

УДК 541.64:532.72

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА В СМЕСИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО¹

© 2008 г. А. В. Чертович*, Д. В. Гусева*, Я. В. Кудрявцев**, А. Д. Литманович**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы

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

Поступила в редакцию 05.04.2007 г.
Принята в печать 21.09.2007 г.

С помощью динамического континуального метода Монте-Карло проведено моделирование реакции межцепного обмена в смеси, состоящей из двух контактирующих слоев несовместимых гомополимеров А и В. Впервые исследована эволюция локальных молекулярно-массового и блочно-массового распределений в зависимости от эффективной температуры и скорости реакции. Показано, что взаимное проникновение компонентов происходит по мере образования сополимера в межфазном слое и уменьшения средней длины блока ниже определенного значения, зависящего от температуры. В системе устанавливается состояние динамического равновесия, характеристики которого определяются в основном температурой. Время установления этого состояния и интенсивность компатибилизации на ранних стадиях процесса контролируются скоростью реакции. Проведенные исследования позволяют оценить вклад реакции и диффузии в процессы межцепного обмена.

ВВЕДЕНИЕ

Поликонденсационные полимеры – полиэфиры, полiamиды, поликарбонаты – находят широкое применение благодаря разнообразию их полезных свойств. На основе таких полимеров изготавливают материалы, обладающие повышенной ударной прочностью или термостойкостью, мембранны, композиты с заданной микроструктурой.

При нагревании конденсационных полимеров в процессе переработки протекают реакции межцепного обмена. Наиболее ярко эти реакции проявляются в смесях, приводя к быстрому образованию блок-сополимеров, которые при высокой температуре (250–300°C) постепенно превращаются в сополимеры со случайным распределением звеньев [1–4]. Межцепной обмен может

предотвращать или замедлять макроскопическое фазовое разделение гомогенизированных полимерных смесей [5–7]. В неоднородных смесях сополимер, образованный *in situ* по реакции межцепного обмена, оказывает компатибилизирующее действие, понижая поверхностное натяжение на межфазных границах и увеличивая адгезию между исходными компонентами смеси.

В настоящее время принципы контроля за протеканием обменных реакций разработаны слабо, что препятствует их направленному использованию для получения материалов, обладающих хорошо выраженной морфологией на микро- иnanoуровне. В этой связи исследование модельных систем методом Монте-Карло может оказаться чрезвычайно полезным для понимания того, как различные факторы влияют на кинетику обменных реакций и строение их продуктов.

Наиболее детальное моделирование межцепного обмена в однородной системе провели Кононенко с сотрудниками [8], следя непосредственно за изменением ММР и распределения по длине блоков в сополимере (блочно-массовое распределение)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00988), грантов Президента РФ для молодых ученых (МД-4684.2006.3) и ведущих научных школ (НШ-4676.2006.3), гранта NWO (047.019.003) и Фонда содействия отечественной науке.

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

ление, БМР). Полученные результаты для смесей, исходно состоящих из компонентов как монодисперсных, так и имеющих ММР Флори, хорошо согласуются с предсказаниями теории [9, 10].

Для неоднородных смесей важность численных экспериментов значительно возрастает, поскольку теоретические расчеты пока не проведены даже для простых моделей.

Джо и другие [11] моделировали межцепной обмен в смеси полимеров А и В состава 25 : 75, каждый из которых имел среднечисленную степень полимеризации 20. Сначала цепи размещали на кубической решетке размером $60 \times 60 \times 60$ со степенью заполнения 60%. Звенья А и В, находящиеся в соседних узлах, отталкивались с энергией E_{AB} , значение которой выбирали в диапазоне $(0.05\text{--}0.20)k_B T$. В результате такого взаимодействия в смеси происходило фазовое разделение и формировалась структура, состоящая из двух четко выраженных доменов А и двух В. После этого проводили межцепной обмен и наблюдали постепенное уменьшение различий в составе доменов без существенного изменения их характерного размера. Варьируя параметр E_{AB} , авторы [11] обнаружили, что в сильно несовместимой смеси реакция долгое время протекает только на границах доменов, в то время как при малом значении энергии E_{AB} границы расплываются, по-видимому, в результате взаимодиффузии.

Большой интерес представляет изучение строения продукта межцепного обмена – сополимера АВ. Как показали Youk и Jo [12], если контакты между звеньями А и В энергетически невыгодны, то средняя длина блоков А и В в равновесном состоянии превышает значения, характерные для полностью случайного сополимера. В цитируемой работе исследовали также модель, в которой наиболее длинные блоки А кристаллизуются. В реагирующей системе степень кристалличности сополимера оказывается выше за счет постоянного образования длинных блоков А в аморфной фазе в результате межцепного обмена. Этот эффект был подтвержден экспериментально [13] для сополимера триметилентерефталата и бисфенол-А карбоната. В работе [14] изучали равновесные характеристики сополимера в трехкомпонентной смеси, исходно содержащей гомополимеры А и В, между которыми может протекать

межцепной обмен, и гомополимер С (реагирующий или нет), при различных значениях энергии взаимодействия между звеньями А, В и С.

Не и сотрудники [15] моделировали динамику расплава, исходно состоявшего из двух плоских слоев несовместимых гомополимеров А и В. Реакционноспособные группы находились в каждом звене полимера А и в концевых звеньях полимера В. В ходе межцепного обмена образовывался сополимер, содержащий блоки В постоянной длины и блоки А, средняя длина которых уменьшалась со временем. Это способствовало диффузии сополимера в сторону слоя В, в результате чего профиль концентрации звеньев каждого типа становился асимметричным. Накопление сополимера на межфазной границе улучшало адгезионные свойства смеси, однако приводило к заметному снижению скорости реакции со временем. Отметим, что начальная скорость межцепного обмена, принятая в работе [15], существенно превышает характерные экспериментальные значения.

Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на успехи, достигнутые при моделировании методом Монте-Карло динамики полимерных смесей в ходе реакции межцепного обмена, ряд принципиальных вопросов до сих пор оставался неисследованным.

Во-первых, строение образующегося сополимера описывали либо проводя усреднение по всей системе [12, 14], либо ограничиваясь самой группой локальной характеристикой – составом цепи [15]. В первом случае удавалось получить лишь общие сведения о глубине протекания реакции, во втором было показано, что состав сополимера существенно изменяется в направлении, перпендикулярном межфазной границе. Естественным обобщением этих исследований представляется описание в терминах локальной функции БМР сополимера, что позволило бы детализировать процесс реакционной компатибилизации и получить информацию об эволюции различных характеристик реагирующей смеси во времени и пространстве.

