

ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕДИНИЧНОГО ТРЁХМЕРНОГО СТРУКТУРНОГО ЭЛЕМЕНТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ АКТИВНОСТИ СТЕНОК И РАЗМЕРОВ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

¹СИВЕРГИН Ю.М., ¹КИРЕЕВА С.М., ²УСМАНОВ С.М.

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

²Бирский филиал Башкирского государственного университета,
452453, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10

АННОТАЦИЯ. Исследована зависимость ряда топологических характеристик единичного трёхмерного структурного элемента от размеров кубической решётки и активности её стенок в условиях протекания свободно-радикальной трёхмерной полимеризации тетрафункциональных мономеров. Показано уменьшение степени полимеризации, числа радикалов, сшивок и др. параметров в случае ингибирующего влияния стенок реактора на протекание полимеризации, причём, оно тем сильнее, чем меньше реакционный объём.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: единичный трёхмерный структурный элемент, кубическая решётка, стенки реактора, топологические характеристики, свободно-радикальная трёхмерная полимеризация.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением наших пионерских малоизвестных исследований, представленных в [1, 2]. В данной работе мы рассмотрим изменение некоторых топологических характеристик единичного трёхмерного структурного элемента (ЕТСЭ) в зависимости от размеров кубической решётки и активности стенок реактора для случая трёхмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров. При формировании структуры макротела трёхмерного полимера (ТП) мы придерживаемся следующей схемы его структурообразования: молекула мономера → наногель (ЕТСЭ) → микрогель (множество наногелей) → макротело ТП (множество микрогелей), т. е. схема отражает реальные физические структурные образования. Наногель представляет собой единичный структурный элемент (ЕСЭ) в виде разветвлённой макромолекулы или ЕТСЭ; микрогель включает множество химически и/или физически связанных и не связанных друг с другом наногелей; макротело ТП состоит из множества связанных тем или иным способом и не связанных друг с другом микрогелей.

На каждом уровне ЕСЭ, ЕТСЭ и их множества возможно топологически охарактеризовать, хотя эта задача представляется невероятно сложной. Ещё раз обращаем внимание на тот факт, что мы проводим различие между процессом структурообразования, как процессом формирования реальных физических структур, и их топологией, т. е. топологической характеристикой этих структур. Понятие «топологический уровень структуры» как структурный уровень, используемый в [3 – 5], мы отвергаем ввиду возникающей путаницы (известно, что предметом топологии является исследование свойств фигур и их взаимного расположения). ЕТСЭ есть множество с характерной определённой сложной конфигурацией, включающее совокупность подмножеств (отдельные участки остова ЕТСЭ), покрывающих это множество. Для ЕТСЭ характерны связность и другие свойства. Вероятно, мы впервые дали ряд кинетических зависимостей характеристик ЕСЭ и ЕТСЭ для случая свободно-радикальной полимеризации ТФМ, а именно – изменение степени полимеризации (P_n), числа радикалов (двух типов N_R , $N_{R'}$), числа сшивок (N_{cr}) и циклов (N_{cy}), числа подвешенных двойных связей (N_{PG}) ПГ (PG) [1, 2].

ЭКСПЕРИМЕНТ: СЦЕНАРИЙ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование осуществляли моделированием процесса статистическим методом Монте-Карло, детально описанного в [1, 2], на кубических решётках размерности 10^3 , 20^3 , 30^3 , 40^3 и 50^3 . Стенки реактора были инертными или активными по отношению к свободным радикалам R и R' . Полученные параметры являются усреднёнными (по 5000 опытов) топологическими характеристиками ЕТСЭ. Для более полного описания топологии ЕТСЭ нужны значения степени полимеризации i -х макроцепей, входящих в остов ЕТСЭ, и их число, но для решения этой проблемы необходима модификация нашего варианта модели ГСУ-ЕТСЭ, использованного в данной работе. Ещё более полное описание топологии ЕТСЭ даст информация о геометрических и фрактальных характеристиках ЕТСЭ.

