

УДК 541.64:532.72

ТЕОРИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ В СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ С УЧЕТОМ ВЗАИМОДИФФУЗИИ¹

© 1994 г. В. В. Яшин, И. В. Ермаков, А. Д. Литманович, Н. А. Платэ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 16.08.93 г.

Проведен теоретический анализ модельной макромолекулярной реакции в смеси полимеров с учетом взаимодиффузии. В ходе реакции образуется неоднородный по составу и строению цепей сополимер и система из бинарной становится многокомпонентной, что приводит к появлению в выражении для свободной энергии системы дополнительного энтропийного вклада. Свободная энергия вычислена двумя независимыми методами. Эволюция системы описывается в терминах профилей концентраций (объемных долей) реагирующих цепей и превращающихся звеньев. Приближенные выражения для кинетических коэффициентов получены в рамках теории быстрой диффузии. Расчеты продемонстрировали влияние таких факторов, как межцепной эффект, отношение длин цепей компонентов, констант скорости реакции и величины параметра Флори-Хаггинса на изменение структуры смеси в ходе процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Химическое превращение компонентов полимерной смеси является перспективным методом модификации ее свойств. Примеры такого подхода содержатся в публикациях, посвященных так называемому реакционному совмещению (ge-active compatibilization) [1, 2].

В то же время многочисленные эксперименты показали, что кинетика химического превращения полимера в смеси существенно отличается от таковой для того же полимера в чистом состоянии [3 - 8]. Так, разложение поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА) в чистом состоянии ускоряется образующимися карбоксильными группами главным образом в результате межцепного взаимодействия [9]. Поэтому скорость реакции увеличивается в смеси с ПАК, содержащей карбоксильные группы [6, 9], и уменьшается в смеси с полиэтиленимином, связывающим группы COOH, образующиеся в ходе разложения ПТБА [5]. Таким образом, полимерные компоненты смеси могут непосредственно влиять на реакционную способность превращающегося полимера.

Кроме того, наблюдались значительные различия в скорости реакции для смесей ПТБА-ПАК одинакового состава, но различной структуры [10, 11]. Чем большая доля цепей ПТБА контактировала с ПАК в исходной смеси, тем с большей скоростью протекала реакция.

Первые математические модели реакции в полимерной смеси [10] учитывали межцепные эф-

фекты (влияние на реакционную способность) и структуру смеси, но пренебрегали взаимодиффузией. Однако рассчитанные кинетические кривые количественно с экспериментальными данными не совпадали.

Итак, изменение реакционной способности, структура смеси и взаимодиффузия компонентов являются важнейшими факторами, влияющими на кинетику реакции в полимерной смеси.

Проблему взаимодиффузии в полимерных смесях исследуют весьма интенсивно как теоретически, так и экспериментально [12, 13]. Как правило, рассматривают смесь совместимых гибких перепутанных полимеров при слабом вандер-ваальсовом взаимодействии между компонентами. Предложены две теории, связывающие коэффициент взаимодиффузии D_m^F с коэффициентами самодиффузии D_s^A и D_s^B , а именно: теория быстрой диффузии [14, 15]

$$D_m^F = [(1 - \phi) N_A D_s^A + \phi N_B D_s^B] \times \\ \times [(1 - \phi) / N_A + \phi / N_B - 2\chi\phi(1 - \phi)] \quad (1)$$

и теория медленной диффузии [16, 17]

$$D_m^S = [(1 - \phi) / N_A D_s^A + \phi / N_B D_s^B]^{-1} \times \\ \times [(1 - \phi) / N_A + \phi / N_B - 2\chi\phi(1 - \phi)], \quad (2)$$

где ϕ – объемная доля полимера A; N_A и N_B – степени полимеризации A и B; χ – параметр взаимодействия Флори-Хаггинса.

Проведенный недавно анализ проблемы [18, 19] показал, что соотношения (1) и (2) являются приближенными. Некоторые экспериментальные

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18106).

данные описываются теорией медленной диффузии [20, 21], тогда как другие – теорией быстрой диффузии [22, 23]. Расчеты на основе обеих теорий не совпадают в точности с результатами моделирования методом Монте-Карло [18]. Тем не менее теории медленной или быстрой диффузии можно использовать при анализе различных процессов в полимерной смеси – с целью учесть вклад взаимодиффузии.

Процесс диффузии в смеси полимеров А и В (без реакции) полностью характеризуется изменением профиля концентрации цепей во времени. Протекание реакции вносит в проблему два новых фактора. Прежде всего в отличие от низкомолекулярных систем в смеси полимеров диффундируют цепи, а реагируют звенья. Поэтому профили концентраций цепей и превращающихся звеньев в общем случае не совпадают, что должно отражаться и на движущих силах диффузии, и на кинетике реакции. Кроме того, продукты макромолекулярной реакции неоднородны по составу, так что исходная бинарная система в результате химического превращения становится многокомпонентной. Таким образом, задача существенно усложняется.

Цель настоящей работы – теоретический анализ проблемы описания реакции и взаимодиффузии в полимерных смесях. Рассматриваются относительно простые модельные системы: в исходной неоднородной смеси совместимых полимеров А и В протекает реакция А → В. Требуется описать эволюцию реагирующей системы, т.е. кинетику реакции и взаимодиффузию с учетом их взаимного влияния.

