

УДК 541(64+515):542.952

ВОЗМОЖНЫЕ РЕЖИМЫ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В РАДИКАЛЬНОЙ РАЗВЕТВЛЕННОЙ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Лубашевский И. А., Обухов С. П.

Рассмотрено гелеобразование в процессе разветвленной радикальной постполимеризации смеси би- и тетрафункциональных мономеров. В зависимости от соотношения концентраций би- и тетрафункциональных мономеров и инициатора гель образуется либо при соприкосновении растущих клубков линейных макромолекул, либо при значительном взаимном перекрывании растущих макромолекул. Поэтому существует два различных режима образования геля, характеризующихся двумя разными видами ММР вблизи гель-точки.

В недавно опубликованных работах [1–3] при моделировании гелеобразования в ходе разветвленной постполимеризации методом Монте-Карло исследовали упрощенную схему этого явления. Би- и тетрафункциональные мономеры размещали случайным образом в узлах правильной решетки. В начальный момент времени в системе генерируются активные центры. В дальнейшем каждый из них образует химическую связь с соседними би- или тетрафункциональными мономерами, при этом происходит перемещение активного центра в пространстве по механизму случайного блуждания. Таким образом, каждый активный центр дает начало росту линейной полимерной цепочки.

При этом возможно также образование связи между активными центрами одной цепочки и не полностью прореагировавшим тетрафункциональным мономером другой, приводящее к сшиванию отдельных полимерных клубков между собой и, в конечном счете, к образованию геля.

Исследованию поведения такой системы численными методами посвящен ряд работ [1–10], в которых изучался вид ММР макромолекул вблизи точки гелеобразования. В частности определяли зависимость средней степени полимеризации от близости к гель-точке. Эту зависимость искали в виде

$$N_{\omega} \approx A^{-\Delta p^{-\gamma}} \quad (1)$$

Здесь Δp – степень близости конверсии к критической, γ – критический индекс, A^{-} – численный множитель.

Такую же зависимость рассчитывали для средней степени полимеризации золь-фракции за гель-точкой, в этом случае она характеризовалась амплитудой A^+ и тем же индексом γ . Оказалось, что γ примерно равно значению, предсказанному теорией перколоции [11]. Однако отношение амплитуд оказалось равным $A^-/A^+=2$ в отличие от предсказанного теорией перколоции значения $A^-/A^+=10$. Полученные результаты отличаются также и от предсказаний теории Флори – Штокмайера [12] и теории необратимой постполимеризации [18]: $\gamma=1$ и $A^-/A^+=1$.

В настоящей работе показано, что в описанной выше системе в зависимости от соотношения ее параметров возможны оба типа ММР – перколоционный, и типа Флори – Штокмайера. Таким образом, снимается вопрос о возможном новом виде критического поведения вблизи гель-точки, поднятый в работах [9, 10] на основе приведенных результатов. Эти результаты объясняются промежуточными значениями параметров, при которых проводили моделирование, и недостаточно большим объемом моделируемой системы.

Рассмотрим более детально используемую модель. Предполагается, что до возникновения полимеризации имеется атермический раствор би- и тетрафункциональных мономеров с соответствующими мольными долями c_B и c_T , причем

$$c_B + c_T + c_s = 1,$$

где c_s — мольная доля растворителя. В начальный момент времени под влиянием внешнего воздействия определенная доля мономеров Δ_i инициируется, т. е. возникают случайно распределенные свободные радикалы с относительной концентрацией $\Delta_i(c_B + c_T)$. За характерное время τ_0 между свободным радикалом и находящимся вблизи него мономером происходит реакция полимеризации, если мономер имеет ненасыщенные связи, причем возникающая химическая связь между мономерами в дальнейшем уже не разрушается. Предполагается, что свободные мономеры и молекулы растворителя имеют некоторую подвижность, характеризуемую коэффициентом диффузии D . С течением времени происходит рост макромолекул, и при некоторой глубине превращения они начинают перекрываться. В этом случае возникает возможность либо рекомбинации свободных радикалов, либо возникновения связи между свободным радикалом одной полимерной цепочки и не полностью прореагировавшим тетрафункциональным мономером другой. Последний процесс и приводит к сшиванию отдельных макромолекул и образованию геля.

