

УДК 544.77.051

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ: V. ЗАВИСЯЩИЙ ОТ ВРЕМЕНИ СОСТАВ ЗОЛЬ- И ГЕЛЬ-ФАЗ

© 2021 г. В. А. Бендерский^{а, *}, Е. И. Кац^б, И. П. Ким^а, А. С. Коткин^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бИнститут Теоретической Физики им. Л.Д. Ландау РАН, просп. Академика Семенова 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: bender@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 24.02.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Зависящие от времени концентрации n -меров $P(n, t)$ найдены из численного решения кинетических уравнений для системы, содержащей в начальный момент времени $t = 0$ конечное число мономеров N от 32 до 1024, где рост цепи ограничен, $n \leq N$, и суммарная масса фаз сохраняется до и после гель-точки T_0 . Показано, что из свойства динамического самоподобия кластеров с различными N следует, что в золе $P_s(n, N, t > T_0) = P(n, N, T_0)T_0/t$, а в геле $P_g(n, N, t > T_0) = P(n, N, T_0) - P_s(n, N, t)$. Рост массы геля обусловлен потоком поликонденсации из золя с образованием рыхлых кластеров и последующим созреванием, когда гель переходит в плотную глобулу со средней длиной $\langle n \rangle \sim N$ и рыхлой опушкой $\langle n \rangle \sim N^{1/2}$. Найдены времена этих превращений.

Ключевые слова: поликонденсация, кинетические уравнения, функции распределения, переходы золь-гель, клубок-глобула, динамическое самоподобие

DOI: 10.31857/S0023119321040021

I. ВВЕДЕНИЕ

Начиная с классических работ Флори и Стокмайера [1–5], описание разветвляющегося процесса поликонденсации мономеров с числом функциональных групп в каждом мономере $f = 3$ (ПК-3) тесно связано с фазовым переходом исходного раствора мономеров (золя) в гель. Первоначальные представления о переходе состояло в том, что в конечный момент времени, называемый гель-точкой T_0 , образуется бесконечно длинная полимерная цепь, которая в дальнейшем присоединяет к себе момеры и образовавшиеся ранее n -меры, уменьшая их массу в золе. Кинетическая модель, основанная на уравнениях Смолуховского (УС), приводит к тем же зависимостям концентраций от времени и длины цепи, что и статистическая модель, подтверждающая существование гель-точки и зависимость степени превращения от времени в окрестности T_0 . Основанная на УС модель ПК-3 была предметом многочисленных последующих исследований [6–13] (более подробную библиографию см. в [9, 10]), в которых найдено аналитическое решение системы кинетических уравнений, описывающих необратимый рост по-

лимерных цепей в системе, состоящей в начальный момент времени из бесконечного числа мономеров, $N = \infty$. Такую систему ниже будем называть открытой, поскольку выходящий из нее поток массы не равен нулю. Для ПК-3 кинетические уравнения открытой системы имеют вид

$$\frac{dP_n}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{n'=1}^{n-1} K_{n', n-n'} P_{n'} P_{n-n'} - P_n \sum_{n'=1}^{\infty} K_{nn'} P_{n'} \quad (1)$$

где симметричное относительно перестановки n и n' бимолекулярное ядро равно

$$K(n, n') = \theta(n)\theta(n'), \quad \theta = \alpha + \beta n, \\ \text{A: } \alpha = 2, \beta = 1 \\ \text{B: } \alpha = 0, \beta = 1 \quad (2)$$

Случай А учитывает, что каждый мономер способен образовывать от одной до трех связей ($f = 3$), так что концевые группы n -мера сохраняют две функциональные группы, звенья линейной цепи — одну, а разветвления — ни одной. Случай В описывает n -мер, в котором все звенья линейной цепи сохраняют одну функциональную группу, что, в частности, соответствует циклическим n -мерам

