

УДК 541(64+24)

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ОБМЕНА В СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО¹

© 2002 г. О. А. Кононенко, Я. В. Кудрявцев, А. Д. Литманович

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

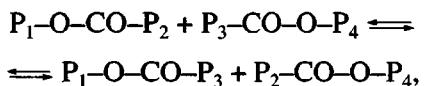
Поступила в редакцию 06.12.2001 г.

Принята в печать 26.03.2002 г.

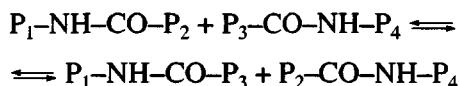
Методом Монте-Карло проведено численное моделирование реакции прямого межцепного обмена в однородной смеси линейных полимеров. Эволюция молекулярно-массового и блочно-массового распределений изучена для двух типов начальных условий: смеси двух полимеров, имеющих распределение Флори, и смеси монодисперсных полимеров. В ходе реакции молекулярно-массовое распределение релаксирует к единому распределению Флори, а блочно-массовое гораздо медленнее принимает вид распределения Бернули. Эволюция блочно-массового распределения исследована впервые. Показано, что на ранних стадиях реакции состав сополимера (продукта реакции) может существенно отличаться от состава смеси в целом. Описание переходных молекулярно-массовых распределений методом Монте-Карло хорошо согласуется с результатами теоретических расчетов.

ВВЕДЕНИЕ

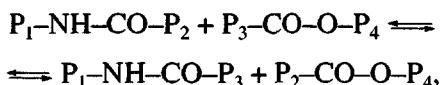
При переработке смесей конденсационных полимеров, содержащих сложноэфирные или амидные группы, протекают реакции межцепного обмена. Различают два типа таких реакций: прямой обмен и обмен с концевой группой [1]. В ходе прямого обмена, примерами которого являются процессы трансэтерификации



трансамидирования



и эфир-амидного обмена

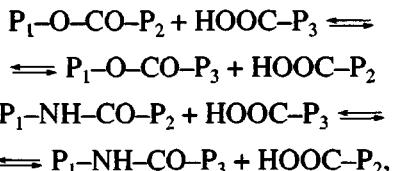
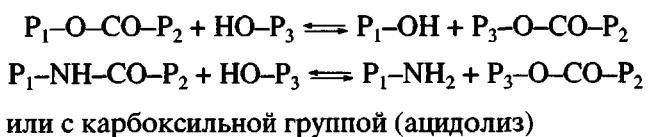


в реакцию вступают две внутренние группы.

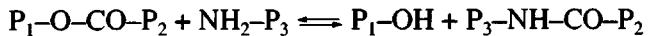
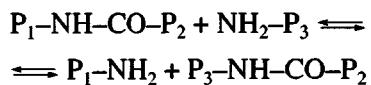
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-03-33193, 01-03-06232 и 00-15-97358) и Российской академии наук (проект 127 6 Конкурса-экспертизы научных проектов молодых ученых РАН).

E-mail: yar@ips.ac.ru (Кудрявцев Ярослав Викторович).

При обмене с концевой группой внутренняя эфирная или амидная группа цепи реагирует с концевой гидроксильной группой (алкоголиз)



или с аминогруппой (аминолиз)



Реакции межцепного обмена приводят к перераспределению длинных последовательностей звеньев между различными цепями, при этом образуются мультиблочные сополимеры. С помощью обменных реакций можно контролировать структуру полимерных смесей, улучшать их совместимость, создавать новые полимерные материалы.

Экспериментально исследованы десятки полимерных систем, в которых протекают реакции

межцепного обмена [1–5]. Обнаружено, что все виды обменных реакций приводят к равновесным молекулярно-массовому и блочно-массовому распределениям (БМР) в цепях продуктов реакции. Так, для линейных макромолекул устанавливается ММР Флори и БМР Бернулли. Скорость реакций может быть существенно увеличена добавлением катализаторов. Наибольший интерес представляет исследование строения промежуточных продуктов реакции – мультиблочных сополимеров.

Количественные данные о кинетике обменных реакций получают методом ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , а также методом малоуглового рассеяния нейтронов (SANS). Метод ЯМР позволяет определять диадный или триадный состав полимерных цепей, а, значит, следить за изменением средних длин блоков разных типов с конверсией [6, 7]. Предположив, что межцепной обмен – реакция второго порядка между различными диадами, протекающая в однородной смеси и характеризующаяся единственной константой скорости, можно оценить эту константу и энергию активации реакции [7]. Применение метода ЯМР наиболее целесообразно на поздних стадиях реакции, когда длина блоков в среднем составляет несколько звеньев.