Во-вторых, во всех цитированных работах динамика полимеров моделировалась на кубической решетке по алгоритму флюктуирующей длины связи [16, 17]. Вместе с тем известно [18], что при наличии в системе случайных сополимеров

использование решеточных методов может приводить к появлению артефактов, проявляющихся в существенном замедлении релаксационных процессов. Таким образом, не вполне ясно, в какой степени наблюдавшееся в работе [15] уменьшение скорости межцепного обмена при накоплении сополимера на межфазной границе отражает реальные свойства исследуемой системы. Возможное решение этой проблемы связано с использованием континуальных моделей [18–20], в которых решетка не используется и описанные выше трудности не возникают.

Наконец, представляет интерес изучение наиболее общей модели обменной реакции, когда оба компонента смеси содержат реакционноспособные группы и на концах цепей, и в каждом внутреннем мономерном звене, а подвижность цепей и константа скорости обмена (или набор констант) могут варьироваться как независимые параметры.

В данной работе предпринята попытка решить проблемы, поставленные выше. Нами проведено моделирование межцепного обмена с участием концевой группы в расплаве смеси несовместимых полимеров методом Монте-Карло. Примерами реакций такого типа служат алкоголиз, ацидолиз, аминолиз. В качестве исходной системы рассмотрены два соприкасающихся слоя гомополимеров А и В. Основной целью являлось описание реакционно-диффузионных процессов на межфазной границе в терминах локальных ММР и БМР. Для этого впервые был применен динамический континуальный метод Монте-Карло, в котором для описания внутрицепных и межцепных взаимодействий использованы соответственно потенциал гармонического осциллятора и потенциал Морзе.

До настоящего времени моделирование динамики расплавов полимеров сопряжено с существенными ограничениями на общий размер системы. Поэтому нами изучено поведение достаточно коротких цепей (среднечисленной длиной 16) в ячейке $16 \times 16 \times 16$, линейный размер которой лишь вчетверо превышает равновесный (гауссов) размер средней макромолекулы. Предварительные расчеты показали, что исследование реакционной компатibilизации в такой системе возможно, если ввести в модель запрет на образование наиболее коротких цепей А и В. Более

детально такое ограничение обсуждается в следующем разделе, содержащем подробное описание модельной смеси и метода исследования.

МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

Для моделирования диффузии и химической реакции в расплаве смеси полимеров использовали динамический континуальный метод Монте-Карло, впервые предложенный в работе [19] и позволяющий избегать возникновения решеточных артефактов. В рамках выбранной модели макромолекула представляется системой “бусинок” (звеньев), соединенных “пружинками” (связями). Каждая бусинка включает группу атомов в основной цепи и является центром приложения потенциалов, а пружинки заменяют химические связи, которые могут разрываться и образовываться вновь в ходе реакции межцепного обмена.

Полная энергия полимерного расплава (в единицах $k_B T$) складывается из двух составляющих:

$$U = U_{\text{bond}} + U_{\text{nonbond}},$$

где U_{bond} – энергия ковалентных связей в макромолекулах, U_{nonbond} – энергия объемных взаимодействий между мономерными звеньями.

Энергия связей дается формулой

$$U_{\text{bond}} = m_N \sum_{i=1}^N U(l_i)$$

Здесь m_N – число цепей, включающих N реакционноспособных связей, l_i – расстояние между двумя соседними по цепи звеньями. Взаимодействие между такими звеньями описывается обрезанным потенциалом гармонического осциллятора

$$U(l) = k_s(l - l_0)^2, \quad l_{\min} < l < l_{\max}$$

$$U(l) = \infty, \quad l \leq l_{\min}, \quad l \geq l_{\max}$$

$$l_0 = \frac{l_{\min} + l_{\max}}{2},$$

где k_s , l_{\min} , l_{\max} – соответственно жесткость, минимальная и максимальная разрешенная длина каждой пружинки. Потенциалы валентных углов и углов внутреннего вращения не вводились в силу выбранной степени огрубления модели.

Объемные взаимодействия между звеньями задаются потенциалом Морзе

$$U_{\text{nonbond}} = \sum_{i < j} U_M(r_{ij})$$

$$U_M(r)/E = \exp[-2\alpha(r - r_{\min})] - 2\exp[-\alpha(r - r_{\min})]$$

Параметр r_{\min} определяет положение минимума потенциала, α – радиус взаимодействия, E – характерное значение потенциала в единицах $k_B T$.

Выбирая параметры равными $E = 0.1\text{--}1.0$, $\alpha = 24$, а внутренние единицы длины таким образом, что $r_{\min} = 0.9$, с высокой степенью точности можно считать, что $U_M(1) \approx 0$. Это позволяет использовать алгоритм связанных списков [21] для быстрого составления таблицы взаимодействующих звеньев с линейным размером ячейки, равным единице, что значительно повышает производительность программы. При выборе параметров $l_{\min} = 0.4$, $l_{\max} = 1$, $k_s = 10$ вероятность пересечения связей полимера во время случайного перемещения звеньев пренебрежимо мала, и делать соответствующую проверку не нужно, что также заметно повышает скорость счета. В работе [20], где с помощью аналогичной версии метода Монте-Карло моделировали равновесные свойства дендримеров в растворе, исследовали вопрос о соответствии внутренних программных единиц реальным. На основе сопоставления результатов моделирования с экспериментальными было показано, что одна внутренняя единица длины равна ~ 0.38 нм, т.е. длине трех связей С–С макромолекулы. Поскольку значения параметров потенциалов U_{bond} и U_{nonbond} , использованные нами и в работе [20], близки, можно предположить, что сделанная оценка приближенно верна и для данной работы, т.е. средняя длина пружинки ($l_0 \approx 0.7$) близка к длине двух связей С–С.

Более подробно описание модели, ее применения для исследования различных полимерных систем и сопоставление с экспериментальными результатами приведены в обзоре [18].

Диффузионная подвижность мономерных звеньев приводит к изменению конформации макромолекул, в то время как обменные реакции влияют на распределение цепей по длине (ММР) и звеньев в этих цепях (БМР). Конформационную динамику системы моделировали по известному

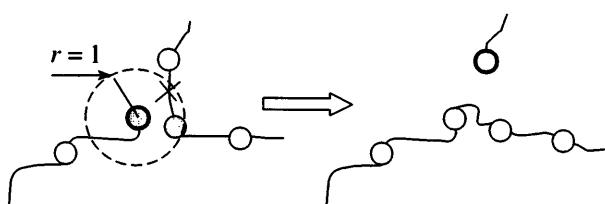


Рис. 1. Схема реакции межцепного обмена.

алгоритму Метрополиса. Каждое новое положение макромолекулы получали из предыдущего смещением произвольно выбранного звена (бузинки) на вектор $\Delta r = \{\Delta x, \Delta y, \Delta z\}$, где $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ – случайные величины, равномерно распределенные в интервале $(-0.25, +0.25)$. Вероятность такого перехода определяется разностью потенциальной энергии ΔU в конечном и исходном состояниях: изменение конформации происходит, если величина $W = \exp(-\Delta U/T)$ (T – эффективная температура) превышает случайное число из интервала $(0, 1)$, в противном случае конформация макромолекулы остается прежней.