ТЕОРИЯ

Пусть в макроскопически неоднородной несжимаемой смеси полимеров А и В протекает необратимая макромолекулярная реакция: звенья А превращаются в звенья В, при этом звенья В могут влиять на реакционную способность звеньев А (межцепной эффект при непосредственном контакте звеньев А и В).

В произвольный момент времени структура смеси характеризуется как пространственным распределением цепей реагирующего полимера длины N_A и гомополимера длины N_B , так и распределением в объеме звеньев типа А и типа В; соответствующие объемные доли обозначим $\phi(\mathbf{r}, t)$, $\psi(\mathbf{r}, t)$ и $\rho_A(\mathbf{r}, t)$, $\rho_B(\mathbf{r}, t)$. В силу предположения о несжимаемости расплава

$$\phi(\mathbf{r}, t) + \psi(\mathbf{r}, t) = 1, \quad (3)$$

$$\rho_A(\mathbf{r}, t) + \rho_B(\mathbf{r}, t) = 1, \quad (4)$$

т.е. для описания структуры смеси достаточно двух величин, в качестве которых мы выберем $\phi(\mathbf{r}, t)$ и $\rho_A(\mathbf{r}, t)$, и индекс А в дальнейшем опускаем.

Изменение структуры смеси с течением времени описывается общими уравнениями баланса

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) = -\operatorname{div} \mathbf{J}_\phi(\mathbf{r}, t), \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = -\operatorname{div} \mathbf{J}_\rho(\mathbf{r}, t) + f(\rho(\mathbf{r}, t)), \quad (6)$$

поскольку объемная доля ϕ реагирующих макромолекул в произвольной замкнутой области системы изменяется только за счет потока \mathbf{J}_ϕ этих цепей через границу области – уравнение (5), а объемная доля ρ звеньев типа А изменяется как за счет потока \mathbf{J}_ρ через границу, так и за счет их химического превращения внутри области – уравнение (6), где функция $f(\rho)$ описывает кинетику реакции.

Принимаем, что пространственный масштаб неоднородностей в распределении цепей реагирующего полимера по объему системы велик по сравнению с размером одной цепи, т.е.

$$\frac{|\operatorname{grad} \phi|}{\phi} R_0 \ll 1, \quad (7)$$

где $R_0 \sim aN^{1/2}$ – радиус полимерного клубка (a – размер мономерного звена, N – степень полимеризации). Предположим также, что скорость превращения реагирующих цепей такова, что за характерное время реакции τ_r , цепочка с коэффициентом самодиффузии D_s успевает продиффундировать на расстояние l_d , значительно превосходящее ее собственный размер R_0

$$l_d/R_0 \sim (D_s \tau_r / R_0^2)^{1/2} \gg 1. \quad (8)$$

При сделанных предположениях смесь является локально равновесной. Это означает, что состояние областей системы, которые содержат много цепей, но размеры которых малы по сравнению с масштабами неоднородности, в каждый момент времени определяется квазиравновесной плотностью свободной энергии $F(\phi, \rho)$, зависящей от локальных значений $\phi(\mathbf{r}, t)$ и $\rho(\mathbf{r}, t)$. Тогда потоки \mathbf{J}_ϕ и \mathbf{J}_ρ зависят только от локальных значений функций $\phi(\mathbf{r}, t)$ и $\rho(\mathbf{r}, t)$ и их градиентов. Функциональный вид этой зависимости определяется соотношениями линейной неравновесной термодинамики [24, 25]

$$\mathbf{J}_\phi = -\Lambda_{\phi\phi} \operatorname{grad} \mu_\phi - \Lambda_{\phi\rho} \operatorname{grad} \mu_\rho, \quad (9)$$

$$\mathbf{J}_\rho = -\Lambda_{\rho\phi} \operatorname{grad} \mu_\phi - \Lambda_{\rho\rho} \operatorname{grad} \mu_\rho. \quad (10)$$

Здесь

$$\mu_\phi = \frac{\partial}{\partial \phi} F(\phi, \rho), \quad \mu_\rho = \frac{\partial}{\partial \rho} F(\phi, \rho) \quad (11)$$

– химические потенциалы, а величины Λ – кинетические коэффициенты. В соответствии с соотношениями взаимности Онзагера

$$\Lambda_{\phi\rho} = \Lambda_{\rho\phi}. \quad (12)$$

Таким образом, при выполнении условий (7) и (8) проблема теоретического описания эволюции

структуры пространственно-неоднородной полимерной смеси, в которой одновременно протекают процессы взаимодиффузии и макромолекулярной реакции, сводится, по существу, к двум задачам. Во-первых, необходимо получить выражение для плотности свободной энергии $F(\phi, \rho)$ локально равновесной смеси гомополимера В и случайного сополимера АВ при заданных значениях ϕ и ρ . Во-вторых, необходимо вычислить кинетические коэффициенты Λ , определяющие взаимодиффузию в такой смеси.

Выражение для свободной энергии $F(\phi, \rho)$ может быть получено из следующих соображений.

Прежде всего при выполнении неравенств (7) и (8) плотность свободной энергии (в решеточной модели – свободная энергия на одну ячейку) в области системы с координатами r зависит только от значений величин $\phi(r, t)$ и $\rho(r, t)$ в этой области и не содержит зависимости от производных этих величин по пространственной переменной r . Поэтому плотность свободной энергии $F(\phi(r, t), \rho(r, t))$ как функция ϕ и ρ имеет тот же вид, что и для пространственно-однородной системы.