При малых конверсиях большей чувствительностью обладает метод SANS, при его использовании один из компонентов смеси предварительно дейтерируют. По зависимости обратной интенсивности рассеяния от квадрата волнового вектора (график Зимма) определяют среднюю длину дейтерированных и недейтерированных блоков [8]. Используя простое кинетическое уравнение, описывающее образование и исчезновение границ между блоками, рассчитывают константу скорости реакции. В случае обмена с концевой группой найденная константа уменьшается с ростом средней ММ образца, а для реакции прямого обмена такой зависимости нет. В отличие от метода ЯМР, метод SANS дает возможность исследовать протекание обменной реакции в расплаве частично дейтерированного гомополимера.

Более сложный, но и более чувствительный масс-спектрометрический метод применяли для исследования реакции межцепного обмена в смеси ПЭТФ с полиэтиленадипинатом [9]. Поскольку указанным методом удалось идентифицировать последовательности звеньев вплоть до октамеров, была получена информация как о строении цепей сополимера – продукта реакции, так и о строении цепей в смеси в целом.

В то же время количественная интерпретация эксперимента связана с рядом ограничений. Во-

первых, методы ЯМР и SANS позволяют анализировать только строение смеси в целом, которое может существенно отличаться от строения цепей сополимера на малых конверсиях, когда велико содержание гомополимеров.

Во-вторых, интерпретация осложняется для гетерофазных систем. В работе [4] отмечено, что кинетика обменной реакции и строение продукта существенно зависят от совместимости исходной смеси и от условий процесса. Поскольку большинство пар гомополимеров несовместимы, протекание реакции может сопровождаться процессом фазового разделения, причем образование случайных сополимеров в ходе реакции препятствует разделению. За конкуренцией между фазовым разделением и реакцией межцепного обмена можно наблюдать косвенно с помощью метода SANS [10] или непосредственно с помощью фазоконтрастной микроскопии [11]. В работе [11] проведена количественная интерпретация экспериментальных данных в рамках линейной теории спинодального распада [12]. Авторы вывели соотношение между параметром Флори-Хаггинаса, начальным строением цепей и наблюдаемой константой скорости реакции, с помощью которого можно качественно определить, произойдет реакционное совмещение на линейной стадии спинодального распада или нет.

Таким образом, существующие экспериментальные данные позволяют оценить некоторые усредненные характеристики реагирующей смеси. Вместе с тем для направленного проведения межцепного обмена и интерпретации свойств продукта реакции необходима как можно более полная информация об эволюции ММР и БМР полимера.

Ряд общих результатов был получен при теоретическом изучении модельных полимерных систем, в которых протекают обменные реакции. Рассмотрение ограничивалось однофазными системами в пренебрежении внутрицепными реакциями, приводящими к образованию циклических молекул.

В работах [13, 14] развит простой статистический метод расчета характеристик ММР и БМР при заданной конверсии, не требующий решения кинетических уравнений. В качестве эффективного времени использовали число актов обмена в расчете на цепь среднечисленной степени полимеризации. Предполагали, что процесс обмена протекает в две стадии: сначала разрывается определенное число случайно выбранных связей, затем полученные участки цепей однородно перемешиваются и случайным образом соединяют-

ся друг с другом так, чтобы восстановить исходное число цепей. Расчет переходных ММР и БМР был проведен для случая, когда в начальный момент компоненты смеси – гомополимеры А и В имеют наиболее вероятное ММР.

В работе [15] показано, что описанный выше метод обладает существенным недостатком: строение цепей после n разрывов и рекомбинаций в расчете на среднечисленную цепь не идентично строению цепей после k разрывов и рекомбинаций, а затем еще $n-k$ разрывов и рекомбинаций. Этого недостатка лишен кинетический метод, опирающийся на решение дифференциальных уравнений, описывающих эволюцию функций ММР и БМР.

В рамках кинетического метода акт реакции прямого обмена состоит из разрыва двух цепей при их контакте и немедленной перекрестной рекомбинации возникших концов друг с другом (см. уравнения реакций). При обмене с концевой группой разрывается цепь, атакуемая концом другой цепи, и один из возникших концов сразу соединяется с атакующим концом. Именно такой механизм принимают для обменных реакций, протекающих в отсутствие катализатора [16].

В работах [17, 18] выведены кинетические уравнения для реакций прямого обмена и обмена с концевой группой соответственно. Простой вид кинетических уравнений, допускающий аналитическое решение, недавно был найден одним из авторов [15, 19]. В частности, для реакции прямого обмена

$$\frac{dm_i}{dt} = k \left(\sum_{r=1}^i \sum_{j=r}^{\infty} \sum_{l=i-r+1}^{\infty} m_j m_l / \bar{N} - i m_i \right), \quad (1)$$

где функция ММР $m_i = m_i(t)$ есть число цепей, состоящих из i звеньев, \bar{N} – среднечисленная степень полимеризации (не меняется в ходе реакции), k – эффективная константа скорости реакции размерностью с^{-1} . Переходя к непрерывному дифференциальному распределению $\phi(x, t)dx =$

$$= m_i(t) / \left(\sum_{i=1}^{\infty} m_i(t) \right), \text{ где } x = i / \bar{N},$$