После определенного количества τ конформационных шагов Монте-Карло проводили реакционный шаг, моделирующий межцепной обмен с концевой группой (рис. 1). Алгоритм этого шага был следующим: 1) случайным образом выбирали концевое звено; 2) из всех звеньев, удаленных от этого звена менее, чем на единичное расстояние, и не являющихся его соседями по цепи, случайно выбирали одно внутреннее; 3) разрывали связь между звеном, выбранным в пункте 2, и одним из двух его ближайших соседей по цепи; 4) образовывали связь между звеньями, выбранными в пунктах 1 и 2, при этом ближайший сосед второго из них становился новым концевым звеном. За один реакционный шаг перебирали все концевые звенья, т.е. каждое концевое звено при наличии рядом звена другой цепи (что выполнялось в подавляющем большинстве случаев) вступало в реакцию. Малые значения τ , которое варьировали в пределах $10^3\text{--}10^6$, соответствуют быстрой реакции (диффузионно контролируемый режим), а большие – медленной (кинетически контролируемый режим).

Проведенный нами анализ литературных данных в обзорах [3, 4], в которых сообщались сведения как о константе скорости k обменной реак-

ции, так и о средней длине цепи \bar{N} реагирующих полимеров, показал, что во всех случаях выполнялось неравенство $\bar{N}kt_R < 1$, где t_R – время диффузионного смещения цепи средней длины на величину своего среднеквадратического радиуса; таким образом, реакция протекала в кинетически контролируемом режиме. Вместе с тем можно ожидать, что указанное неравенство будет нарушено при увеличении длины цепи (для длинных цепей гомополимера $t_R \sim \bar{N}^{3.4}$, а для цепей случайного сополимера зависимость может быть существенно более резкой [22, 23]) или добавлении катализатора межцепного обмена, приводящем к увеличению k . В связи с изложенным моделирование динамики смесей при различном соотношении скорости реакции и диффузии несомненно представляет интерес.

В настоящей работе использовали кубическую ячейку XYZ $16 \times 16 \times 16$ (во внутренних единицах длины), в которую в исходном состоянии помещали 256 регулярно расположенных гомополимерных цепей из 16 звеньев (128 цепей гомополимера А в одной половине ячейки – при $0 \leq z \leq 8$ и 128 цепей гомополимера В – при $8 \leq z \leq 16$). В целом в системе находилось 4096 мономерных звеньев, что соответствовало объемной доле полимера ≈0.27. Вдоль осей X и Y использовали периодические граничные условия, а вдоль оси Z предполагали существование непроницаемой стенки на границах ячейки.

Прежде всего необходимо было сформировать начальное состояние смеси – два слоя несовместимых гомополимеров А и В, имеющих ММР Флори. Для этого моделировали динамику системы по алгоритму Метрополиса при значительно более выгодном притягивающем взаимодействии однотипных звеньев ($E_{AA} = E_{BB} = 10E_{AB}$). Одновременно с фазовым разделением проводили межцепной обмен между звеньями одного типа по механизму, описанному выше, с целью формирования наиболее вероятного ММР Флори для каждого из компонентов смеси.

В исследуемой модельной системе с относительно небольшой средней длиной цепи (16 звеньев) в ходе реакции образуется достаточно много коротких цепей, что приводит к заметному улучшению совместимости смеси, поскольку мономеры совместимы практически при всех иссле-

дованных температурах. Чтобы приблизить характеристики исследуемой модели к свойствам реальных несовместимых смесей полимеров, в которых короткие цепи не играют заметной роли, в численных экспериментах вводили ограничения на возможность образования таких цепей при межцепном обмене. Для этого запрещали реакцию с внутренним звеном, если его отделяют от конца цепи менее, чем l звеньев (l – параметр). Данное ограничение приводит также к уменьшению доли звеньев, содержащихся в циклах, поскольку равновесная численная функция ММР гораздо быстрее спадает с длиной цепи для циклических цепей, чем для линейных. Как правило, в вычислениях использовали значение $l = 4$.

Контроль за достижением системой равновесного состояния осуществляли путем расчета среднеквадратичного смещения d мономерного звена относительно его исходного положения. За время формирования начальной расслоенной системы принимали такое количество конформационных шагов Монте-Карло, за которое каждое мономерное звено смеется на расстояние порядка размера слоя ($4 < d < 8$). Чтобы уменьшить это время, при подготовлении начального состояния увеличивали как подвижность цепей (за счет повышения эффективной температуры), так и скорость межцепного обмена.

На рис. 2 показана моментальная фотография начального состояния двуслойной системы, а на рис. 3 – ММР линейных цепей в таком состоянии (общее число цепей $m = 243$, среднечисленная длина цепи $\bar{N} = 15.45$, минимальная длина цепи $l = 4$), которое хорошо описывается теоретической кривой распределения Флори: $m_i = (m/\bar{N})(1 - 1/\bar{N})^{i-1}$, где m_i – количество цепей длиной i .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После формирования начального состояния изучали процесс реакционной компатibilизации смеси. С этой целью проводили межцепной обмен между близко расположенными концевыми и внутренним звеньями как одного типа (А и А, В и В), так и разных типов (А и В), и моделировали динамику системы. Варьировали эффективную температуру T процесса ($0.5 < T < 2.0$), определяющую, согласно алгоритму Метрополиса, интен-

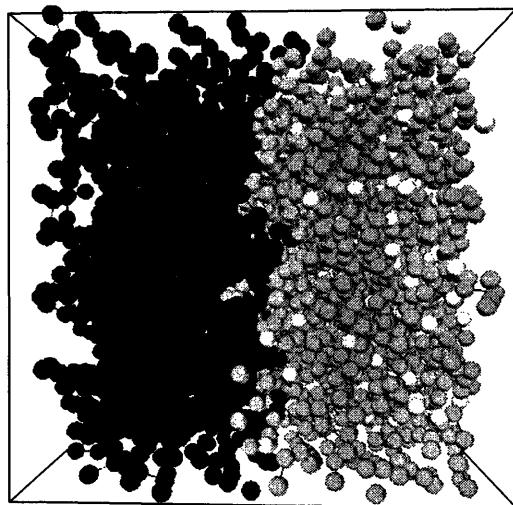


Рис. 2. Моментальная фотография двуслойной системы – начального состояния смеси полимеров А и В, светлым оттенком показаны концевые группы цепей.

сивность конформационных перестроек макромолекул, и скорость реакции – число τ конформационных шагов Монте-Карло, после которого проводится реакция (ниже будем говорить о быстрой реакции при $\tau = 2^{12} \approx 4.1 \times 10^3$ и о медленной при $\tau = 2^{20} \approx 1.0 \times 10^6$). Для простоты полагали, что T и τ – независимые параметры.