Далее необходимо учесть неоднородность по составу и строению цепей реагирующего полимера.

Обозначим через ϕ_ω объемную долю цепей сополимера АВ со структурой ω (под структурой понимается последовательность звеньев А и В в макромолекуле). Очевидно, что

$$\phi = \sum_{\omega} \phi_{\omega}. \quad (13)$$

Свободная энергия Флори для данной многокомпонентной системы имеет вид

$$F(\phi, \rho)/kT = \sum_{\omega} \frac{\phi_{\omega}}{N_A} \ln \phi_{\omega} + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \rho(1-\rho), \quad (14)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, χ – параметр Флори–Хаггинса. Здесь и далее у величин ϕ и ρ аргументы опущены. Введем величину

$$P_{\omega} = \phi_{\omega}/\phi, \quad \sum_{\omega} P_{\omega} = 1, \quad (15)$$

которую можно трактовать как вероятность найти сополимерную цепь со структурой ω . Учитывая выражение (15), перепишем уравнение (14) следующим образом:

$$F(\phi, \rho)/kT = \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi \rho(1-\rho) - S_{\text{comb}}/k, \quad (16)$$

$$S_{\text{comb}}/k = -\frac{\phi}{N_A} \sum_{\omega} P_{\omega} \ln P_{\omega}. \quad (17)$$

Первые три слагаемых в правой части соотношения (16) являются энтропийной и энергетической составляющими свободной энергии Флори–Хаггинса для бинарной смеси компонентов с длиной цепи N_A и N_B . Кроме того, имеется дополнительный энтропийный вклад, учитывающий неидентичность макромолекул сополимера (S_{comb} – комбинаторная энтропия).

Заметим, что выбор величин ϕ и ρ в качестве единственных переменных, определяющих состояние смеси гомополимер В–сополимер АВ, корректен лишь в том случае, когда статистика продуктов полимераналогичной реакции мало отличается от статистики Бернуlli. В этой работе мы как раз и рассматриваем простейший класс макромолекулярных реакций, когда скорость реакции зависит только от локальной концентрации звеньев А и (в случае межцепного эффекта) В и поэтому может быть описана функцией одной переменной ρ . Образующийся в таком процессе сополимер АВ имеет бернульево распределение по структурам.

Для бернульевых сополимеров

$$P_{\omega} = p^{n_{\omega}} (1-p)^{N_A - n_{\omega}},$$

т.е. при заданной вероятности p найти звено типа А в цепи сополимера АВ длины N_A вероятность найти сополимер структуры ω зависит только от числа n_{ω} звеньев А в этой структуре. Подставляя это выражение в уравнение (17), суммируя и учитывая, что $p = \rho/\phi$, получим

$$S_{\text{comb}}(\phi, \rho)/k = -\rho \ln \frac{\rho}{\phi} - (\phi - \rho) \ln \frac{\phi - \rho}{\phi}. \quad (18)$$

В Приложении этот результат получен более строго, а именно на основе принципа максимума информационной энтропии [26 - 28].

Выпишем итоговое выражение для свободной энергии

$$F(\phi, \rho)/kT = \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \rho \ln \frac{\rho}{\phi} + (\phi - \rho) \ln \frac{\phi - \rho}{\phi} + \chi \rho(1-\rho). \quad (19)$$

Перейдем к вычислению кинетических коэффициентов Λ .

Диффузионные движения в рассматриваемом неожиданном расплаве, состоящем из гомополимера и сополимера (продукта полимераналогичной реакции), могут быть двух типов. Во-первых, это движение цепей сополимера АВ длины N_A и гомополимера В длины N_B относительно друг друга; во-вторых – относительное движение сополимерных цепей с различной структурой. При вычислении кинетических коэффициентов необходимо, строго говоря, принимать во внимание движения обоих типов. Упрощенное теоретическое рассмотрение, изложенное ниже, учитывает только первый из них, принимая, что именно он в

основном и определяет взаимодиффузию, и пре-
небрегая локальной композиционной неоднород-
ностью сополимера.

В таком случае

$$J_p = p J_\phi,$$

где p – доля звеньев типа А в цепях сополимера, находящихся в области системы с координатами \mathbf{r} в момент времени t . Но поскольку $p = \rho/\phi$, то

$$J_p = \frac{\rho}{\phi} J_\phi. \quad (20)$$

Принимая во внимание взаимосвязи (9) и (10) между потоками и термодинамическими силами, а также соотношение взаимности (12), получим

$$(\rho \Lambda_{\rho\phi} - \phi \Lambda_{\rho\rho}) \text{grad} \mu_\rho = (\phi \Lambda_{\rho\phi} - \rho \Lambda_{\phi\phi}) \text{grad} \mu_\phi.$$

Отсюда следует, что, поскольку термодинамические силы $-\text{grad} \mu_\rho$ и $-\text{grad} \mu_\phi$ линейно независимы, кроме соотношения взаимности должны выполняться следующие соотношения:

$$\Lambda_{\rho\phi} = \frac{\rho}{\phi} \Lambda_{\phi\phi}, \quad (21)$$

$$\Lambda_{\rho\rho} = \left(\frac{\rho}{\phi} \right)^2 \Lambda_{\phi\phi}, \quad (22)$$

и выражение (9) для потока J_ϕ может быть записано в виде

$$J_\phi = -\Lambda_{\phi\phi} \left(\text{grad} \mu_\phi + \frac{\rho}{\phi} \text{grad} \mu_\rho \right). \quad (23)$$

Таким образом, при сделанном выше предположении для описания диффузионных процессов необходимо вычислить только кинетический коэффициент $\Lambda_{\phi\phi}$. Этот коэффициент можно найти в рамках теории быстрой диффузии по методу, описанному в работе [29].