Представление о топологической конфигурации отдельного текущего ЕТСЭ возможно выявить в случае дискретного ЕТСЭ, полученного в разовом опыте, а не в случае усреднения по n -му числу опытов. Но при этом следует чётко понимать, что в таком случае речь идёт об одиночном случайном ЕТСЭ (выпадение счастливого билета), не позволяющем сделать системного вывода, что нами показано в [2].

Подробнее относительно использованной нами экспериментальной методики можно ознакомиться в работах [1, 2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим изменение вышеуказанных характеристик с увеличением степени полимеризации ЕТСЭ. Из зависимостей числа радикалов N_R , $N_{R'}$ и их суммы ($N_R + N_{R'}$) от степени полимеризации P_n (рис. 1) для решёток $10^3 \rightarrow 50^3$ очевидно их заметное возрастание по мере нарастания молекулярной массы ЕТСЭ. При отношении $k_i/k_p = 1$ кривая $N_R(P_n)$ располагается выше кривой $N_{R'}(P_n)$ для всех рассматриваемых решёток. В режиме активных стенок зависимости N_R , $N_{R'}$ и их суммы лежат ниже аналогичных зависимостей для режима инертных стенок (рис. 1), причём, чем меньше размер решётки ($50^3 \rightarrow 10^3$), тем сильнее проявляется ингибирующий эффект стенок.

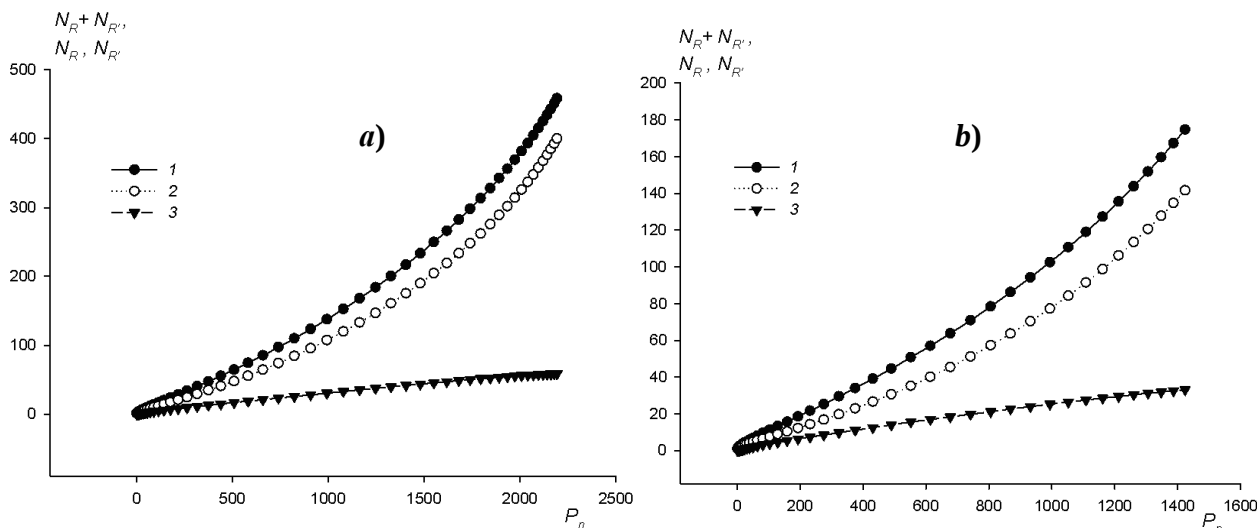


Рис. 1. Кривые $(N_R + N_{R'})$ (1), N_R (2) и $N_{R'}$ (3) от P_n для решётки 20^3 (a, b);
a) — инертные стенки, b) — активные стенки. Для всех рисунков $k_i = k_p = 400$ л/моль·с

Остов ЕТСЭ формируется за счёт реакций роста цепи (образование i -х макроцепей) и сшивания этих макроцепей (по механизмам реакций $R+PG$, $R'+PG$, $R+R$, $R+R'$, $R'+R'$). Обрамление остова ЕТСЭ реализуется по процессам циклообразования и иммобилизации радикалов R и R' и двойных связей в виде ПГ.