нетрудно получить

$$\text{решение для производящей функции распределения } \phi(p, t) = \int_0^{\infty} e^{-px} \phi(x, t) dx \text{ в виде}$$

$$\phi(p, t) = \frac{\tau + \phi_0(p + \tau) \times (p(p + \tau) - \tau)}{\tau(1 - \phi_0(p + \tau)) + p(p + \tau)} \quad (2)$$

Здесь безразмерное время $\tau = k\bar{N}t$ совпадает с числом разрывов в расчете на цепь из \bar{N} звеньев,

$$\phi_0(p + \tau) = \int_0^{\infty} e^{-(p+\tau)x} \phi(x, 0) dx, \text{ } p \text{ – комплексный па-}$$

раметр производящей функции.

С помощью соотношения (2) можно найти функцию переходного ММР $\phi(x, t)$ для произвольно заданного начального ММР $\phi(x, 0)$. В случае исходной смеси двух компонентов, имеющих распределение Флори, но с различной среднечисленной степенью полимеризации, было показано [15], что характеристики переходного ММР – среднемассовая и z -средняя степени полимеризации, найденные с помощью статистического [13, 14] и кинетического [15–19] подходов, могут заметно различаться: кинетический подход предсказывает более медленную релаксацию ММР к единому распределению Флори.

Для исходной смеси, состоящей из цепей одинаковой степени полимеризации, ММР также релаксирует к распределению Флори, причем результаты аналитических расчетов хорошо согласуются с результатами численного решения кинетических уравнений, выполненного в работе [17].

Аналитическое выражение для производящей функции переходного ММР было получено и для реакции обмена с концевой группой [19]. Оказалось, что в этом случае скорость релаксации ММР к равновесному виду – распределению Флори не зависит от \bar{N} , в то время как в случае прямого обмена эта скорость увеличивается с ростом \bar{N} . Таким образом, показана принципиальная возможность определить преобладающий тип обменной реакции по данным переходного ММР.

Хотя с помощью кинетического метода получен ряд существенных результатов, касающихся эволюции ММР, важная задача кинетического описания эволюции БМР до сих пор полностью не решена [5].

Помимо этого и при количественной интерпретации экспериментов и при построении теоретических моделей предполагалось, что обменная реакция протекает с единственной константой скорости. Очевидно, однако, что для трансэтерификации в смеси полимеров существенно разного строения это условие не будет выполняться. Кроме того, даже в расплаве гомополимера могут протекать одновременно прямой обмен и обмен с концевой группой, константы скорости которых обычно существенно различны [2, 5]. Это означает, что для многих систем рассмотренные выше

подходы не смогут количественно описать экспериментальные данные.

Способом, пригодным для описания детально-го строения полимерных цепей, участвующих в обменных реакциях, является математическое моделирование методом Монте-Карло, который успешно применяется для решения разнообразных задач статистической физики и химии макромолекул [20], в том числе для описания химических реакций [21]. Ряд работ посвящен использованию метода Монте-Карло непосредственно для исследования обменных реакций в полимерных системах [22–24]. Во всех этих работах принималась такая же модель реакции, как и для кинетического метода, т.е. за каждый разрывом цепи следовало немедленное соединение образовавшихся концов.

Моделирование обменной реакции между двумя химически идентичными полиэфирами проводилось в работе [22]. Один из компонентов смеси содержал в начальный момент 1800 цепей, а другой – 7200 цепей, оба имели ММР Флори со среднечисленной степенью полимеризации 60 и 15 соответственно. Предполагали, что одновременно протекают прямой обмен и обмен с концевой группой. Было показано, что 0,3 акта обмена в расчете на звено достаточно для установления в смеси единого ММР Флори. Этот результат был подтвержден экспериментально методом ГПХ для смеси из двух образцов ПЭГФ.

В работе [23] с помощью моделирования методом Монте-Карло сравнивали состав сополимера – продукта обменной реакции с составом смеси в целом. Оказалось, что эти составы идентичны, если реакция протекает по механизму прямого обмена, и существенно отличаются на начальных стадиях обмена с концевой группой, причем разница возрастает с увеличением отношения начальных среднечисленных ММ компонентов смеси. В данном исследовании учитывали возможность образования кольцевых цепей.

Необходимо отметить, что вывод о неизменности состава сополимера для реакции прямого обмена представляется сомнительным: отношение средней длины блока А и блока В в цепи сополимера, образующейся из гомополимерных цепей А и В, пропорционально отношению длины этих цепей. Если отношение длины гомополимеров не совпадает с отношением их массы, то состав сополимера, образующегося на начальных стадиях реакции, должен отличаться от состава смеси. Возможно, процесс выравнивания состава сополимера и состава смеси протекает в общем случае очень быстро, из-за чего он мог остаться незамеченным в работе [23].