В качестве первичной характеристики эволюции смеси рассчитывали зависимости средней длины цепи N и средней длины блока L_A, L_B из звеньев А и В от эффективного времени t (числа конформационных шагов Монте-Карло) для системы в целом. Средняя длина цепи со временем не изменяется, как и должно быть при межцепном обмене. Зависимость $L_A(t)$ построена на рис. 4, 5 для различных значений температуры и скорости реакции. Видно, что уменьшение длины блоков происходит наиболее интенсивно на начальном этапе, а в последующем заметно медленнее. Спустя некоторое время, которое определяется в основном скоростью реакции, средняя длина блока принимает постоянное значение $L_{A\min}$: оно тем меньше, чем выше температура (рис. 6) и ниже скорость реакции (ср. кривые 1, 2 на рис. 4, 5). Отметим, что зависимость $\lg L_A(t)$ не описывается прямой линией, как должно быть для однородной смеси [10], а величина $L_{A\min}$ при всех исследованных параметрах T и τ превышает значение два, характерное для однородной смеси

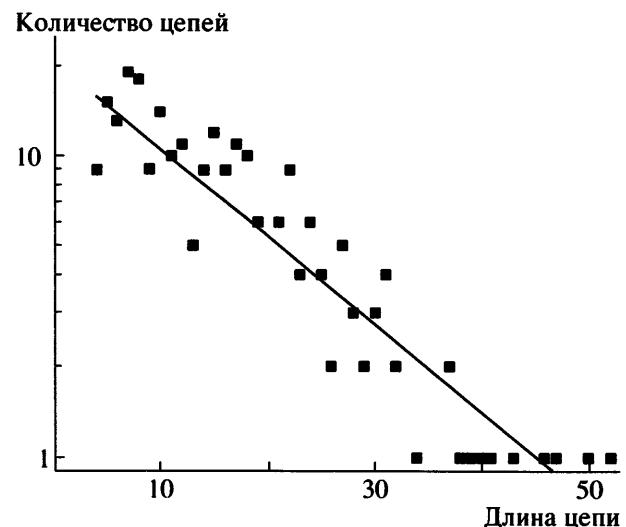


Рис. 3. Численная функция ММР линейных цепей (точки) для начального состояния смеси и распределение Флори (прямая) в полулогарифмическом масштабе.

состава 1 : 1. Таким образом, даже исходя из характеристик системы как целого, можно сделать вывод, что в ней сохраняются неоднородности вплоть до установления состояния динамического равновесия. Это обусловлено существенно большим притяжением между контактирующими звеньями одного типа и согласуется с результатом

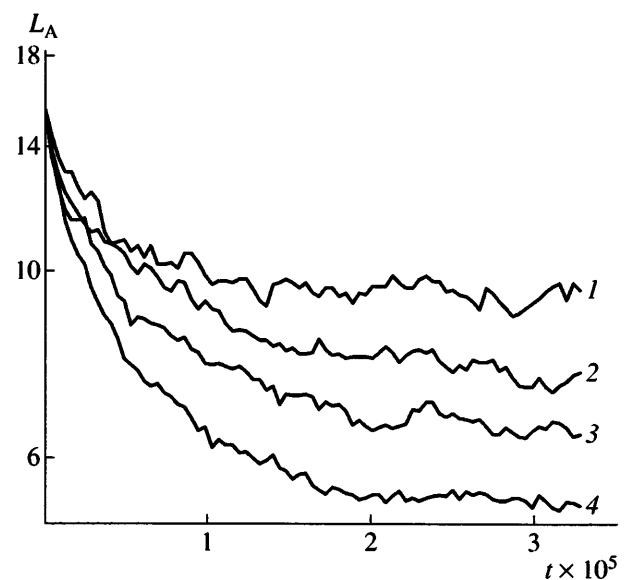


Рис. 4. Зависимость средней длины L_A блока А от времени t (числа шагов Монте-Карло) при эффективной температуре $T = 0.6$ (1), 0.8 (2), 1.5 (3) и 2.0 (4) в случае быстрой обменной реакции ($\tau = 4.1 \times 10^3$).

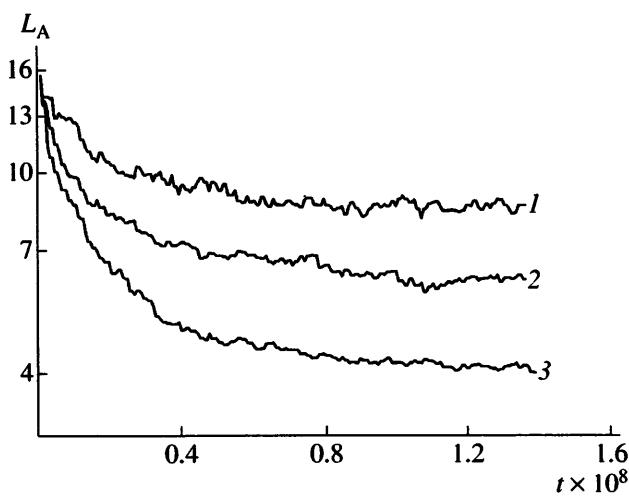


Рис. 5. Зависимость средней длины L_A блока А от времени t (числа шагов Монте-Карло) при эффективной температуре $T = 0.6$ (1), 0.8 (2) и 1.0 (3) в случае медленной обменной реакции ($\tau = 1.0 \times 10^6$).

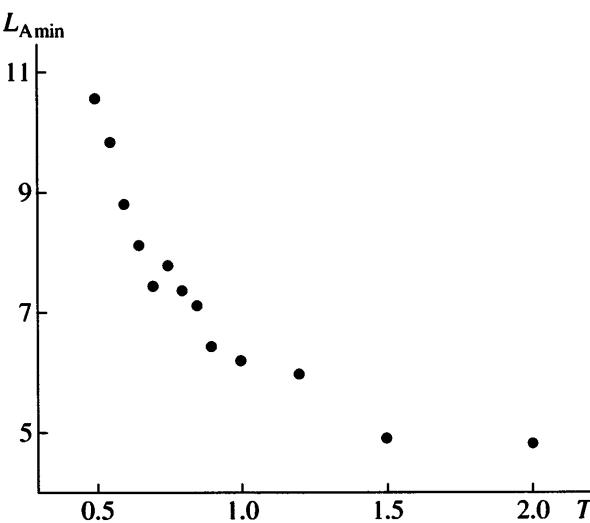


Рис. 6. Зависимость средней длины $L_{A\min}$ блока А в равновесном состоянии от эффективной температуры T в случае быстрой обменной реакции.

работы [12], в которой полагали, что такие звенья не взаимодействуют, а контактирующие звенья разного типа отталкиваются.