[2, 14]. Уравнение (1) можно переписать в форме уравнений непрерывности входящих и уходящих массовых потоков для всех n -меров

$$\frac{d(nP(n,t))}{dt} = J_{n-1}(t) - J_n(t),$$

$$J_n(t) = \sum_{n'=1}^n \sum_{n''=n-n'+1}^{\infty} n' K(n', n'') P(n', t) P(n'', t), \quad (3)$$

где входящий поток учитывает, что n -мер образуется из всех n' - и n'' -меров, если $n' + n'' = n$, а уходящий обусловлен рекомбинацией n -мера со всеми n' -мерами с образованием более длинной цепи ($n + n'$). Изменение массы золя (первый момент распределения $M_1(t)$) определяет поток в гель, т.е. в бесконечный N -мер

$$M_1(t) = \sum_{n=1}^{\infty} n P(n, t), \quad \frac{dM_1}{dt} = -J_{\infty}. \quad (4)$$

	$\alpha = 2, \beta = 1$	$\alpha = 0, \beta = 1$
T_0	1/3	1
$M_1(t), t \geq T_0$	$\frac{2T_0}{3t} \left(1 - \frac{T_0}{3t}\right)^{-1}$	$\frac{T_0}{t}$
$(\alpha + \beta n)P_n(t), t \leq T_0$	$3\pi^{-1/2} e^{-1} 2^{-2n} n^{-3/2} t^{n-1} (1 + 3t)^{-(2n+1)}$	$(2\pi)^{-1/2} n^{-3/2} t^{n-1} e^{n(1-t)}$
$(\alpha + \beta n)P_n(t), t \geq T_0$	$3\pi^{-1/2} e^{-1} 2^{-1} n^{-3/2} t^{-1}$	$(2\pi)^{-1/2} n^{-3/2} t^{-1}$

(6)

Отличие А от В только в значении T_0 . Шкалу времени в А и В можно совместить: $t \rightarrow (1 + \alpha/\beta)t = 3t$. При $t = T_0$ $P_n(t)$ совпадают с точностью до численного коэффициента, равного 0.311 (А) и 0.399 (В). В обоих случаях при $t \leq T_0$ $P_n(t)$ экспоненциально уменьшаются с ростом n , а после гелевой точки молекулярно-массовое распределение (ММР) в золь-фазе остается постоянным, концентрации всех n -меров изменяются одинаково

$$P_n(t) = P_n(T_0)(T_0/t), \quad t > T_0. \quad (7)$$

Второй момент расходится в гелевой точке, чему соответствует бесконечная длина цепи N -мера в открытой системе. Как доказано в [7–10], из симметрии ядра (2), $K(n, n') = K(n', n)$ следуют соотношения подобия

$$K(sn, sn') = s^\gamma K(n, n'), \quad K(n, n') = n^\gamma K(1, n'/n) \quad (8)$$

из которых, учитывая кинетическое уравнение для мономеров ($n = 1$), следует, что решения (1) для открытой системы имеют сепарабельную форму, удовлетворяющую условиям динамического скейлинга

$$P_{\infty}(n, t) = \varphi(t)\chi(\eta), \quad \eta(n, t) = n/h(t) \quad (9)$$

Из (4) следует, что полная масса сохраняется при экспоненциально быстром спаде концентраций n -меров, когда $J_{\infty} = 0$, и остается конечной при степенном спаде $P(n, t) \sim n^{-s}$, $s > 2$. В силу сохранения массы первый момент в обоих случаях постоянен вплоть до гелевой точки T_0

$$M_1 = \sum_{n=1}^{\infty} n P_n(t) = 1, \quad t \leq T_0. \quad (5)$$

Масса золя начинает уменьшаться при $t \geq T_0$ пропорционально $(t/T_0)^{-1}$, поскольку часть массы переходит из золя в гель, в котором длина цепи предполагается бесконечной. Характеристики открытой модели $N = \infty$, найденные в [6–13], собраны ниже

где $\varphi(t)$ не зависит от n , а $h(t)$ определяет зависящую от времени среднюю длину цепи. Явный вид этих функций приведен в (6). Как было обнаружено в [2, 6] и доказано в [8–13], (9) связано с тем, что масштабы времени и степени превращения p связаны соотношением

$$p = (1 + \alpha/\beta)t(1 + (1 + \alpha/\beta)t)^{-1} \quad (10)$$

устанавливающим взаимно однозначное соответствие статистических и кинетических характеристик.