При анализе текущих топологических характеристик ЕТСЭ с $P_n = 100$ прослеживается тенденция (табл. 1) к падению величин N_R , $N_{R'}$, N_{cr} , N_{cy} с увеличением размерности решёток, при этом сохраняется закономерность – параметр для случая инертных стенок решёток $>$ параметра для решёток с активными стенками. Указанная ситуация, вероятно, обусловлена снижением эффекта стеснённости реакционного пространства и ростом доли узлов с бóльшим числом степеней свободы в ряду решёток $10^3 \rightarrow 50^3$.

Таблица 1

Текущие характеристики ЕТСЭ при $P_n = 100$ для решёток различных размерности и активности

Решётка	N_R	$N_{R'}$	$N_R+N_{R'}$	N_{cr}	N_{cy}	$N_{cr}+N_{cy}$	N_{PG}
10^3 ин	13,8	4,4	18,3	18,1	10,5	28,6	28,7
20^3 ак	7,2	3,9	11,1	11,4	6,4	17,8	42,2
ин	10,7	4,0	14,8	12,7	7,2	19,9	41,2
30^3 ак	7,7	3,7	11,4	11,1	6,0	17,1	46,2
ин	10,2	3,9	14,1	11,9	6,6	18,5	43,7
40^3 ак	8,0	3,8	11,8	10,9	5,7	16,6	47,3
ин	8,2	4,1	12,3	11,2	6,5	17,7	47,0
50^3 ак	7,9	3,8	11,7	10,5	5,9	16,4	48,0
ин	9,9	3,7	13,6	11,3	6,2	17,5	53,0

Рассмотрение (табл. 2) топологических характеристик, найденных, исходя из их предельных значений, для участка остова ЕТСЭ с $P_n = 100$, указывает на следующее: величина $N_{R'}$ для решёток $20^3 \rightarrow 50^3$ практически не изменяется, а значения N_R и N_{cr} растут в ряду этих решёток; величины N_{cy} и N_{PG} уменьшаются в ряду $20^3 \rightarrow 50^3$ (табл. 2). Исключая число N_{PG} , остальные параметры для решёток с активными стенками ниже таковых для реактора с инертными стенками. Особняком стоят значения рассмотренных характеристик для решётки 10^3 , у которой заметное влияние оказывает более высокая доля поверхностных узлов в ряду решёток $10^3 \rightarrow 50^3$ (табл. 2). Для иллюстрации в табл. 2 даны значения для решётки 100^3 (найденны, исходя из 500 параллельных опытов).

Таблица 2

Значения параметров* характеризующих участок остова ЕТСЭ из 100 звеньев для решёток разных размерностей и активности

Решётка	N_R	$N_{R'}$	$N_R+N_{R'}$	N_{cr}	N_{cy}	$N_{cr}+N_{cy}$	N_{PG}
10^3 ин.	21,5	3,1	24,6	31,7	13,9	45,6	3,8
20^3 ак.	10,0	2,3	12,3	30,0	5,5	35,5	14,5
ин.	18,2	2,7	20,9	41,7	6,8	48,5	5,4
30^3 ак.	13,6	2,2	15,8	39,8	3,4	43,2	6,3
ин.	18,5	2,6	21,1	46,7	4,1	50,8	3,5
40^3 ак.	15,6	2,3	17,9	44,4	2,3	46,7	3,1
ин.	19,1	2,6	21,7	51,0	2,4	53,4	1,2
50^3 ак.	16,8	2,3	19,1	47,0	1,7	48,7	1,5
ин.	19,3	2,5	21,8	50,8	2,1	52,9	1,2
100^3 ин.	26,5	3,4	29,9	48,9	0,8	49,7	0

* – вычислены из предельных величин для ЕТСЭ.