Одним из параметров, характеризующих БМР сополимера АВ, является вероятность границы между звеньями А и В. Изменение этого параметра в ходе обменной реакции изучали методом Монте-Карло в работе [24]. Было показано, что рандомизация сополимера протекает быстрее с уменьшением разницы начальных среднечисленных ММ компонентов и не зависит от начального состава смеси. Для механизмов прямого обмена и обмена с концевой группой обнаружен синергетический ускоряющий эффект. При всех начальных условиях вероятность границы между звеньями А и В достигала равновесного значения за время, в ~100 раз большее времени установления единого ММР Флори в реагирующей смеси. Отметим, однако, что эволюция БМР в работе [24] не описана.

Таким образом, на основании литературных данных можно сделать вывод, что моделирование с помощью метода Монте-Карло успешно используют для исследования обменных реакций между полимерами. В то же время опубликованные данные об эволюции БМР в ходе таких реакций отсутствуют, хотя очевидно, что многие важные свойства сополимера как материала определяются функцией БМР, а не только его составом или числом границ между блоками А и В. Цель данного исследования – разработка алгоритма моделирования методом Монте-Карло межцепного обмена в смеси двух совместимых полимеров и реализация его в виде компьютерной программы, позволяющей описывать зависимость ММР и БМР реагирующей смеси от конверсии.

АЛГОРИТМ МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА

Исследование реакции межцепного обмена методом Монте-Карло проводили для однородной смеси (расплава) полимеров А и В. Принимали, что реакция протекает только по механизму прямого обмена, при этом каждая цепь степени полимеризации N содержит $(N - 1)$ реакционно-способную связь. Акт реакции заключался в следующем: две цепи разрываются по случайно выбранным связям и обмениваются своими участками, имеющими номера связей большие, чем у реагирующих связей, так что общее число цепей и связей в ходе реакции не изменяется. Как и в теории [13–15, 17–19], реакции между связями одной цепи не рассматривали, чтобы исключить образование циклических макромолекул. Принимали, что реакционная способность всех связей одинакова, это выполняется, например, для полигидроксикислот.

Тип блока	Длина блока						
A	67	B	32	... и так далее для всех блоков первой цепи		B	109
Первая ячейка первой цепи	Вторая ячейка первой цепи	Последняя ячейка первой цепи	Первая ячейка второй цепи (еще не занята)	Вторая ячейка второй цепи	A	83	... и так далее для всех блоков всех цепей

Рис. 1. Строение файла длины блоков. Пояснения в тексте.

Информация о ММР и БМР системы хранилась в виде двух файлов: файла длины цепей (файл 1) и файла длины блоков (файл 2). В начальный момент каждой цепи случайным образом присваивался порядковый номер, т.е. сопоставлялась одна ячейка файла 1, таким образом, количество ячеек файла 1 совпадало с количеством цепей в системе. Каждая ячейка файла 1 содержала два числа: количество связей в цепи N_j и количество блоков в цепи M_j (j – номер ячейки). В файле 2 каждой цепи отводилось столько ячеек, сколько блоков эта цепь имеет в данный момент. В каждой ячейке файла 2 хранилось два параметра: тип блока (A или B) и количество звеньев в этом блоке (длина блока). Поскольку в ходе реакции количество блоков в цепях увеличивалось, файл 2 содержал резервные ячейки между ячейками, относящимися к разным цепям (рис. 1).

Для проведения акта реакции выбирали случайным образом два числа от 0 до 1 и умножали их на общее количество связей в системе. Полученные числа считались абсолютными номерами реагирующих связей. Далее определяли цепи, к которым принадлежат выбранные связи и относительные номера связей в этих цепях. Допустим, для реакции была выбрана связь с абсолютным номером n_1 . Тогда суммировали величины N_j в файле 1, пока сумма не превысит n_1 . Та ячейка, на которой происходило это превышение, и соответствовала цепи, содержащей выбранную связь. Если номер ячейки (цепи) s , то относительный номер выбранной связи будет $n_1^{\text{отн}} = n_1 - \sum_{j=1}^{s-1} N_j$. Аналогично находили относительный номер второй выбранной для реакции связи $n_2^{\text{отн}} = n_2 - \sum_{j=1}^{r-1} N_j$, где r – номер ячейки (цепи), к которой эта связь принадлежала. В результате обмена в цепи с номером s оказывалось $n_1^{\text{отн}} + N_s - n_2^{\text{отн}}$ связей, а в цепи с номером $r - (n_2^{\text{отн}} +$

$+ N_s - n_1^{\text{отн}})$ связей. Эти величины записывались в файл 1 вместо прежних значений N_s и N_r , соответственно. Указанным способом в ходе реакции обновляли информацию о ММР системы.