Согласно модели рептаций [30], коэффициент самодиффузии D_s полимерной цепочки из N звеньев в расплаве равен

$$D_s = \frac{kT N_e}{Z N^2}, \quad (24)$$

где Z – коэффициент трения макромолекулы при рептационном движении вдоль трубы в расчете на одно мономерное звено, а параметр N_e – число звеньев макромолекулы между соседними зацеплениями. Если расплав состоит из макромолекул двух типов со степенями полимеризации N_A и N_B и объемными долями ϕ и $1 - \phi$ соответственно, то в теории быстрой диффузии устанавливается следующая связь между кинетическим коэффициентом $\Lambda_{\phi\phi}$ и коэффициентами самодиффузии D_s^A и D_s^B :

$$\Lambda_{\phi\phi} = \frac{\phi (1 - \phi)}{kT} [\phi N_B D_s^B + (1 - \phi) N_A D_s^A].$$

При взаимодиффузии гомополимера В и сополимера АВ величина $\Lambda_{\phi\phi}$ имеет такой же вид, но

коэффициент D_s^A следует заменить коэффициентом самодиффузии сополимера D_s^{cpl} . Так что

$$\Lambda_{\phi\phi} = \frac{\phi (1 - \phi)}{kT} [\phi N_B D_s^B + (1 - \phi) N_A D_s^{\text{cpl}}]. \quad (25)$$

Необходимо учесть, что в общем случае коэффициент трения Z в формуле (24) зависит от природы звеньев движущейся макромолекулы и ее окружения. Следуя работе [29], введем микроскопические коэффициенты трения z_{ij} между звеньями типа i и j (каждый из индексов может быть А или В). Тогда коэффициенты самодиффузии сополимера D_s^{cpl} и гомополимера D_s^B запишутся в виде

$$D_s^{\text{cpl}(B)} = \frac{kT}{z_{\text{cpl}(B)}} \frac{N_e}{N_{A(B)}^2}, \quad (26)$$

где

$$z_{\text{cpl}} = \frac{\rho}{\phi} [z_{AA}\rho + z_{AB}(1 - \rho)] + \\ + \left(1 - \frac{\rho}{\phi}\right) [z_{BB}(1 - \rho) + z_{AB}\rho], \quad (27)$$

$$z_B = z_{BB}(1 - \rho) + z_{AB}\rho. \quad (28)$$

Искомое выражение для кинетического коэффициента $\Lambda_{\phi\phi}$ дает формула (25) с учетом соотношений (26) – (28).

Суммируя все сказанное, приведем явный вид уравнений (5) и (6), описывающих поведение неоднородного полимерного расплава при наличии макромолекулярной реакции. Для этого необходимо, согласно формулам (11) и (19), найти химические потенциалы μ_ϕ и μ_ρ . Полученные выражения используются для вычисления потоков – уравнения (20) и (23). При этом следует учесть, что

$$\text{grad} \mu(\phi, \rho) = \frac{\partial \mu}{\partial \phi} \text{grad} \phi + \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \text{grad} \rho,$$

а кинетический коэффициент $\Lambda_{\phi\phi}$ определяется формулой (25). В результате уравнения (5) и (6) могут быть представлены в виде

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \text{div}[D_\phi(\phi, \rho) \text{grad} \phi] + \text{div}[L_\phi(\phi, \rho) \text{grad} \rho], \quad (29)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \text{div}[D_\rho(\phi, \rho) \text{grad} \rho] + \\ + \text{div}[L_\rho(\phi, \rho) \text{grad} \phi] + f(\rho). \quad (30)$$

Диффузионные коэффициенты D_ϕ , D_ρ , L_ϕ и L_ρ записываются так:

$$D_\phi(\phi, \rho) = \left(\frac{1 - \phi}{N_A} + \frac{\phi}{N_B} \right) \times \\ \times [\phi N_B D_s^B + (1 - \phi) N_A D_s^{\text{cpl}}], \quad (31)$$

$$L_\phi(\phi, \rho) = -2\chi\rho(1-\phi) \times \\ \times [\phi N_B D_s^B + (1-\phi) N_A D_s^{cp}], \quad (32)$$

$$D_\rho(\phi, \rho) = \frac{\rho}{\phi} L_\phi(\phi, \rho), \quad L_\rho(\phi, \rho) = \frac{\rho}{\phi} D_\phi(\phi, \rho). \quad (33)$$