Практически в любой момент времени ММР и БМР для системы в целом хорошо описываются распределением Флори. В качестве примера на рис. 7 построена зависимость числа блоков l_{Ai} из i звеньев А от длины блока i для случая быстрой реакции при $T = 0.6$ в момент времени $t = 2.0 \times 10^7$ и распределение Флори $l_{Ai} = (l_A/L_A)(1 - 1/L_A)^{i-1}$, где $l_A = 194$ и $L_A = 10.56$ – общее число блоков А и средняя длина блока А в рассматриваемом состоянии смеси.

Более детальная информация о структуре реагирующей системы была получена при изучении эволюции профилей численной плотности звеньев А и В (n_A , n_B) и диад АВ (n_{AB}) вдоль оси Z, перпендикулярной границе между исходными слоями (рис. 8–10). Здесь и ниже мы понимаем под численной плотностью количество звеньев (диад, блоков), приходящееся на единицу длины вдоль выбранной оси Z. Профили $n_A(z)$ и $n_B(z)$ описывают неоднородность состава смеси, в то время как плотность диад $n_{AB}(z)$ характеризует блочность сополимера – продукта межцепного обмена. Для сглаживания кривых проводили усреднение данных, соответствующих близким моментам времени.

При высокой температуре ($T = 2.0$) смесь практически совместима и без реакции, диффузионное перемешивание очень быстрое, межцепной обмен почти с самого начала протекает во всем объеме. В равновесном состоянии система макроскопически однородна по составу (рис. 8, кривая 4), однако, как отмечалось выше, средняя длина блока превышает два, по-видимому, за счет микросегрегации наиболее длинных блоков.

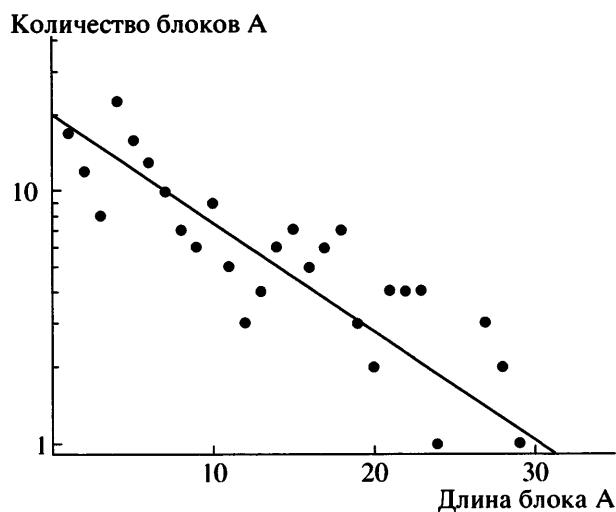


Рис. 7. Численная функция БМР звеньев А (точки) в момент времени $t = 2.0 \times 10^7$ для быстрой реакции при $T = 0.6$ и распределение Флори (прямая) в полулогарифмическом масштабе.

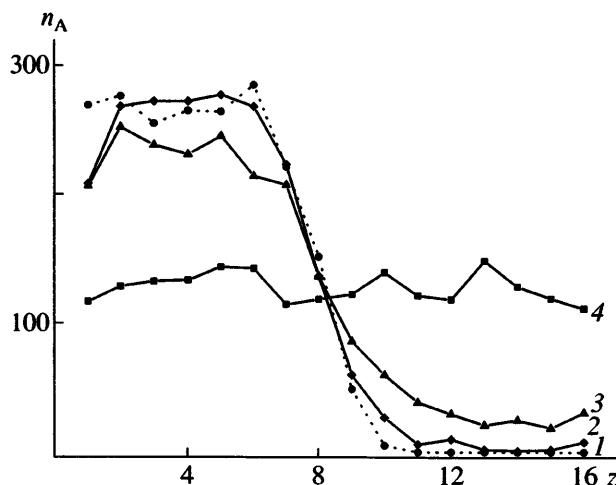


Рис. 8. Численная плотность n_A звеньев А в зависимости от координаты z . Показаны исходный профиль (пунктирная кривая 1) и стационарные профили ($t = 1.4 \times 10^8$) при $T = 0.6$ (2), 1.0 (3) и 2.0 (4) в случае медленной реакции.

При $T = 1.0$ можно наблюдать размытие межфазной границы, после чего формируется неоднородное равновесное состояние (кривая 3 на рис. 8). Как следует из рис. 9, в области контакта исходных полимеров образуется сополимер АВ, со временем степень его блочности увеличивается и благодаря взаимодиффузии растет содержание диад АВ в толще исходных слоев. В равновесии содержание диад АВ в середине слоя примерно вдвое больше, чем вблизи границ системы.

При более низкой температуре ($T < 1.0$) исходная неоднородность по составу релаксирует слабо, поскольку образовавшийся сополимер локализуется в межфазном слое. Из рис. 10а следует, что на ранней стадии наиболее существенным фактором является скорость реакции, однако в дальнейшем важную роль начинает играть величина T (рис. 10б), которая и определяет ширину области, занятой сополимером, и степень его блочности в состоянии динамического равновесия (рис. 10в). Отметим также, что в случае медленной реакции небольшая часть диад АВ в равновесии локализована у границ системы.

Самая подробная информация о ходе реакционной компатibilизации содержится в БМР смеси, которое описывали зависимостью численной плотности блоков различной длины от координаты z для разных моментов времени. Эти результаты представлены в виде двумерных гистограмм

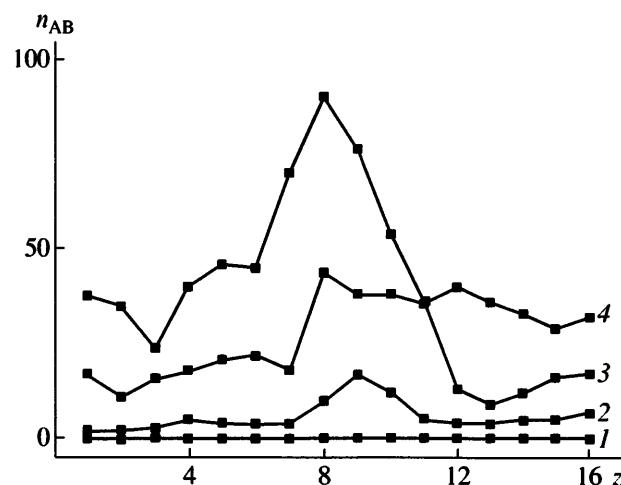


Рис. 9. Численная плотность n_{AB} диад АВ в зависимости от координаты z при $T = 1.0$ для моментов времени $t = 5.9 \times 10^5$ (1), 5.2×10^6 (2), 2.0×10^7 (3) и 1.15×10^8 (4) в случае медленной реакции.

на рис. 11–13 (для удобства показаны блоки не более чем из 16 звеньев).