Отыскав цепь, к которой относится выбранная для реакции связь, по содержимому файла 2 определяли более точные координаты связи: номер и тип блока и относительный номер связи в блоке. Это позволяло выяснить тип диады (AA, AB, BA или BB), в которой находится реагирующая связь. В зависимости от окружения выбранных связей в результате прямого обмена число блоков в цепи оставалось неизменным, увеличивалось или уменьшалось на единицу. Соответственно после каждого акта реакции модифицировали содержимое файлов 1 и 2: изменяли длину блоков, к которым относились реагировавшие связи, при возникновении новых блоков использовали резервные ячейки, при уменьшении числа блоков в цепях ячейки освобождали и переводили в резерв.

В ходе каждого акта реакции происходил разрыв двух цепей, поэтому время реакции удобно было измерять в числе разрывов, приходящихся на среднечисленную цепь, как это делалось и в теории [13–15]. По достижении заданного числа разрывов, производилась обработка содержимого файлов 1 и 2 для нахождения функций ММР и БМР, из которых по известным формулам [25] можно было найти любые характеристики этих распределений.

Описанный алгоритм Монте-Карло моделирования был реализован в виде программы на языке Borland Pascal 7.0. В качестве исходных данных в программу вводили следующую информацию: общее число макромолекул в системе, исходные ММР полимеров A и B, массовую долю полимера A и время вывода результатов. Программа позволяла рассчитывать численное и весовое ММР, БМР для всей смеси, БМР только для сополимера, среднемассовую степень полимеризации цепи N_w , среднечисленную и среднемассовую длину

высокомолекулярные соединения Серия А том 44 № 8 2002

блоков А и В как для всей смеси, так и только для сополимера.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Расчеты проводили для двух типов начальных условий: смесь гомополимеров А и В, имеющих

ММР Флори, и смесь монодисперсных гомополимеров А и В.

В первом случае переходные распределения могут быть найдены аналитически. Массовая функция дифференциального ММР задается выражением [15]

$$\rho(x, \tau) = x \sum_{i=1}^2 \frac{(-1)^i e^{(p_i - \tau)x} (p_i(\alpha + \beta - \alpha\beta) + \alpha\beta + \tau(1 - \alpha - \beta + \alpha\beta))}{p_2 - p_1}, \quad (3)$$

где $p_{1,2} = (\tau - \alpha - \beta \pm D^{1/2})/2$, $D = (\alpha - \beta - \tau)^2 + 4\tau(\alpha - 1)$, $x = i/\bar{N}$, $\alpha = \bar{N}/\bar{N}_A$, $\beta = \bar{N}/\bar{N}_B$, i – число звеньев в цепи, $\bar{N} = \bar{N}_A \bar{N}_B / ((1-g)\bar{N}_A + g\bar{N}_B)$ – среднечисленная степень полимеризации для всей смеси, \bar{N}_A и \bar{N}_B – начальные среднечисленные степени полимеризации полимеров А и В, g – массовая доля полимера А в смеси, τ – эффективное время, выраженное в числе разрывов в расчете на цепь степени полимеризации \bar{N} .

Если оба полимера А и В в начальный момент имеют ММР Флори, то БМР как для сополимера – продукта реакции, так и для всей смеси в любой момент представляет собой также распределение Флори [5]. Для блоков типа А

$$\Psi_A(i, \tau) = i\theta^{i-1}(\tau)(1 - \theta(\tau))^2, \quad (4)$$

$$\text{где } \theta(\tau) = 1 - (1 - \bar{N}^{-1})(1 - g)(1 - e^{-\tau/\bar{N}}) - \bar{N}^{-1} - 2(\bar{N}_A^{-1} - \bar{N}^{-1})(ge^{-\tau/(2\bar{N})} - (g - 1/2)e^{-\tau/\bar{N}})$$

Средняя длина блока А $n_A(\tau) = (1 - \theta(\tau))^{-1}$ уменьшается со временем, при $\tau \rightarrow \infty$ стремясь к равновесному значению $n_A^{eq} = (1 - g(1 - \bar{N}^{-1}))^{-1}$.

Для смеси монодисперсных полимеров аналитическое представление найдено только для переходного ММР, причем оно имеет достаточно громоздкий вид [15].

На рис. 2–6 представлены переходные ММР и БМР, причем теоретические зависимости показаны кривыми, а результаты моделирования нанесены в виде точек.