Фигурирующие здесь коэффициенты самодиффузии сополимера D_s^{cp} и гомополимера D_s^B вычисляются по формуле (26).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для численного решения уравнений (29) и (30) в одномерном случае вводили безразмерные переменные $X = x/x_0$ [$x_0^2 = a^2(N_A N_B)^{1/2}$] и $\tau = t/t_0$ [$t_0 = x_0^2/(D_s^A D_s^B)^{1/2}$] и правую часть уравнений записывали в конечно-разностном виде аналогично работе [31], предполагая отсутствие потока вещества на границах. Полученную таким образом систему обыкновенных дифференциальных уравнений решали методом Рунге–Кутты–Мерсона [32], используя следующие начальные условия:

$$\phi(X, 0) = \phi_0(X), \quad \rho(X, 0) = \rho_0(X).$$

Решение системы уравнений с учетом соответствующего выбранному механизму реакции выражения для кинетического члена $f(\rho)$ позволяет рассчитать профили концентрации цепей реагирующего полимера $\phi(x)$ и превращающихся звеньев $\rho(x)$ в смеси для любого момента времени. Кроме того, интегрированием $\rho(x, t)$ по x можно определить долю реагирующих групп во всей системе, т.е. решить прямую задачу кинетики для химической реакции в смеси полимеров.

Было изучено влияние на изменение структуры смеси в ходе реакции следующих факторов: вклад межцепного эффекта, соотношение длин цепей компонентов и величины параметра Флори–Хаггинса. Варьирование микроскопических коэффициентов трения z_{AA} , z_{AB} и z_{BB} в разумных пределах слабо влияло на изменение структуры смеси, поэтому в расчетах обычно принимали, что эти коэффициенты равны между собой.

В простейшем случае, когда отсутствует межцепной эффект, звенья А превращаются по реакции первого порядка с константой скорости α и $f(\rho) = -\alpha\rho$. Как видно из рис. 1, профили ϕ и ρ разделены и наклоны соответствующих кривых различны; различия проявляются тем сильнее, чем больше константа скорости α . Заметим, однако, что при этом отношение ρ/ϕ не зависит от координаты x , т.е. состав продукта реакции один и тот же в любой точке смеси. Таким образом, взаимодиффузия в данном случае не влияет на кинетику реакции, и для характеристики структуры смеси достаточно знать профиль ϕ и степень превращения.

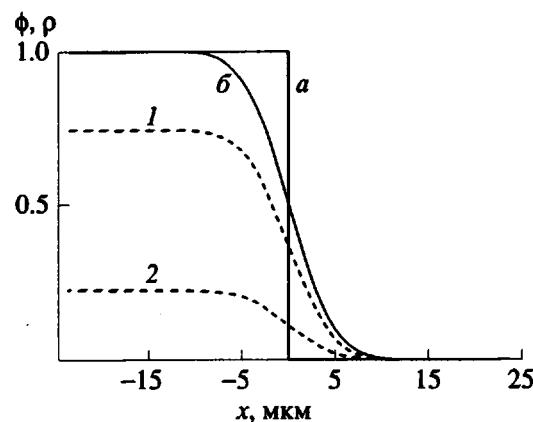


Рис. 1. Влияние константы α на профиль концентрации групп А (штриховые линии). Расчет для $t = 1.5 \times 10^5$ с; $N_A = N_B = 1000$; $D_s^A = D_s^B = 5 \times 10^{-13}$ см 2 /с; $\chi = 0$; $\alpha = 2 \times 10^{-6}$ (1) и 1×10^{-5} с $^{-1}$ (2). Здесь и далее сплошные линии – профили концентрации цепей реагирующего полимера при $t = 0$ (а) и $t = 1.5 \times 10^5$ с (б).

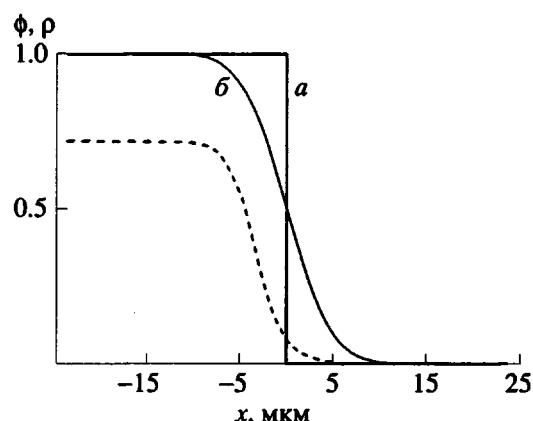


Рис. 2. Структура смеси при реакции с учетом ускоряющего межцепного эффекта. Расчет (штриховая кривая и кривая б) для $\alpha = 4 \times 10^{-7}$ и $\beta = 2 \times 10^{-5}$ с $^{-1}$.

Если наряду с самопроизвольным превращением звеньев А есть ускоряющий межцепной эффект, т.е. $f(\rho) = -\alpha\rho - \beta\rho(1-\rho)$, где β – константа скорости реакции А + В \rightarrow 2В, картина усложняется. В областях, обогащенных полимером В, ускоряющий эффект усиливается и степень превращения звеньев А возрастает. Теперь состав реагирующего полимера зависит от координаты x и уже не совпадают не только профили ϕ и ρ , но и области их изменения (рис. 2), так что в этом случае необходимо знать как профиль ϕ , так и профиль ρ .

