 н. NaOH при 25° и в 0,002 н. HCl при 30° [2], ПВП молекулярной массы $3,6 \cdot 10^5$ («Даиши», Япония) использовали без дополнительной обработки.

Поликомплексы ПАК — ПВП получали четырьмя способами: 1) смешением водных растворов полимеров с концентрацией 0,2 осн. моль/л (ПК-С); 2) матричной полимеризацией мономера (акриловой кислоты) в водном растворе ПВП при 60°, концентрации мономера 0,2 моль/л, ПВП — 0,2 осн. моль/л, инициатор — $K_2S_2O_8$, 1% от массы мономера (ПК-М); 3) разрушением ПК-М путем его растворения в NaOH (рН образующегося раствора 11) с последующим осаждением ПК при добавлении HCl