Из анализа данных табл. 1(I) и табл. 2(II) следует (ак. – активные, ин. – инертные стенки):

Решётка		10^3		20^3		30^3		40^3		50^3	
		ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	
число звеньев											
на 1 радикал	I	5,5	9,0	6,8	8,8	7,1	8,5	8,1	8,5	7,3	
	II	4,1	8,1	4,5	6,3	4,7	5,6	4,6	5,2	4,6.	

т. е. в случае текущих P_n (I) происходит нарастание числа звеньев на один радикал с ростом размерности решётки с инертными стенками и падение числа звеньев для варианта с активными стенками; число звеньев на 1 радикал, найденное расчётом из предельных

расчётных характеристик (II) для реактора с инертными стенками, несколько растёт с их запределением для решёток более 40^3 , а для решёток с активными стенками характерно падение числа звеньев на один радикал (это есть следствие гибели радикалов на стенках).

Характер нарастания числа сшивок и циклов с ростом P_n ЕТСЭ ясен из рис. 2: кривые $N_{cr}(P_n)$, $N_{cy}(P_n)$ и $(N_{cr}+N_{cy})(P_n)$ имеют плавный характер (рис. 2) и для решёток с инертными стенками располагаются выше аналогичных кривых для решёток с активными стенками, причём, происходит некоторое сближение кривых $N_{cr}(P_n)$ $(N_{cr}+N_{cy})(P_n)$ в ряду решёток $10^3 \rightarrow 100^3$:

Решётка	10^3		20^3		30^3		40^3		50^3		100^3
	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ин.
$(N_{cr} + N_{cy})/N_{cr}$	1,8	1,44	1,18	1,16	1,09	1,09	1,05	1,05	1,04	1,04	1,02

Этот факт указывает на уменьшение доли реакций циклообразования в ряду решёток $10^3 \rightarrow 100^3$.

Изменение числа звеньев на 1 сшивку и на 1 цикл в вариантах I и II имеет вид:

Решётка		10^3		20^3		30^3		40^3		50^3	
		ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ин.
число звеньев											
на 1 сшивку	I	5,5	8,8	7,9	9,0	8,4	9,2	8,9	9,5	8,8	
на 1 цикл		9,5	15,6	13,9	16,7	15,2	17,5	15,4	16,9	16,2	
	II	3,2	3,3	2,4	2,5	2,1	2,3	2,0	2,1	2,0	
		7,2	18,2	14,7	29,4	24,4	43,5	41,7	58,5	47,6	