Рассмотрим некоторые особенности процесса, обусловленные межцепным эффектом, которые

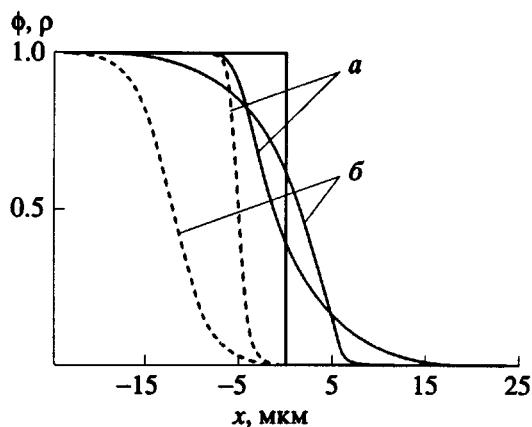


Рис. 3. Влияние отношения N_A/N_B на структуру смеси при реакции с межцепным ускоряющим эффектом. $N_A/N_B = 1/4$ (а) и 4 (б); $\alpha = 0$, $\beta = 5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $N_A N_B = 10^6$.

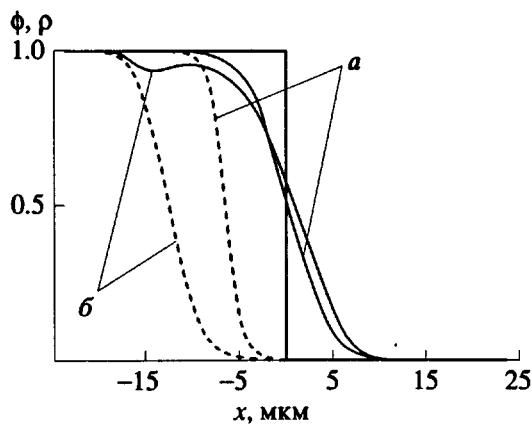


Рис. 4. Влияние параметра Флори-Хаггинса на структуру смеси при реакции с межцепным ускоряющим эффектом. $\chi = 0$ (а) и -0.01 (б); $\alpha = 0$, $\beta = 5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

проявляются особенно отчетливо, когда реакция идет только при контакте звеньев А со звеньями В, т.е. $f(\rho) = -\beta\rho(1-\rho)$.

Если компоненты смеси различаются по длине цепи, профиль ϕ становится асимметричным относительно исходной межфазной границы. На рис. 3 представлены расчеты для $N_A/N_B = 1/4$ и $N_A/N_B = 4$; при этом для удобства сравнения произведение $N_A N_B$ принимали постоянным. Если судить только по профилю ϕ , то структура смеси в обоих случаях казалась бы одинаковой (двумя поворотами профиля ϕ можно совместить). Однако профили ρ резко различны. Дело в том, что в области полимера А реакция начинается только по мере диффузии в эту область цепей В. За фиксированное время короткие цепи В ($N_A/N_B = 4$) проникают на относительно большую глубину и успевают инициировать реакцию

у значительной доли цепей А. За такое же время длинные цепи В ($N_A/N_B = 1/4$) затронут значительно меньшую долю полимера А. Как видим, соотношение длин цепей компонентов существенно влияет на результирующую структуру смеси.

На рис. 4 продемонстрировано влияние на процесс величины параметра χ . Одна пара кривых отвечает $\chi = 0$, как было принято и в предыдущих расчетах; наблюдается монотонный и симметричный относительно исходной границы профиль ϕ , характерный для случая $N_A = N_B$. Однако при $\chi = -0.01$ профиль ϕ становится резко асимметричным и немонотонным. Причина в том, что теперь контакты разнородных звеньев становятся более выгодными и цепи полимера В как бы втягиваются в область еще не затронутых реакцией цепей полимера А. При этом, естественно, растет и скорость реакции, так что в целом структура смеси заметно отличается от таковой для $\chi = 0$. Заметим, что в данном случае сильного межцепного эффекта принятное при расчете кинетических коэффициентов допущение о слабом влиянии относительного движения сополимерных цепей разного состава на общий процесс взаимодиффузии могло привести к некоторому искаложению профиля ϕ .

Таким образом, предложенная в работе теория и соответствующая математическая модель дают возможность описывать существенные особенности макромолекулярной реакции в смеси полимеров. При дальнейшем развитии теории предполагается разработать методы, позволяющие детально учитывать влияние локальной композиционной неоднородности продукта реакции на взаимодиффузию компонентов смеси.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вычисление свободной энергии с использованием квазиравновесной функции распределения

Согласно методу И.М. Лифшица [33, 34], свободная энергия многокомпонентного полимерного расплава с неоднородным распределением в пространстве объемной доли различных звеньев $\{\rho_i(\mathbf{r})\}$ может быть представлена в виде

$$F(\{\rho_i(\mathbf{r})\}) = E_{p,z}(\{\rho_i(\mathbf{r})\}) - TS_{\text{пп}}(\{\rho_i(\mathbf{r})\}). \quad (\text{П.1})$$

Здесь $E_{p,z}(\{\rho_i(\mathbf{r})\})$ – энергия взаимодействий в системе разорванных звеньев, а $S_{\text{пп}}(\{\rho_i(\mathbf{r})\})$ – энтропия невзаимодействующих (идеальных) макромолекул при заданном пространственном распределении макропеременных $\{\rho_i(\mathbf{r})\}$.

Наша задача заключается в нахождении выражения для энтропии смеси идеальных полимеров, причем один из них представляет собой продукт полимераналогичного превращения. Предполагая выполнение неравенств (7) и (8), ограничимся рассмотрением пространственно-однородной смеси.