На рис. 11 представлена детальная картина процесса при $T = 1.0$. В начальном состоянии все звенья А находятся в одной половине системы (слой гомополимера А). Ранняя стадия характеризуется диффузией коротких цепей А в фазу В и наоборот в силу термодинамической совместимости таких цепей при данной температуре, реакция при этом еще не идет, поскольку в рассматриваемый момент времени ($t = 5.9 \times 10^5$) диады АВ практически отсутствуют (рис. 9, кривая 1). Позднее становится заметным вклад реакции, проявляющийся в уменьшении числа длинных блоков в фазе А и образовании большего числа коротких блоков, которые диффундируют в фазу В и к моменту формирования равновесного состояния оказываются распределенными по всей системе почти равномерно, в то время как более длинные блоки локализуются в своей фазе. Возникающее в системе равновесие является динамическим. Если в ходе межцепного обмена в фазе В формируется более длинный блок А, то он вытесняется в фазу А, где со временем распадается на короткие блоки, которые снова могут продиффундировать в фазу В и т.д. Аналогичную картину наблюдали и при других значениях температуры с той разницей, что при понижении T доля цепей, способных проникнуть в чужую фазу без реакции, уменьшается. Так, при $T = 0.6$ совместимы только цепи из

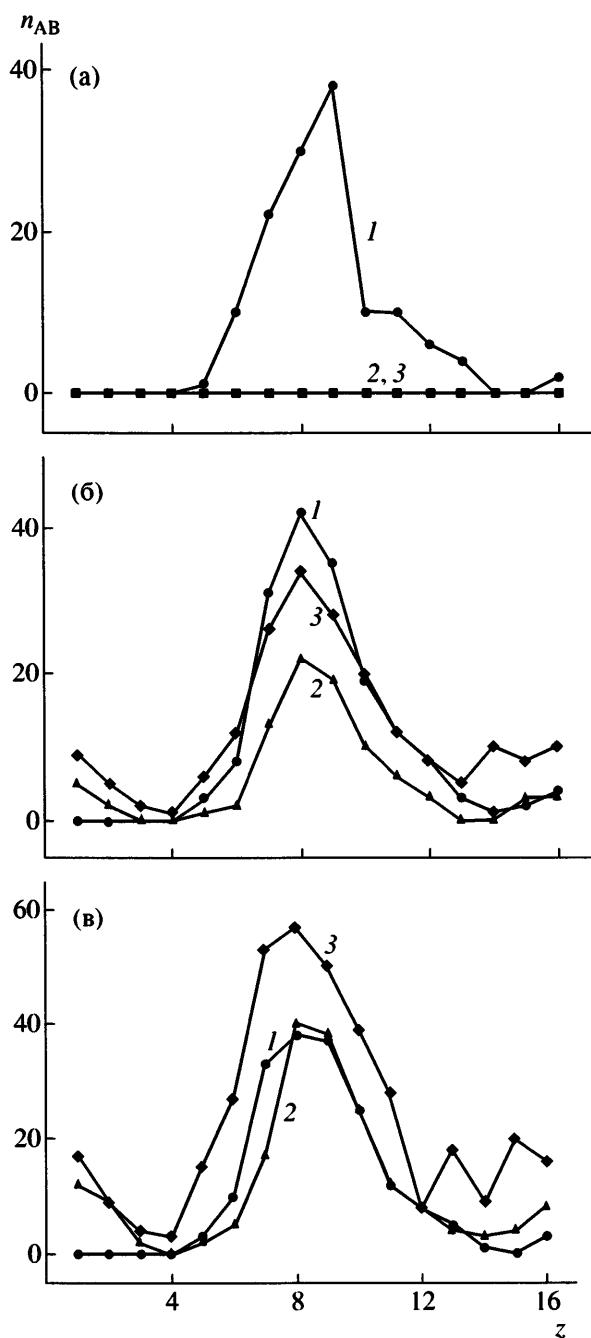


Рис. 10. Численная плотность n_{AB} диад АВ в зависимости от координаты z для быстрой реакции при $T = 0.6$ (1) и медленной реакции при $T = 0.6$ (2) и 0.8 (3). Профили построены для моментов времени $t = 5.9 \times 10^5$ (а), 2.0×10^7 (б) и 1.4×10^8 (в).

одного-трех звеньев, отсутствующие в силу наложенных ограничений в исходной системе, поэтому взаимодиффузия не начинается, пока блоки соответствующей длины не образуются в ходе обменной реакции.

Скорость реакции оказывает существенное влияние на раннюю стадию процесса. Из рис. 12 видно, что в случае быстрой реакции при $T = 0.6$ блоки из одного-двух звеньев успевают образоваться и проникнуть в фазу В в достаточном количестве быстрее, чем при $T = 0.8$ (и тем более, чем при $T = 0.6$) происходит диффузия имеющихся совместимых цепей из одного-пяти звеньев. Соответственно время установления равновесного состояния для быстрой реакции гораздо меньше, чем для медленной. Структура смеси в этом состоянии определяется в основном температурой. Как следует из рис. 13, доля звеньев А при $z > 8$ (т.е. в области, исходно занимаемой гомополимером В) и количество звеньев вблизи $z = 8$ (а значит, и ширина межфазного слоя) заметно выше при $T = 0.8$, нежели при $T = 0.6$. Описанная картина полностью соответствует поведению зависимостей $n_{AB}(z)$ на рис. 10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами проведено моделирование методом Монте-Карло процесса реакционной компатibilизации в ходе межцепного обмена между исходно несовместными гомополимерами А и В. В данной работе впервые достигнута степень детализации численного эксперимента, позволяющая изучать эволюцию структуры смеси не только на уровне средних по системе характеристик строения цепей, но и локальных функций ММР и БМР при различных значениях скорости реакции и эффективной температуры. Использованная модель позволяет исследовать процессы, происходящие в межфазном слое смеси несовместных полимеров на масштабах, близких к характерным параметрам полимерной цепи, сопоставить вклад реакции и диффузии. Необходимо подчеркнуть, что с точки зрения практики реакционной компатibilизации, проводимой в условиях принудительного перемешивания и сопровождающейся постоянным обновлением межфазной поверхности, наибольший интерес представляют как раз исследования реакционно-диффузионных процессов в межфазном слое и вблизи него. Таким образом, полученные результаты вносят вклад в развитие методов контроля реакционной компатibilизации и создания новых многокомпонентных и мультифункциональных материалов на основе конденсационных полимеров, а также дают