На рис. 2 приведены единое начальное ММР смеси двух гомополимеров ($g = 0.7$), имеющих

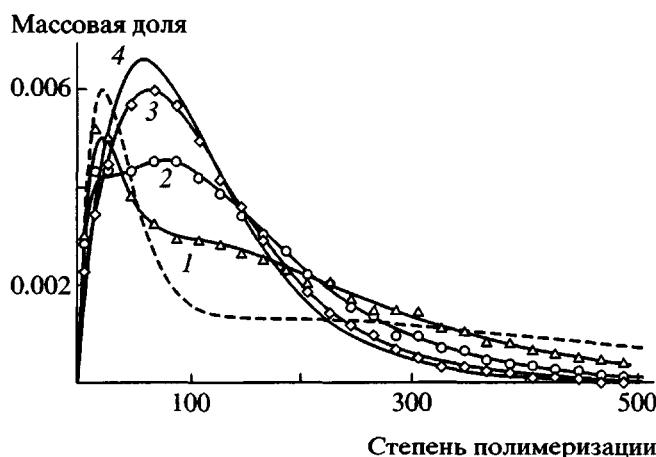


Рис. 2. Эволюция ММР смеси полимеров, изначально имеющих ММР Флори, в ходе реакции прямого межцепочного обмена. Пояснения в тексте.



Рис. 3. Эволюция ММР смеси полимеров в ходе реакции прямого межцепочного обмена. В начальный момент все цепи состоят из 100 звеньев (вертикальная штриховая линия), $g = 0.5$. Пояснения в тексте.

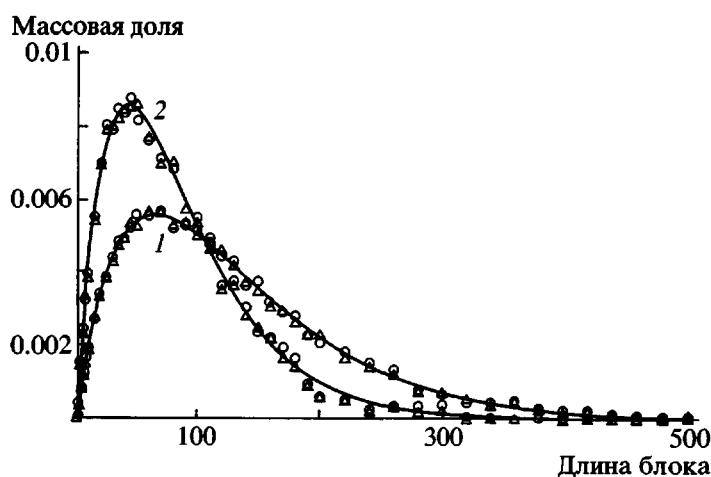


Рис. 4. Переходное БМР звеньев А в сополимере – продукте реакции (кружки) и для смеси полимеров в целом (треугольники) в ходе реакции прямого межцепного обмена при одном разрыве в расчете на среднечисленную цепь. Кривая – распределение Флори со средним значением, равным средней длине блока в этот момент. Расчет проведен для смеси двух компонентов, имеющих ММР Флори при $\bar{N}_A = \bar{N}_B = 100$, $g = 0.5$ (1) и при $\bar{N}_A = 55$, $\bar{N}_B = 550$, $g = 0.5$ (2).

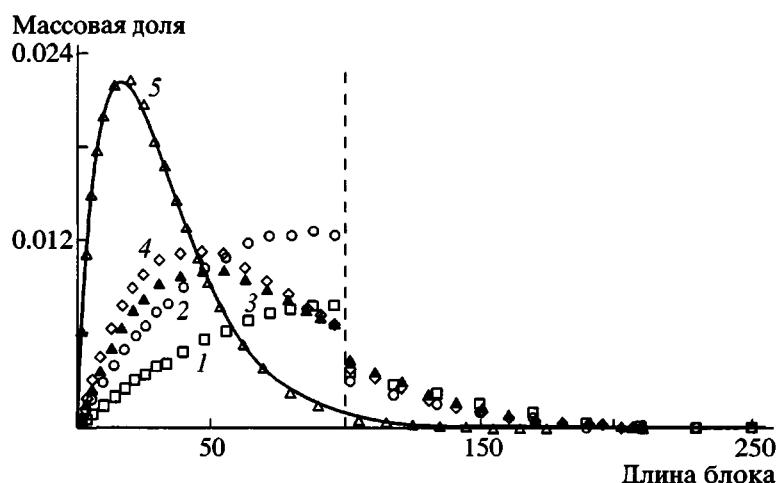


Рис. 5. Переходные БМР звеньев А в сополимере при $\tau = 1$ (1), 3 (3) и для смеси в целом при $\tau = 1$ (2), 3 (4) и 10 (5) в ходе реакции прямого межцепного обмена. В начальный момент все цепи состоят из 100 звеньев (штриховая линия), $g = 0.5$. Для переходных распределений доля блоков из 100 звеньев не показана. Сплошная кривая – распределение Флори со средним значением, равным средней длине блока при $\tau = 10$.