Помимо возникающей в результате реакции многокомпонентности, специфика исследуемой системы заключается в необратимом характере химических превращений. Необратимость приводит к тому, что даже пространственно-однородная смесь идеальных полимеров является, строго говоря, неравновесной до тех пор, пока реакция не прошла полностью. Следуя работе [27], энтропию такого неравновесного состояния определим как энтропию квазиравновесного состояния с теми же средними значениями объемных долей ρ и ϕ , что и в неравновесном состоянии. Усреднение проводится по ансамблю.

Итак, рассмотрим ансамбль систем, каждая из которых имеет объем V и в начальный момент времени $t = 0$ содержит M_A цепей гомополимера А со степенью полимеризации N_A и M_B цепей гомополимера В со степенью полимеризации N_B ; будем полагать $M_A, M_B \gg 1$. При $t > 0$ звенья типа А необратимо превращаются в звенья типа В. Каждая макромолекула характеризуется положением в пространстве r (например, координатами центра масс), конформацией G , реагирующие макромолекулы характеризуются также структурой цепи ω . Усреднение по такому ансамблю производится с помощью функции распределения

$$\mathcal{P}(\Gamma, t) = \mathcal{P}(\{\mathbf{r}_i, G_i^A, \omega_i\}_{M_A}, \{\mathbf{r}_j, G_j^B\}_{M_B}, t), \quad (\text{П.2})$$

которая дает вероятность того, что в момент времени t i -я цепь сополимера ($i = 1, 2, \dots, M_A$) имеет координату \mathbf{r}_i , конформацию G_i^A и структуру ω_i , аналогично и для гомополимерных цепей. Заметим, что в ансамбле функция распределения не должна зависеть от способа нумерации не только цепей гомополимера В, но и реагирующих цепей, поскольку при $t = 0$ все они имеют одну и ту же структуру (гомополимер А) и превращаются по одному и тому же механизму реакции. Это отражается в наличии соответствующих факториальных множителей в условии нормировки

$$(M_A! M_B!)^{-1} \sum_{\{\omega_i\}_{M_A}} \sum_{\{G_i^A\}_{M_A}} \sum_{\{G_j^B\}_{M_B}} \int \{d\mathbf{r}_i\}_{M_A} \times \times \{d\mathbf{r}_j\}_{M_B} \mathcal{P}(\Gamma, t) = 1. \quad (\text{П.3})$$

Во избежание излишней громоздкости будем использовать следующее очевидное обозначение:

$$\sum d\Gamma \mathcal{P}(\Gamma, t) = 1.$$

Тогда выражение, например, для среднего числа звеньев типа А имеет вид

$$\overline{A(t)} = \sum_i d\Gamma \left(\sum_i A_{\omega_i} \right) \mathcal{P}(\Gamma, t), \quad (\text{П.4})$$

где A_{ω} – число звеньев А в сополимере структуры ω .

Перейдем к построению квазиравновесной функции распределения

$$P(\{\mathbf{r}_i, G_i^A, \omega_i\}_{M_A}, \{\mathbf{r}_j, G_j^B\}_{M_B}, t).$$

В качестве параметра сокращенного описания выберем число непрореагировавших звеньев А. Согласно общей процедуре [27, 28], квазиравновесная функция распределения находится из условия максимума информационной энтропии σ

$$\sigma = - \sum d\Gamma P(\Gamma, t) \ln P(\Gamma, t). \quad (\text{П.5})$$

Максимум ищется при заданном условии нормировки

$$\sum d\Gamma P(\Gamma, t) = 1 \quad (\text{П.6})$$

и при заданном значении $\overline{A(t)}$ (см. (П.4))

$$\sum d\Gamma \left(\sum_i A_{\omega_i} \right) P(\Gamma, t) = \overline{A(t)}. \quad (\text{П.7})$$

Результатом поиска условного экстремума является выражение для квазиравновесной функции распределения

$$P(\Gamma, t) = \exp \left(-\Phi(t) - F(t) \sum_i A_{\omega_i} \right). \quad (\text{П.8})$$

Величины $\Phi(t)$ и $F(t)$ находятся при подстановке выражения (П.8) в условия (П.6) и (П.7).

Энтропия квазиравновесного состояния с точностью до постоянной Больцмана k совпадает с информационной энтропией и имеет вид [27, 28]

$$S(t)/k = \Phi(t) + F(t) \overline{A(t)}. \quad (\text{П.9})$$

Несложные вычисления показывают, что

$$\begin{aligned} S(t)/k = & - \ln \frac{M_A!}{V^{M_A}} - \ln \frac{M_B!}{V^{M_B}} + M_A \ln \Delta G^A + \\ & + M_B \ln \Delta G^B - \overline{A(t)} \ln \frac{\overline{A(t)}}{M_A N_A} - \\ & - (M_A N_A - \overline{A(t)}) \ln \frac{M_A N_A - \overline{A(t)}}{M_A N_A}. \end{aligned} \quad (\text{П.10})$$

В этом выражении через $\Delta G^{A(B)}$ обозначено полное число возможных конформаций макромолекулы сополимера АВ (гомополимера В).