Влияние исключенного объема растущей полимерной цепочки проявляется лишь при чрезвычайно больших длинах макромолекул [14]. Это позволяет при не слишком малых значениях концентрации свободных радикалов считать растущие клубки гауссовыми. Кроме того, влияние исключенного объема может проявиться и в эффектах ограничения роста макромолекул, когда вблизи свободного радикала нет мономеров с ненасыщенными связями, а подвижность мономеров и молекул растворителя достаточно мала. Однако эти эффекты при $c_s \ll 1$ могут проявиться только лишь при существенном перекрытии растущих полимерных цепочек [6], и тем самым блокирование активных центров мономерными звеньями не должно значительно влиять на свойства возникающих макроструктур на ранних стадиях образования геля.

Перейдем к построению фазовой диаграммы данной гелеобразующей системы. Будем полагать, что первоначальная доля свободных радикалов $\Delta_i \ll 1$, так как в обратном случае практически не могут возникнуть полимерные цепочки с большим числом звеньев.

Рассмотрим вначале предел либо низкой относительной концентрации растворителя $c_s \ll 1$, либо низкой концентрации мономеров $c = c_B + c_T \ll 1$. Если $c_s \ll 1$, характерное время роста полимерной цепочки τ совпадает с величиной τ_0 , а при $c \ll 1$ рост макромолекул возможен лишь в меру подвижности мономеров и атомов растворителя. Последнее приводит только к перенормировке характерного времени роста макромолекулы τ . Действительно, за время $\tau_0 + a^2/D$ растущая цепочка с вероятностью, равной $c^*(t)$, увеличивается на один мономер, и тем самым

$$\tau = \tau_0 \left(1 + \frac{a^2}{D\tau_0} \right) / c^*(t) \quad (2)$$

Здесь a — характерный размер мономера (для простоты размеры мономеров и атомов растворителя считаем близкими) и $c^*(t)$ — относительная концентрация свободных мономеров в данный момент времени t .

В силу малости Δ_i при образовании геля характерная длина полимерных цепочек (в единицах числа мономеров) $N \gg 1$, вследствие чего дисперсия длин цепочек незначительна, и рекомбинацией свободных радикалов можно пренебречь. В справедливости последнего утверждения можно убедиться следующим образом. Во-первых, рекомбинация свободных радикалов становится возможной лишь в случае, когда растущие клубки начинают перекрываться. Этому условию отвечает характерный размер клубка

R_c (для идеального клубка $R^2 \sim N$), удовлетворяющий условию $c\Delta_i \frac{R_c^3}{a^3} \sim 1$,

т. е.

$$R_c \sim a(c\Delta_i)^{-\frac{1}{3}}. \quad (3)$$

Во-вторых, вероятность рекомбинации свободных радикалов двух пересекающихся клубков при увеличении длины цепочки на единицу меньше или порядка величины $a^3\rho_i$, где плотность свободного радикала в клубке $\rho_i \sim R^{-3} \sim a^{-3}N^{-\frac{3}{2}}$. Таким образом, вероятность рекомбинации при бесконеч-

ном увеличении размера клубка порядка $\int_{N_c}^{\infty} a^3 \rho_i dN \sim N_c^{-\frac{1}{2}} \ll 1$. Следова-

тельно, рекомбинация свободных радикалов фактически может возникнуть лишь при значительном перекрытии растущих клубков. В этом пределе вероятность рекомбинации при увеличении длины клубка на единицу порядка $a^3(c\Delta_i)/a^3 = c\Delta_i$, и характерная длина макромолекулы N_r , когда практически все свободные радикалы рекомбинировали, составляет $N_r \sim \sim 1/c\Delta_i$. Максимально возможная длина цепочки N_l , получаемая из предположения, что все имеющиеся мономеры объединены в линейные макромолекулы, определяется соотношением

$$N_l \sim 1/\Delta_i \quad (4)$$

Поэтому при $c \ll 1$ величина $N_l \ll N_r$, и рекомбинация свободных радикалов фактически не возникает. В случае $c \sim 1$ рекомбинация может оказать какое-то влияние лишь при таких размерах макромолекул, когда практически отсутствуют свободные мономеры и используемые допущения перестают быть корректными.