ММР Флори с разными среднечисленными степенями полимеризации $\bar{N}_A = 200$ и $\bar{N}_B = 20$ (штриховая кривая), равновесное единое ММР Флори (кривая 4), а также переходные ММР для $\tau = 1, 3$ и 10 (точки и кривые 1–3 соответственно). Видно, что уже при $\tau = 3$ максимум распределения близок к своему равновесному значению, в дальнейшем скорость релаксации ММР существенно уменьшается. Наблюдается очень хорошее согласие между теоретическими кривыми и результатами моделирования.

Для смеси монодисперсных полимеров релаксация ММР протекает существенно по-другому (рис. 3): положение максимума распределения в этом случае с самого начала совпадает с равновесным (кривая 4), но требуется время для формирования гладкого профиля распределения из начального пика при $i = 100$. При $\tau = 1$ (кривая 1) и 3 (кривая 2) функция ММР еще имеет в точке $i = 100$ заметный пик, принимая значения 0.37 и 0.053 соответственно (на рис. 3 этот пик не показан). Тем не менее, спустя 10 разрывов в расчете на среднечисленную цепь формируется ММР

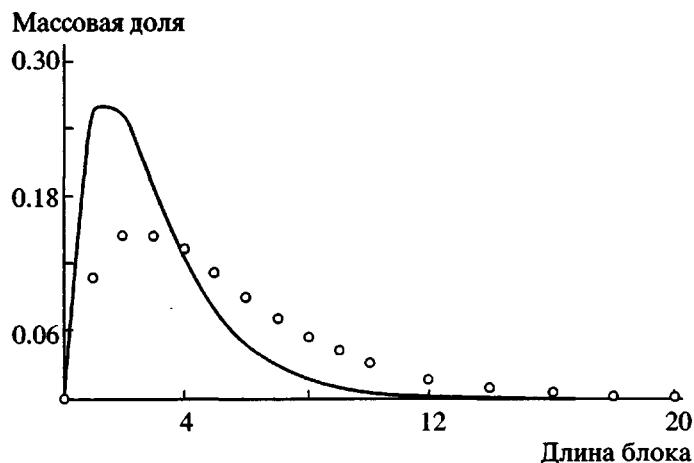


Рис. 6. Переходное БМР звеньев А для смеси (точки) при $\tau = 100$ и равновесное распределение Бернулли (кривая). Исходная смесь та же, что и на рис. 5.

(кривая 3), которое мало отличается от равновесного распределения Флори.

Переходные БМР звеньев А при $\tau = 1$ показаны на рис. 4 для смеси двух гомополимеров, имеющих в начальный момент ММР Флори ($\bar{N}_A = \bar{N}_B$, $g = 0.5$ для зависимостей 1 и $\bar{N}_A/\bar{N}_B = 0.1$, $g = 0.5$ для зависимостей 2). В обоих случаях переходные БМР описываются распределениями Флори в соответствии с предсказаниями теории [5], при этом БМР звеньев А для смеси в целом (треугольники) совпадает с БМР звеньев А в сополимере (кружки).

Однако БМР звеньев А в сополимере и для смеси в целом заметно различаются при малых конверсиях ($\tau \leq 1$), если в качестве начальной взята смесь монодисперсных полимеров (рис. 5, зависимости 1 и 2). При $\tau = 3$ различия БМР уже невелики (зависимости 3 и 4), а при $\tau = 10$ влияние начальных условий вообще не сказывается: БМР звеньев А описывается единой зависимостью 5 и имеет форму распределения Флори (сплошная кривая). В этот момент полидисперсность БМР максимальна. Далее эволюция БМР смеси протекает согласно уравнению (4), т.е. сохраняется распределение Флори, но средняя длина блока А уменьшается со временем. На рис. 5, как и на рис. 3, для переходных распределений доля блоков из 100 звеньев не показана.

Необходимо отметить, что релаксация БМР протекает гораздо медленнее, чем релаксация ММР. На рис. 6 изображено БМР звеньев А при 100 разрывах в расчете на среднечисленную цепь.

Видно, что форма БМР все еще заметно отличается от равновесного распределения Бернулли.

Полученные результаты позволяют перейти к исследованию более реальных моделей, которые в принципе трудно изучать теоретически. Программа моделирования, использованная в данной работе, включает в себя следующие дополнительные возможности, которые не упоминались выше: константы скорости реакции могут быть разными, в зависимости от типа звеньев, окружающих реагирующую связь; ориентация реагирующей связи в цепи может быть произвольной (в рассмотренной модели предполагалось, что цепи всегда обмениваются участками по одну сторону от реагирующих связей); в начальный момент компоненты смеси могут представлять собой сополимеры заданного строения. Связанные с этим модификации алгоритма программы подробно изложены в работе [26].