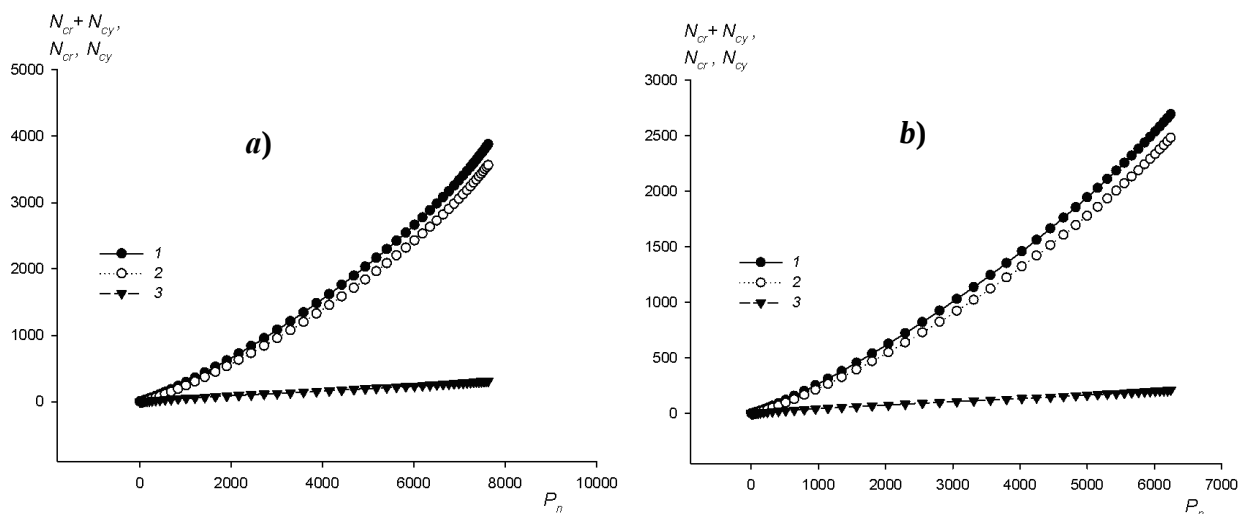


Рис. 2. Зависимость числа сшивок N_{cr} (2), циклов N_{cy} (3) и суммы $(N_{cr}+N_{cy})$ (1) от степени полимеризации P_n ЕТСЭ для решётки 30^3 (a, b); a) – инертные стенки, b) – активные стенки

Число звеньев в варианте I возрастает на одну сшивку и один цикл для обоих типов решёток (инертные и активные, причём, некоторое превышение числа звеньев в режиме активных стенок над решётками с инертными стенками связано с ингибирующим влиянием стенок), а в варианте II число звеньев на одну сшивку уменьшается в ряду $10^3 \rightarrow 50^3$ и растёт на один цикл для обоих режимов полимеризации. Рост числа звеньев на 1 цикл обусловлен возрастанием вариативности путей реакций вследствие присутствия в реакционном объёме большего количества узлов с более высоким числом степеней свободы.

При $k_i = k_p = 400$ л/моль·с вклад механизмов реакций в процессы сшивания и циклообразования имеет вид: $R-PG > R-R > R-R' > R-R' > R'-PG$ для всех решёток (рис. 3, табл. 3). Изменение отношения вкладов реакций проиллюстрируем на реакциях $R-PG$, $R-R$ и $R-R'$ (по предельным значениям числа этих реакций):

Решётка	10^3		20^3		30^3		40^3		50^3	
	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.	ак.	ин.
А. N_{R-PG}/N_{R-R}	2,3	1,3	4,1	2,1	3,5	2,3	3,1	2,5	2,8	2,2
Б. $N_{R-PG}/N_{R-R'}$	5,8	3,7	5,0	4,2	4,4	4,1	4,2	3,9	4,0	3,9