Итак, зависимость характерной длины растущих линейных макромолекул от времени задается уравнением

$$dN/dt = 1/\tau \quad (5)$$

причем в случае $c \ll 1$ уравнение (5) должно быть дополнено уравнением для относительной концентрации свободных мономеров $c^*(t)$

$$dc^*/dt = -(c\Delta_i) 1/\tau \quad (6)$$

В пределе низкой относительной концентрации растворителя ($c_s \ll 1$) из соотношения (5) в интервале $t \leq \tau_0/\Delta_i$ находим

$$N = t/\tau_0, \quad (7)$$

а в пределе низкой концентрации мономеров ($c \ll 1$) из соотношений (2), (5), (6) и $c^*_{t=0} = c$ имеем

$$N = \frac{1}{\Delta_i} \left\{ 1 - \exp \left[-c\Delta_i \left(\tau_0 + \frac{a^2}{D} \right)^{-\frac{1}{2}} t \right] \right\} \quad (8)$$

Полученные выражения (7) и (8) позволяют определить временной момент возникновения геля t_g , если известно, при какой характерной длине макромолекул N_g возникает гель.

Разумным приближением для описания взаимного проникновения растущих макромолекул может служить модель растущих взаимопроникающих шаров радиуса $R \sim aN^{\frac{1}{2}}$, причем величина N ограничена сверху: $N < N_l$. Для возникновения геля необходимо по крайней мере, чтобы шары стали перекрываться, т. е.

$$N_c < N_g < N_l \quad (9)$$

Для возможности выполнения условия (9) должно иметь место неравенство $N_c < N_l$ и в силу выражения (3)

$$\Delta_i < c^2 \quad (10)$$

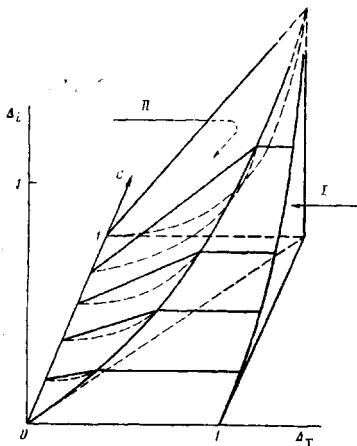


Рис. 1

Рис. 1. Фазовая диаграмма гелеобразующей системы в координатах c , Δ_t , Δ_i ($c_s \ll 1$ или $c \ll 1$)

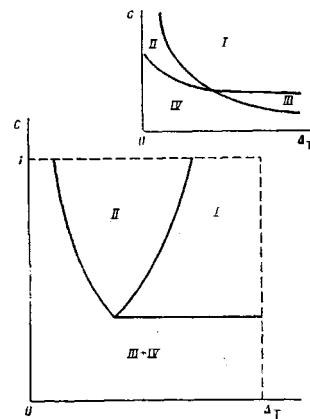


Рис. 2

Рис. 2. Фазовая диаграмма гелеобразующей системы в координатах c , Δ_t при фиксированном значении Δ_i ($c_s \ll 1$ или $c \ll 1$). На вставке для сравнения приведена экспериментальная фазовая диаграмма, полученная в работе [13]. Показаны области непрозрачного (I) и прозрачного геля (II), а также непрозрачного (III) и прозрачного золя (IV)

Тем самым в области $\Delta_i > c^2$ образование геля невозможно, так как клубки не перекрываются (рис. 1).