Было бы интересно также расширить возможности программы, включив в нее реакции, протекающие по механизму обмена с концевой группой. Наконец, чрезвычайно важную и непростую задачу представляет собой исследование межцепного обмена в неоднородной системе, где реакция протекает на межфазной границе и необходимо учитывать подвижность цепей, строение которых меняется со временем. Первый шаг в этом направлении был сделан в работе [27], в которой рассматривали кубическую решетку $60 \times 60 \times 60$, заполненную случайным образом на 60% монодисперсными гомополимерами А и В в массовом соотношении 25:75. Сначала с помощью обменной реакции между однотипными связями было достигнуто распределение Флори со среднечисленной степенью полимеризации 20 для каждого по-

лимера. Затем между звеньями А и В включили отталкивающие взаимодействия, в результате чего в системе произошло фазовое разделение. После этого рассматривали обменные реакции между связями любого типа и строили графики зависимости структурного фактора от волнового вектора и пространственные профили концентрации звеньев А для разных моментов эффективного времени. Было показано, что обменная реакция постепенно уменьшает разницу в составе фаз А и В без изменения характерных размеров доменов. Скорость этого процесса существенно зависела от величины энергии взаимодействия между звеньями. Необходимы дальнейшие исследования в данном направлении, в частности изучение MMP и BMP реагирующих полимеров в области фазовой границы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koning C., van Duin M., Pagnoulle C., Jerome R. // *Prog. Polym. Sci.* 1998. V. 23. № 4. P. 707.
2. Kotliar A.M. // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1981. V. 16. P. 367.
3. Lamba M. // *Polym. Proc. Eng.* 1987–88. V. 5. № 3/4. P. 297.
4. Porter R.S., Wang L.-H. // *Polymer*. 1992. V. 33. № 10. P. 2019.
5. Litmanovich A.D., Platé N.A., Kudryavtsev Ya.V. // *Prog. Polym. Sci.* 2002. V. 27. № 5. P. 915.
6. Yamadera R., Murano M. J. *Polym. Sci. A-1*. 1967. V. 5. № 9. P. 2259.
7. Devaux J., Godard P., Mercier J.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1982. V. 20. № 10. P. 1875.
8. Benoit H.C., Fisher E.W., Sackmann H.G. // *Polymer*. 1989. V. 30. № 3. P. 379.
9. Montaudo G., Montaudo M.S., Scamporrino E., Vitalini D. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 19. P. 5099.
10. Yoon H., Feng Y., Qiu Y., Han C.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. № 8. P. 1485.
11. Tanaka H., Suzuki T., Hayashi T., Nishi T. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 17. P. 4453.
12. Cahn J.W. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 1. P. 93.
13. Kotliar A.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1973. V. 11. № 6. P. 1157.
14. Kotliar A.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1975. V. 13. № 4. P. 973.
15. Kudryavtsev Ya.V. // *Macromol. Theory Simul.* 2000. V. 9. № 8. P. 675.
16. Ramjit H.G. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1983. V. 20. № 7. P. 659.
17. Lertola J.G. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. № 10. P. 2793.
18. Hermans J.J. // *J. Polym. Sci. C*. 1966. V. 12. P. 345.
19. Kudryavtsev Ya.V. // *Macromol. Theory Simul.* 2001. V. 10. № 4. P. 355.
20. Биндер К., Хеерман Д.В. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике. М.: Наука. Физматлит, 1995.
21. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. *Macromolecular Reactions*. New York: Wiley, 1995.
22. Jo W.H., Lee J.W., Lee M.S., Kim C.Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. № 4. P. 725.
23. Montaudo M.S. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 10. P. 2451.
24. Jang S.S., Ha W.S., Jo W.H., Youk J.H., Kim J.H., Park C.R. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. № 10. P. 1637.
25. Мягченков В.А., Френкель С.Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л.: Химия, 1988.
26. Кононенко О.А. Дипломная работа. М.: МГУ, 2001.
27. Jo W.H., Kim J.G., Jang S.S., Youk J.H., Lee S.C. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 5. P. 1679.

Monte Carlo Simulation of the Direct Exchange Reaction in a Polymer Blend

O. A. Kononenko, Ya. V. Kudryavtsev, and A. D. Litmanovich

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The reaction of direct interchain exchange in a homogeneous blend of linear polymers was modeled numerically using the Monte Carlo method. The evolution of the molecular-mass and block-mass distributions was studied for the two types of initial conditions: a blend of two polymers with the Flory distribution and a blend of monodisperse polymers. In the course of the reaction, the molecular-mass distribution relaxes to the total Flory distribution, whereas the evolution of the block-mass distribution to the Bernoulli distribution is considerably slower. The evolution of the block-mass distribution was studied for the first time. At early stages of the reaction, the copolymer (product) composition can differ substantially from the composition of the blend as a whole. The transient molecular-mass distributions obtained by the Monte Carlo method agree well with the results of theoretical calculations.