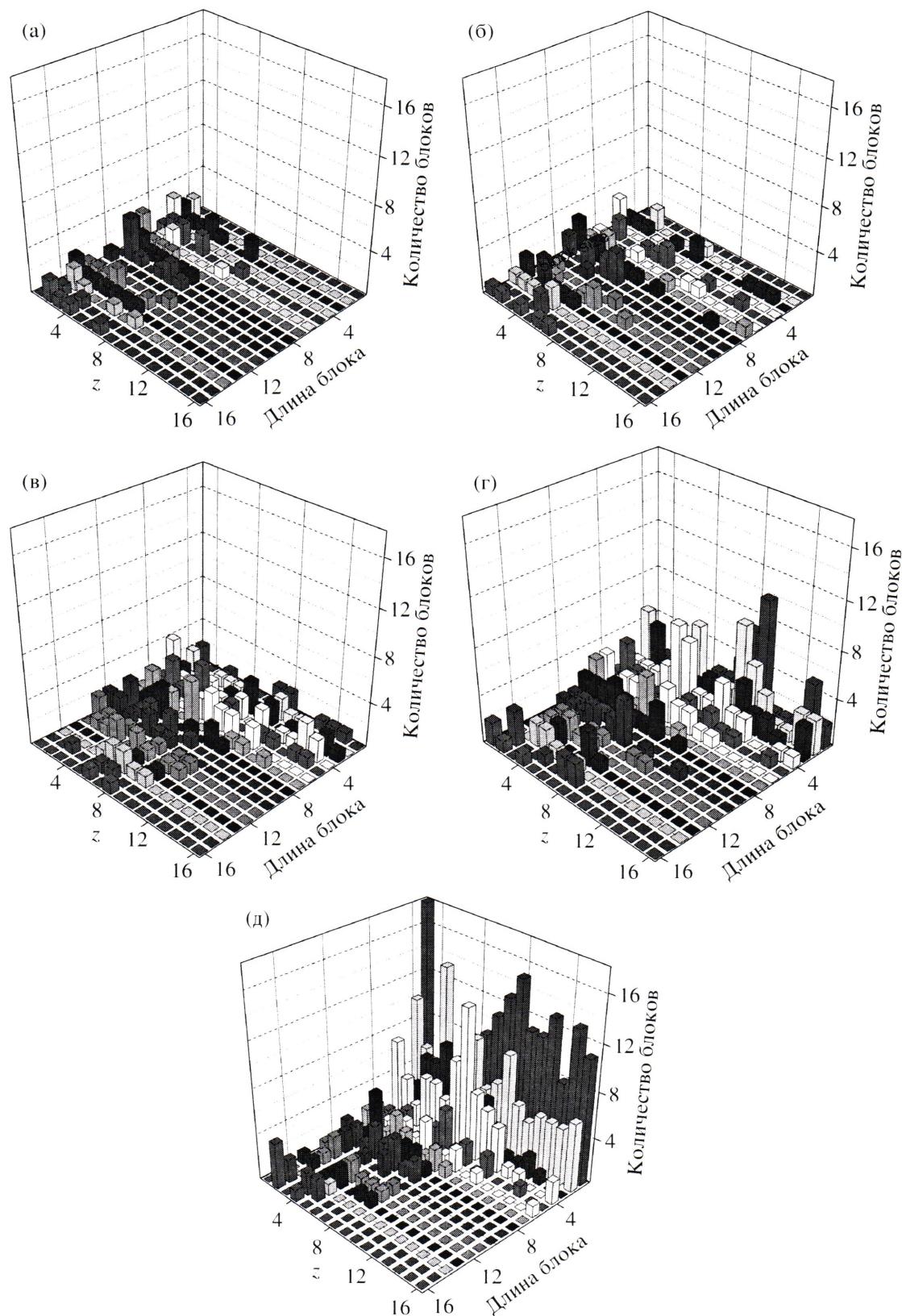


Рис. 11. Эволюция локального БМР звеньев А в реагирующей смеси полимеров. На гистограммах представлена зависимость численной плотности блоков А от их длины и координаты z для медленной реакции при $T = 1.0$ для моментов времени $t = 0$ (а), 5.9×10^5 (б), 5.2×10^6 (в), 2.0×10^7 (г) и 1.15×10^8 (д). Блоки разной длины (не более 16 звеньев) показаны различными оттенками.

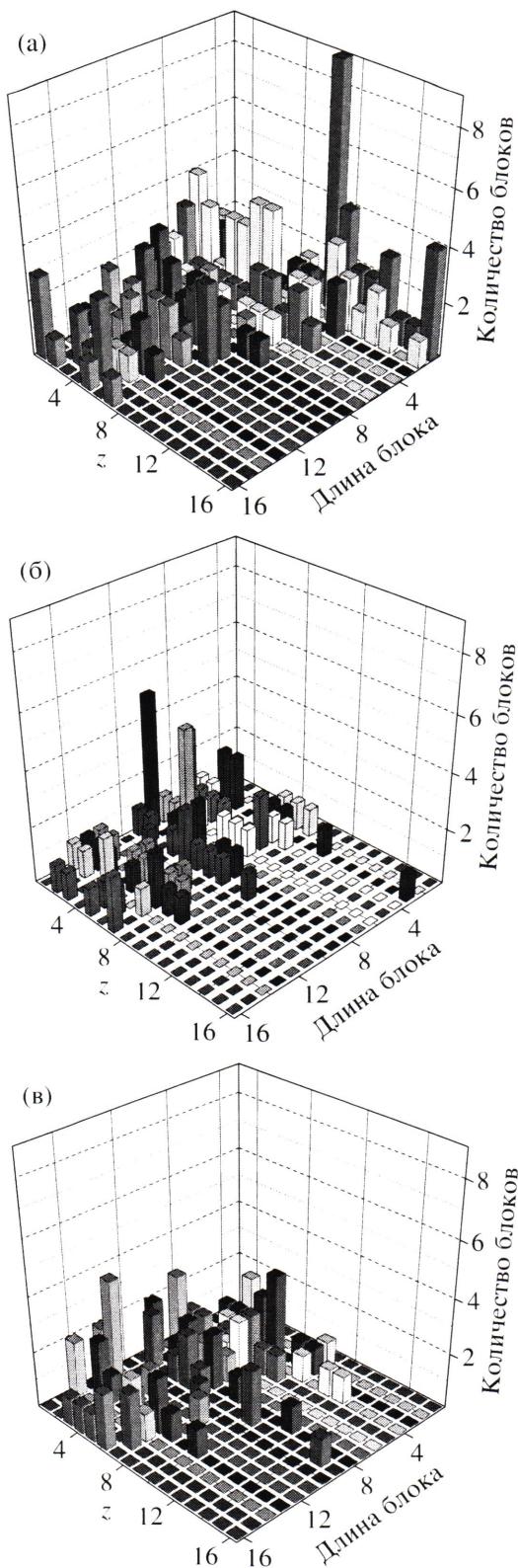


Рис. 12. Начальная стадия компатибилизации смеси полимеров А и В в ходе реакции межцепного обмена. Зависимость численной плотности блоков А от их длины и координаты z для $t = 5.9 \times 10^5$ в случае быстрой реакции при $T = 0.6$ (а) и медленной при $T = 0.6$, 0.8 (в).