Обозначим через v_0 объем звена макромолекулы. Тогда $V = v_0 N_{\text{яч}}$, где $N_{\text{яч}}$ имеет смысл числа ячеек, а $\phi = M_A N_A / N_{\text{яч}}$, $\psi = M_B N_B / N_{\text{яч}}$, $\rho(t) = \overline{A(t)} / N_{\text{яч}}$ – объемная доля сополимера, гомополимера и звеньев типа А соответственно. Используя при $M_A, M_B \gg 1$ формулу Стирлинга и

учитывая условие несжимаемости $\psi = 1 - \phi$, из выражения (П.10) получим

$$\begin{aligned} S(t)/kN_{\text{яч}} &= -\frac{\phi}{N_A} \ln \frac{\phi}{e v_0 N_A} - \frac{1-\phi}{N_B} \ln \frac{1-\phi}{e v_0 N_B} + \\ &+ \frac{\phi}{N_A} \ln \Delta G^A + \frac{1-\phi}{N_B} \ln \Delta G^B - \rho(t) \ln \frac{\rho(t)}{\phi} - (\text{П.11}) \\ &- [\phi - \rho(t)] \ln \frac{\phi - \rho(t)}{\phi}. \end{aligned}$$

Для несжимаемой смеси макромолекул, содержащих два типа звеньев, энергия взаимодействий в системе разорванных звеньев в расчете на одну ячейку имеет вид [32]

$$\begin{aligned} E_{\text{р.з}}/kTN_{\text{яч}} &= \chi_{AA}\rho^2/2 + \chi_{AB}(1-\rho)\rho + \\ &+ \chi_{BB}(1-\rho)^2/2. \end{aligned} \quad (\text{П.12})$$

Опуская в выражениях (П.11) и (П.12) несущественные линейные по ρ и по ϕ слагаемые (которые не вносят вклада в производные химических потенциалов по ρ и по ϕ), из уравнения (П.1) получаем выражение для свободной энергии в расчете на одну ячейку, которое в точности совпадает с формулой (19).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jayabalan M. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 1. P. 43.
2. Braun S.B. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 2. P. 598; Akkapeddi M.K., Van Buskirk B. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 2. P. 602; Park I., Paul D.R. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 2. P. 608; Hobbs S.Y., Stanley T.J., Phanstiel O. // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 2. P. 614.
3. Paul D.R., Barlow J.W., Keskkula H. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1988. V. 12. P. 399.
4. Grassi N., Scott G. Polymer Degradation and Stabilization. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1985.
5. Черкезян В.О., Литманович А.Д., Годовский Ю.К., Литманович А.А., Хромова Т.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 112.
6. Черкезян В.О., Артамонова С.Д., Хромова Т.Н., Литвинов И.А., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 225.
7. Musto P., Wu L., Karasz F.E., MacKnight W.J. // Polymer. 1991. V. 32. № 1. P. 3.
8. Chien Y.Y., Pearce E.M., Kwei T.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1991. V. 29. № 6. P. 849.
9. Litmanovich A.D., Cherkezyan V.O. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 11. P. 1041.
10. Ермаков И.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2595.
11. Ермаков И.В., Лебедева Т.Л., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 84.
12. Binder K., Sillescu H. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1989. Suppl. P. 297.
13. Klein J. // Science. 1990. V. 250. P. 640.
14. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
15. Kramer E.J., Green P.F., Palmstrom C. // Polymer. 1984. V. 25. P. 473.
16. Binder K. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 6387.
17. Brochard F., Jouffroy F., Levinson P. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 10. P. 1638.
18. Jilge W., Carmesin I., Kremer K., Binder K. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 23. P. 5001.
19. Hess W., Nagele G., Akcasu A.Z. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 12. P. 2223.
20. Marshall U., Fisher E.W., Herkt-Metzky Ch., Fytas G. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1986. V. 24. № 4. P. 191.
21. Fytas G. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 6. P. 1430.
22. Jones R.A.L., Klein J. // Nature. 1986. V. 321. № 6065. P. 16.
23. Jordan A.E., Ball R.C., Donald A.M., Fetters L.J., Jones R.A. L., Klein J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 1. P. 235.
24. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations. N.Y.: Wiley, 1971.
25. Базаров И.П. Термодинамика. 3-е изд. М.: Вышш. шк., 1983.
26. Haken H. Synergetics. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
27. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
28. Куни Ф.М. Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981.
29. Brochard-Wyart F. // Studies in Polymer Science. Amsterdam: Elsevier, 1988. V. 2. P. 249.
30. Gennes P.G. Scaling Concepts in Polymer Science. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979.
31. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. М.: Наука, 1987.
32. Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. Томск: Раско, 1991.
33. Лишиц И.М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1968. Т. 55. № 6. С. 2408.
34. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

Theory of Macromolecular Reaction in the Polymer Mixture Complicated by Diffusion

V. V. Yashin, I. V. Ermakov, A. D. Litmanovich, and N. A. Platé

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Science,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – Reaction between macromolecules in polymer mixture is studied theoretically taking account of diffusion. The copolymer formed is nonuniform in structure and composition; thus, the reaction system becomes multicomponent and an additional entropic term arises in the expression for the free energy. The free energy is calculated using two independent methods. The evolution of the system is described in terms of concentration (volume fraction) profiles of interacting *chains* and transforming *units*. Approximated expressions for rate constants were obtained assuming fast diffusion. Calculations show the influence of such factors as interchain effect, ratio of chain lengths of the components, reaction rate constants, and Flory–Huggins parameter on the change of the structure in the course of the process.