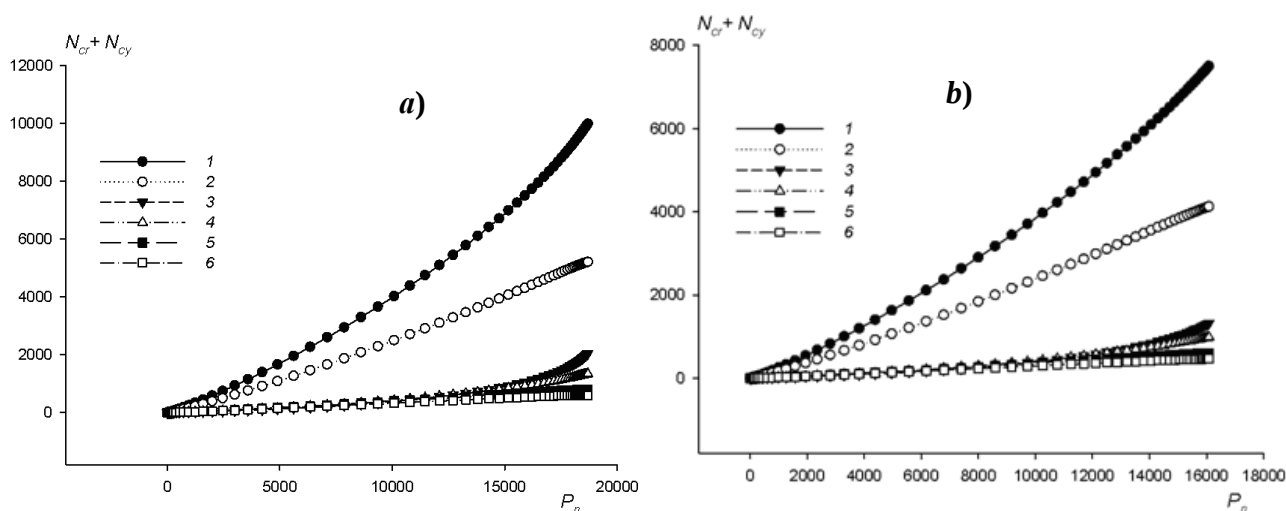


Рис. 3. Вклад механизмов реакций $R-PG$ (2), $R-R$ (3), $R-R'$ (4), $R'-R'$ (5), $R'-PG$ (6) в процессы сшивания и циклообразования ($N_{cr}+N_{cy}$) (1) от степени полимеризации P_n ЕТСЭ для решётки 40^3 (a, b); a) – инертные стенки; b – активные стенки

Таблица 3

Предельные значения N_{cr} , N_{cy} и числа реакций $R-PG$, $R'-PG$, $R-R$, $R-R'$, $R'-R'$ при отношении $k_i/k_p = 1$ для решёток разных размеров

Решётка	N_{cr}	N_{cy}	$N_{cr}+N_{cy}$	$(N_{cr}+N_{cy})_{ин}/(N_{cr}+N_{cy})_{ак}$	N_{R-PG}	$N_{R'-PG}$	N_{R-R}	$N_{R-R'}$	$N_{R'-R'}$
10^3 ак.	5,3	4,4	9,7	12,9	5,8	0,2	2,5	1,0	0,2
ин.	86,8	38,1	124,9		56	5,3	43	15,1	5,5
20^3 ак.	427	78	505	2,1	302	31	74	61	37
ин.	915	149	1064		538	61	261	129	75
30^3 ак.	2482	211	2693	1,44	1531	170	432	345	215
ин.	3565	313	3878		1990	230	878	486	294
40^3 ак.	7134	363	7497	1,33	4124	463	1322	986	602
ин.	9542	451	9993		5208	602	2046	1338	799
50^3 ак.	15390	559	15949	1,2	8560	960	3029	2129	1271
ин.	18420	747	19167		9708	1106	4379	2505	1469

Из этих отношений следует: а) отношение А в случае активных стенок уменьшается (исключая решётку 10^3) в ряду $20^3 \rightarrow 50^3$, стремясь, естественно, к значению А для решёток с инертными стенками, в варианте которых отношение А растёт в ряду $10^3 \rightarrow 40^3$; б) отношение Б для решёток с активными стенками уменьшается в ряду $10^3 \rightarrow 50^3$ (также стремясь к сближению со значением Б для решёток с инертными стенками); для режима инертных стенок величина Б уменьшается в ряду $20^3 \rightarrow 40^3$ (исключая решётку 10^3), а для решётки 50^3 наблюдаем повторение Б как для решётки 40^3 .

Вклад реакций $R'-R'$ и $R'-PG$ различается между собой несущественно (рис. 3). Ещё раз подчеркнём, что рассматриваемые реакции влияют только на изменение топологических характеристик ЕТСЭ.

Расходование подвешенных к остову ЕТСЭ двойных связей (ПГ) в координатах $D(P_n)$ имеет вид плавных ниспадающих кривых с двумя участками быстрого расхода ПГ – при малых величинах P_n и при P_n , близких к предельным значениям P_n (рис. 4). Предельные значения D (или N_{PG}) для активных стенок всегда превышают таковые для реакторов с инертными стенками (табл. 2).