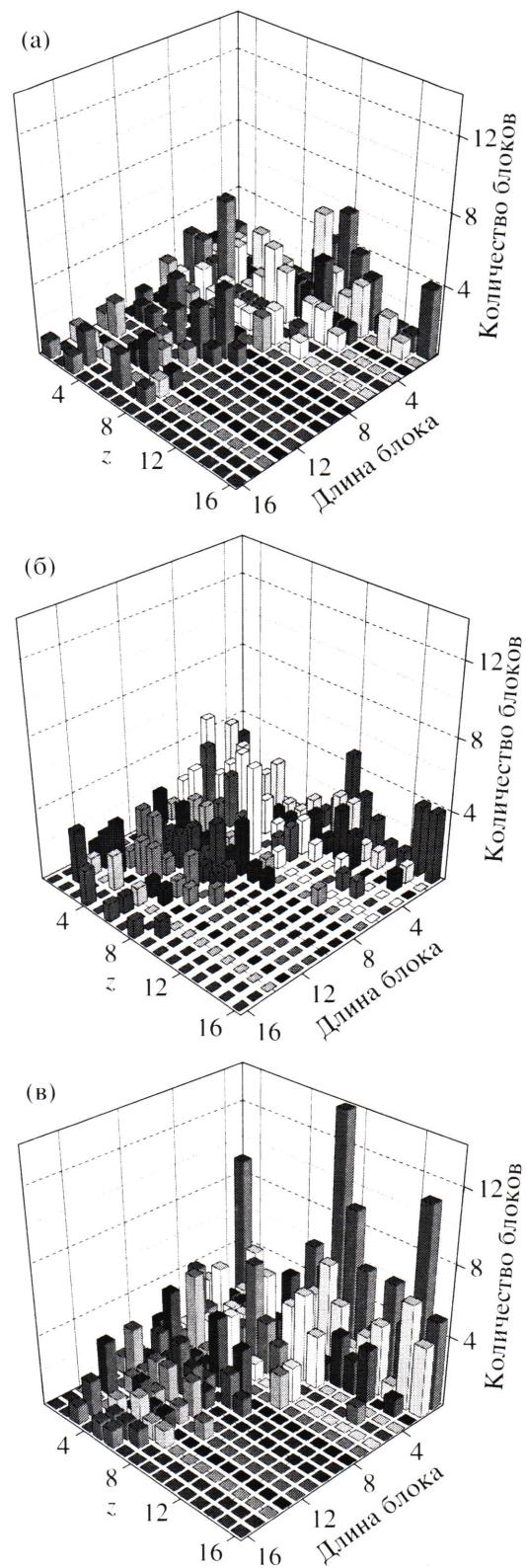


Рис. 13. Динамическое равновесие в реагирующей смеси полимеров А и В. Зависимость численной плотности блоков А от их длины и координаты z для $t = 1.4 \times 10^8$ в случае быстрой реакции при $T = 0.6$ (а) и медленной при $T = 0.6$, 0.8 (б), 0.8 (в).

ценный материал для разработки соответствующих теоретических моделей.

В настоящей работе для моделирования динамики реагирующей полимерной смеси впервые применен алгоритм трехмерного континуального моделирования Монте-Карло с реалистичными потенциалами взаимодействия звеньев. Это позволило исключить эффект замедления динамики образующихся в ходе обменной реакции случайных сополимеров за счет замораживания и кристаллизации – артефактов методов моделирования, использовавшихся ранее в литературе.

Нами показано, что компатибилизация происходит за счет проникновения в чужую фазу как коротких цепей, обладающих повышенной совместимостью, так и коротких блоков сополимера, формирующихся в межфазном слое в ходе реакции. В системе более длинных цепей, близкой к полимерным смесям, исследуемым на практике, доля коротких цепей невелика, и второй из указанных эффектов должен играть основную роль.

В рассмотренной модели в широком диапазоне значений эффективной температуры система не становится однородной, т.е. не происходит полной компатибилизации смеси. В дальнейшем представляет несомненный интерес изучение характеристик неоднородного равновесного состояния в зависимости от размеров системы и средней длины цепи. Другое возможное направление исследований заключается в моделировании реакции прямого межцепного обмена с целью сопоставления с результатами настоящей работы, в которой был изучен обмен с участием концевой группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Transreactions in Condensation Polymers / Ed. by S. Fakirov. Weinheim: Wiley, 1999.
- Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
- Litmanovich A.D., Platé N.A., Kudryavtsev Y.V. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 5. P. 915.
- Platé N.A., Litmanovich A.D., Kudryavtsev Я.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 11. С. 1834.
- Tanaka H., Suzuki T., Hayashi T., Nishi T. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 17. С. 4453.
- Rabeony M., Hsieh D.T., Garner R.T., Peiffer D.G. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 6. P. 4505.
- Bang H.J., Lee J.K., Lee K.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2000. V. 38. № 20. P. 2625.
- Кононенко О.А., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1412.
- Kudryavtsev Y.V. // Macromol. Theory Simul. 2001. V. 10. № 4. P. 355.
- Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N. // e-Polymers. 2003. № 063.
- Jo W.H., Kim J.G., Jang S.S., Youk J.H., Lee S.C. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 5. P. 1679.
- Youk J.H., Jo W.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. № 12. P. 1337.
- Bae W.J., Jo W.H., Park Y.H. // Macromol. Res. 2002. V. 10. № 3. P. 145.
- Youk J.H., Jo W.H. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 21. P. 7530.
- He X., Nagel J., Lehmann D., Heinrich G. // Macromol. Theory Simul. 2005. V. 14. № 5. P. 305.
- Carmesin I., Kremer K. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 9. P. 2819.
- Deutsch H., Dickman R. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 12. P. 8983.
- Binder K., Milchev A. // J. Comp.-Aided Mater. Design. 2002. V. 9. № 1. P. 33.
- Milchev A., Paul W., Binder K. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 6. P. 4786.
- Гальперин Д.Е., Иванов В.А., Мазо М.А., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 78.
- Allen M., Tildesley D. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford Univ. Press, 1987.
- Bouchaud J.P., Cates M.E. // J. Phys. II (France). 1993. V. 3. № 8. P. 1171.
- Semenov A.N. // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 3. P. 3076.

Monte Carlo Simulation of the Interchain Exchange Reaction in a Blend of Incompatible Polymers

A. V. Chertovich^a, D. V. Guseva^a, Ya. V. Kudryavtsev^b, and A. D. Litmanovich^b

^a Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

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

Abstract—The interchain exchange reaction in a blend composed of two contacting layers of incompatible A and B homopolymers was simulated by means of the dynamic off-lattice Monte Carlo method. The evolution of local molecular-mass and block mass distributions, depending on the effective temperature and the reaction rate, was studied for the first time. It was shown that the components interpenetrate as the copolymer forms in the interphase layer and the average block length decreases below a certain, temperature-dependent value. The state of dynamic equilibrium, whose characteristics are determined mainly by temperature, is established in the system. The time of establishment of the equilibrium and the intensity of compatibilization at the early steps of the process are controlled by the rate of the reaction. The results of the study allow the contribution of the reaction to the interchange processes to be evaluated.