Определим величину необходимого объема перекрытия шаров U , чтобы возникла связь между растущими макромолекулами. Число взаимных пересечений для клубков радиуса R имеет порядок $U\rho^2a^3$, где плотность мономеров $\rho \sim N/R^3$. Связь возникает, если хотя бы в одном из этих пересечений имеется звено тетрафункционального мономера, т. е. $U\rho^2\Delta_t a^3 \sim 1$, следовательно, $U\Delta_t/Na^3 \sim 1$ или $U \sim Na^3/\Delta_t$. Доля полностью прореагировавших тетрафункциональных звеньев в макромолекулярной цепочке при ее росте составляет примерно $N\Delta_t a^3/N\Delta_t \sim N^{-1/2} \ll 1$, поэтому в данных рассуждениях все тетрафункциональные звенья, принадлежащие цепочке, считаем неполностью насыщенными.

Если при соприкосновении растущих шаров радиус $R \sim aN^{1/2}$ достигает такой величины, что $U/R^3 \ll 1$, то связь между макромолекулами возникает фактически при их соприкосновении, и в силу выражения (3) при $\Delta_i \ll \Delta_t^3/c$

$$N_g \sim N_c \sim (c\Delta_i)^{-1/2} \quad (11)$$

Подобный режим образования геля должен быть близок к классической задаче теории переколяции — образованию кластеров из случайно расположенных перекрывающихся сфер [15]. Следовательно, критический индекс величины среднего числа мономеров конечного кластера $\gamma \approx 1.8$. На фазовой диаграмме (рис. 1) данный режим образования геля представлен областью I.

Когда $\Delta_i \gg \Delta_t^3/c$ (однако по-прежнему $\Delta_i < c^2$, что возможно только при $\Delta_t < c$), образование разветвленной макроструктуры возможно лишь при значительном перекрытии растущих клубков. Такой режим образования геля должен достаточно хорошо описываться в приближении среднего поля. В этом случае бесконечный кластер возникает, если растущая полимерная цепочка связана хотя бы с одной из многих цепочек, находящихся в радиусе взаимодействия R . Тогда справедливо приближение теории среднего поля Флори — Штокмайера, и критический индекс $\gamma = 1$. Число пересечений выделенной макромолекулы с тетрафункциональными звеньями соседних макромолекул составляет величину порядка $N\Delta_t a^3 \rho c \Delta_i R^3 \sim N^2 \Delta_t c \Delta_i$ и

$$N_g \sim (c\Delta_i \Delta_t)^{-1}, \quad (12)$$

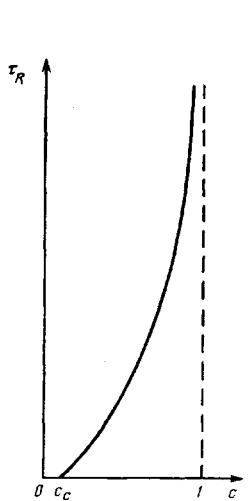


Рис. 3

Рис. 3. Качественная зависимость времени жизни свободного радикала τ_R от относительной концентрации мономеров c в случае их малой подвижности

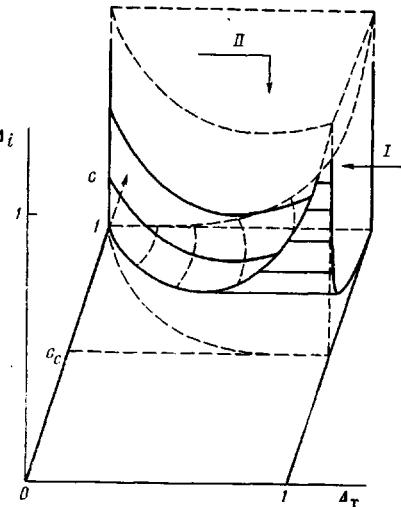


Рис. 4

Рис. 4. Фазовая диаграмма гелеобразования при $c \sim c_s \sim 1$ и $D \ll a^2/\tau_0$

причем в силу соотношений (4), (9) и (12) возникновение геля в рассматриваемом пределе возможно при выполнении неравенства

$$\Delta_t < c\Delta_t \quad (13)$$

На фазовой диаграмме (рис. 1) такому процессу гелеобразования отвечает область II.