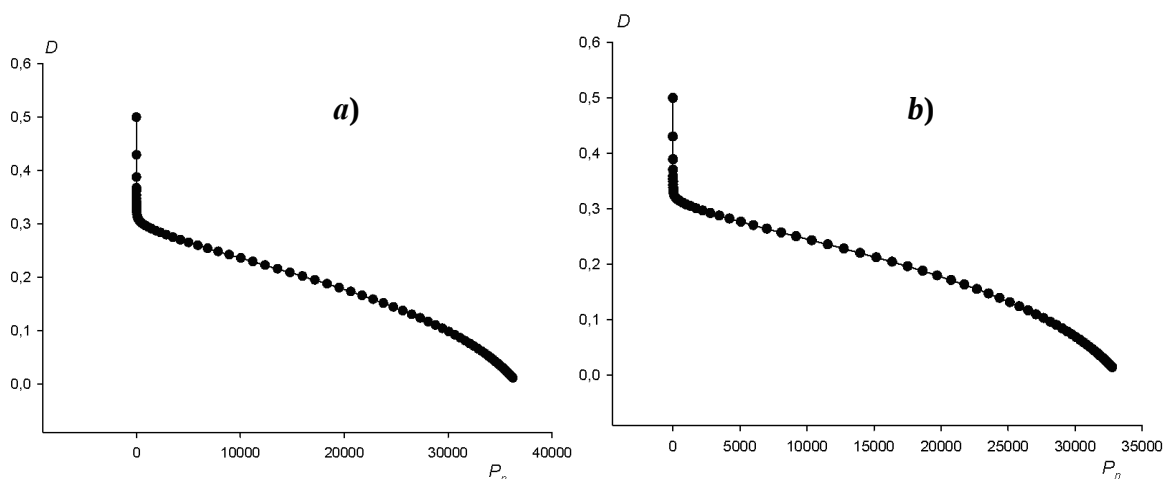


Рис. 4. Изменение D с ростом P_n ЕТСЭ для решётки 50^3 (a, b);
a) – инертные стенки; b) – активные стенки

Из графиков зависимости изменения скорости степени полимеризации dP_n/dt и радикалов R (dR/dt) от степени полимеризации P_n (рис. 5) следует, что все кривые имеют экстремальную зависимость (исключая случай решётки 10^3 с активными стенками, у которой форма кривых искажена сильным ингибирующим полимеризацию ТФМ влиянием стенок), причём, по положению максимума легко установить величины P_n , при которых происходит наностеклование в ЕТСЭ с последующим падением скоростей полимеризации ТФМ расходования радикалов R . Во всех приведенных случаях видим: а) максимум кривой $(dR/dt)(P_n)$ сдвинут в сторону более высоких значений P_n по сравнению с зависимостью $(dP_n/dt)(P_n)$; б) обе кривые в варианте решёток с инертными стенками располагаются выше аналогичных кривых для варианта решёток с активными стенками; в) кривые имеют характерный для трёхмерной полимеризации ТФМ асимметричный вид.

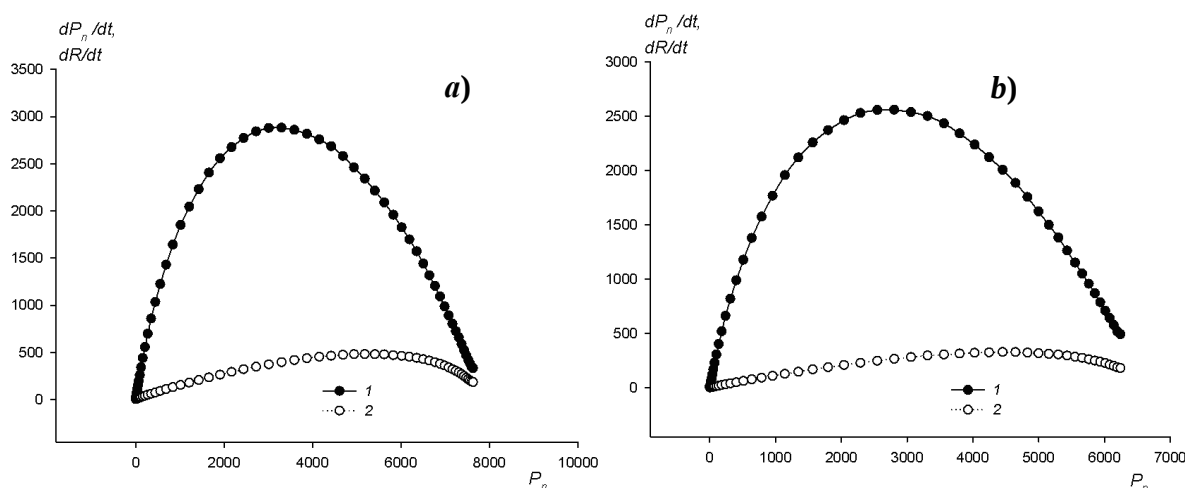


Рис. 5. Зависимость скорости изменения P_n (1) и R (2) от степени полимеризации P_n ЕТСЭ для решётки 30^3 (a, b); a) – инертные стенки; b) – активные стенки

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано изменение таких топологических характеристик остова ЕТСЭ как N_R , $N_{R'}$, N_{cr} , N_{cy} и D с увеличением молекулярной массы ЕТСЭ в условиях протекания свободно-радикальной полимеризации ТФМ в простых кубических решётках разной размерности ($10^3 \rightarrow 50^3$) и выявлена ингибирующая роль активных стенок, обуславливающих понижение значений перечисленных параметров. Описаны

установленные особенности их изменения в зависимости от реакционного объёма и активности стенок реактора, отличие вкладов различных реакций радикалов в процессы сшивания макроцепей и циклообразования. Дана реалистическая схема структурообразования в трёхмерных полимерах ТФМ. Установлена зависимость скоростей изменения степени полимеризации ЕТСЭ и радикала R от степени полимеризации ЕТСЭ. Очевидно, что остов ЕТСЭ и обрамляющие его радикалы, циклы и подвешенные двойные связи имеют определённую геометрию (поворотные изомеры и др.), флуктуирующую с изменением внешних условий, и установление которой есть трудная задача, но впервые полученная нами информация об указанных параметрах является шагом вперёд в решении рассматриваемой проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гайсин Ф.Р., Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Моделирование методом Монте-Карло трёхмерной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров на решётках разных размеров и геометрии в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента. Уфа : Гилем, 2009. 180 с.
2. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Моделирование методом Монте-Карло трёхмерной свободнорадикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров на решётках разных размеров и геометрии в рамках формирования единичного трёхмерного структурного элемента. М. : Альтаир, 2009. 67 с.
3. Межиковский С.М., Иржак В.И. Химическая физика отверждения олигомеров. М. : Наука, 2008. 269 с.
4. Иржак В.И., Межиковский С.М. Кинетика отверждения олигомеров // Успехи химии. 2008. Т. 77, № 1. С. 78-104.
5. Иржак В.И., Межиковский С.М. Структурные аспекты формирования сетчатых полимеров при отверждении олигомерных систем // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 2. С. 175-206.

THE TOPOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE UNITARY THREE-DIMENSIONAL STRUCTURAL ELEMENT DEPENDING ON THE ACTIVITY OF THE WALLS AND THE DIMENSION OF THE CUBIC LATTICE

¹Sivergin Yu.M., ¹Kireyeva S.M., ²Usmanov S.M.

¹Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

²Birsk Branch Bashkir State University, Birsk, Russia

SUMMARY. The dependence of a range of topological characteristics of the unitary three-dimensional structural element upon the dimension of the cubic lattice and the activity of their walls in the conditions of proceeding of free-radical three-dimensional polymerization of tetra-functional monomer has been studied. The decrease of the degree of polymerization, the numbers of radicals, cross-links and other parameters have been shown in the case of inhibiting influence of reactor walls on the proceeding of the polymerization process; this effect is stronger if the reaction volume is smaller.

KEYWORDS: unitary three-dimensional structural element, cubic lattice, reactor walls, topological characteristics, free-radical three-dimensional polymerization.

Сивергин Юрий Михайлович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, тел. (8-495) 939-72-64

Киреева Светлана Михайловна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов ИХФ им. Н.Н. Семёнова РАН, e-mail: oligoacrylate@chph.ras.ru

Усманов Салават Мударисович, доктор физико-математических наук, директор Бирского филиала БГУ, тел. (8-917) 42-20-193, e-mail: usm@birsk.ru