Значение критического индекса γ , полученное в работах [3, 9, 10], составляет соответственно $1,74 \pm 0,06$; $2,1 \pm 0,1$ и $1,68 \pm 0,1$ и достаточно близко к значению γ в переколяционной модели перекрывающихся сфер. Помимо этого в работе [9] получена слабая зависимость от Δ_t доли прореагировавших мономеров при образовании геля $v_c \sim (\Delta_t)^{-0,28}$, что по своему характеру соответствует промежуточной стадии между режимами I и II.

Для сравнения с экспериментальными данными работы [13] на рис. 2 представлена фазовая диаграмма указанной системы в координатах c , Δ_t при фиксированном значении Δ_t , получаемая из основной фазовой диаграммы (рис. 1); на вставке приведена фазовая диаграмма в системе акриламид и метилен-бис-акриламид, полученная в работе [13]. Область I соответствует возникновению макроструктуры фактически при соприкосновении растущих макромолекул. В этом случае пространственное распределение мономеров является существенно неоднородным, и такой гель должен быть оптически непрозрачным. В области II гелеобразование происходит при значительном перекрытии растущих цепочек, что в принципе соответствует однородному пространственному распределению мономеров, и в этой области гель должен быть оптически прозрачным. Обратим внимание на качественное совпадение топологии двух фазовых диаграмм.

Рассмотрим теперь область промежуточных значений относительных концентраций мономеров и растворителя $c \sim c_s \sim 1$ при их достаточно малой подвижности: $D \ll a^2/\tau_0$. Если величина D не мала ($D \geq a^2/\tau_0$), то поведение системы в данной области параметров значительно не отличается от рассматриваемой выше ситуации. В таком случае рост полимерных цепочек может быть существенно ограничен окклюзией свободных радикалов атомами растворителя либо неактивными звеньями. Этот эффект будем характеризовать временем жизни свободного радикала $\tau_R(c)$, причем естественно предполагать выполненным неравенство $\tau_0 \ll \tau_R(c) \ll \tau_0/\Delta_t$. (Зависимость τ_R от относительной концентрации мономеров c в качественной форме приведена на рис. 3.) Тогда длина растущих в данный момент врем-

мени t цепочек задается выражением $N=t/\tau_0$, а их доля η находится из уравнения

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\eta}{\tau_R}, \quad (14)$$

где $\eta_{t=0}=1$. Очевидно, $\eta=\exp[-t/\tau_R]$, и по истечении достаточно большого времени ($t \gg \tau_R$) функция распределения длин линейных макромолекул $P(N)$ имеет вид $P(N)=-\tau_0 \frac{d\eta}{dt}_{t=N\tau_0}$ или

$$P(N)=\frac{1}{\bar{N}} e^{-\frac{N}{\bar{N}}}, \quad (15)$$

где $\bar{N}=\tau_R/\tau_0$. Распределение (15) характеризуется средней длиной цепочки \bar{N} и дисперсией длин порядка \bar{N} .

Если доля тетрафункциональных мономеров достаточно велика ($\Delta_T^3 \gg c\Delta_i$), то образование геля происходит фактически при соприкосновении растущих клубков, и такой процесс гелеобразования аналогичен возникновению бесконечного кластера при случайному расположении взаимопроникающих шаров с распределением радиусов $f(R)$

$$f(R)=P(N) \frac{dN}{dR} \quad (16)$$

где $N=R^2/a^2$.

Вследствие того что распределение (16) является достаточно широким, критическое поведение подобной системы незначительно отличается от рассмотренного выше [16, 17] и $\gamma \approx 1.8$, а условие возникновения геля (бесконечного кластера) имеет вид [16]

$$\frac{1}{a^3} (c\Delta_i) \int_0^\infty R^3 f(R) dR \sim 1 \quad (17)$$

Таким образом, если $\Delta_i \ll \Delta_T^3/c$ и $\Delta_i > 1/c [\tau_0/\tau_R(c)]^{1/2}$,

$$N_g \sim N_g^I \sim (\Delta_i c)^{-1/2}, \quad (18)$$

а режим гелеобразования аналогичен рассмотренному выше режиму I. Последние неравенства могут быть выполнены только в области $\Delta_T^3 \gg \Delta_i \gg [\tau_0/\tau_R(c)]^{1/2}$, и поэтому режиму гелеобразования соответствует область I фазовой диаграммы на рис. 4.

Если $\Delta_T \ll (c\Delta_i)^{1/2}$, то сшивание макромолекул возможно только при значительном перекрытии растущих макромолекул. Как нетрудно показать, данному режиму гелеобразования отвечает значение $\gamma=1$ и

$$N_g \sim N_g^{II} \sim (c\Delta_i \Delta_T)^{-1/2}, \quad (19)$$

а область существования в фазовом пространстве c , Δ_T , Δ_i определяется неравенствами $\Delta_i \gg \Delta_T^3$ и $\Delta > 1/c\Delta_T [\tau_0/\tau_R(c)]^{1/2}$ (рис. 4, область II).

Отметим, что несмотря на топологическое различие фазовых диаграмм, представленных на рис. 1 и 4, фазовые диаграммы в координатах c и Δ_T при фиксированном значении Δ_i имеют топологически подобные структуры.

Существование у рассмотренной гелеобразующей системы двух характерных фазовых областей, значительно отличающихся по критическому поведению системы, необходимо учитывать при анализе результатов численного моделирования процесса гелеобразования системы, так как в промежуточных областях значений параметров, по-видимому, не существует универсального критического поведения.

Авторы благодарны С. И. Кучанову за ценные критические замечания и советы при подготовке рукописи к печати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Manneville P., de Seze L. Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena/ Ed. by Della D. I., Demongeot I. Berlin: Springer Verlag, 1981, p. 116.
2. Herrmann H. J., Landay D. P., Stauffer D. Phys. Rev. Letters, 1982, v. 49, № 6, p. 412.
3. Herrmann H. J., Stauffer D., Landay D. P. J. Phys. A, 1983, v. 16, № 6, p. 1221.
4. Jan N., Lookman T., Hunter D. L. J. Phys. A, 1983, v. 16, № 18, p. L757.
5. Jan N., Lookman T., Stauffer D. J. Phys. A, 1983, v. 16, № 4, p. L117.
6. Hong D. C., Jan N., Stanley H. E., Lookman T., Pink D. A. J. Phys. A, 1984, v. 17, № 8, p. L433.
7. Panday R. B., Stauffer D. J. Phys. Letters, 1984, v. 95, № 9, p. 511.
8. Bansil R., Herrmann H. J., Stauffer D. Macromolecules, 1984, v. 17, № 5, p. 998.
9. Panday R. B. J. Stat. Phys., 1984, v. 34, № 1/2, p. 163.
10. Matthews-Morgan D., Landay D. P. Phys. Rev. B, 1984, v. 29, № 11, p. 6328.
11. Stauffer D., Coniglio A., Adam M. Advances Polymer Sci., 1983, v. 44, № 2, p. 103.
12. Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1944, v. 12, № 2, p. 125.
13. Bansil R., Gupta M. K. Ferroelectrics, 1980, v. 30, № 1, p. 63.
14. Peliti L. J. Phys. Letters, 1984, v. 25, N 19, p. L925.
15. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, с. 416.
16. Kertesz J., Vicsek T. Z. Phys. B, 1982, v. 45, № 4, p. 345.
17. Phani M. K., Dhar D. J. Phys. A, 1984, v. 17, № 12, p. L645.
18. Кучанов С. И. Методы химических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978, гл. 6.

Институт теоретической физики
им. Л. Д. Ландау АН СССР

Поступила в редакцию
5.V.1985

POSSIBLE REGIMES OF GELATION IN RADICAL BRANCHED POSTPOLYMERIZATION

Lubashevskii I. A., Obukhov S. P.

Summary

Gelation during branched radical postpolymerization of the mixture of bi- and tetra-functional monomers has been studied. Depending on the ratio of concentrations of bi- and tetra-functional monomers and an initiator the gel is formed either after the contact of the growing coils of linear macromolecules or as a result of essential overlapping of growing macromolecules. Therefore there exist two different regimes of gelation characterized by two different types of MMD near the gel point.