Подводя итог этой части обзора, отметим, что модель [1–10] не описывает структуру геля, информация о котором ограничивается расчетом гелевой точки и потока (4).

Изменение свойств геля и, в частности, распределения в нем n -меров, в открытых системах не рассматриваются. Это ограничение преодолено в теории Лифшица, Гросберга и Хохлова (ЛГХ) [15–17], где введена универсальная модель полимерной цепи, построенная не на феноменологических гипотезах Флори, а на постулатах статистической физики. Поскольку химические (продольные) связи между звеньями идеально гибкой цепи не накладывают ограничений на направления звеньев, их радиальное распределение на расстояниях $r \gg a_0$ (a_0 – расстояние между соседни-

ми звеньями в цепи) остается таким же, как при отсутствии продольных связей. Это позволяет ввести плотность n -мера, сглаженную в масштабе $R_n \sim a_0 \sqrt{n}$ и не зависящую от химических связей между звеньями. Внутренняя энергия такой системы, названной идеальной, зависит только от длины цепи, а ее термодинамические характеристики обусловлены отклонениями от идеальной системы. Такой выбор нулевого приближения важен тем, что отклонения исчезают в обоих предельных случаях, как при $r \ll R_n$, когда преобладает взаимодействие с постоянным числом ближайших соседей, и при $r \gg R_n$, когда объемные взаимодействия экспоненциально малы. Конформационная энтропия максимальна в области $r/a_0 \sim \sqrt{n}$, где объемные взаимодействия охватывают наибольшее число звеньев. В идеальной модели n -мер сворачивается в гауссов клубок с линейным размером R_n и объемом $V_n \sim a_0^3 n^{-3/2}$, так что концентрация мономеров в n -мере

$$nP(n) \sim n^{-3/2} \quad (11)$$

оказывается такой же, как и в решении кинетической задачи (6). Введенное ЛГХ состояние частичного химического равновесия основано на том, что времена разрыва химических связей на много порядков больше времен конформационных переходов. Последние происходят при фиксированной последовательности звеньев и фиксированной сглаженной радиальной плотности. Связь между универсальной моделью ЛГХ и решением кинетических уравнений можно проследить, сравнив скорость ПК-3 и бинарную корреляционную функцию

$$\rho_2(u_1, u_2) = (4\pi)^{-3/2} \int_0^1 z_1^{-3/2} |z_1 - z_2|^{-3/2} \times \\ \times \exp\left(-\frac{u_1^2}{4z_1} - \frac{(u_1 - u_2)^2}{4|z_1 - z_2|}\right) dz_1 dz_2, \quad (12) \\ u_{1(2)} = r_{1(2)}/R_n$$

которая при $|u_1 - u_2| \sim 1$ также является гауссианом

$$\rho_2(|u_1 - u_2|) \sim (2\pi n a_0^2/3)^{-3/2} \exp(-3(u_1 - u_2)^2/4). \quad (13)$$

Из (13) следует, что функция (12) не изменяется при изменениях масштаба $|u_1 - u_2|$ кратных n . Это свойство масштабной инвариантности, называемое самоподобием, справедливо и для скорости роста цепи. Химическая связь между n - и n' -мерами образуется, когда функциональные группы входящих в их состав звеньев находятся на расстоянии реактивного диаметра $D \sim a_0$. Размерная константа скорости, определяющая масштаб времени в (1), пропорциональна вероятности реализации конфигурации, в которой расстояние меж-

ду произвольными парами звеньев в n - и n' -мерах $D \sim |u_1 - u_2|$, т.е. функции (13) для универсальной модели ЛГХ. Следует отметить, что это утверждение не зависит от механизма ПК-3 и следует из стохастической теории бимолекулярных реакций [18, 1, 9]. Согласно ЛГХ, полимерная цепь может существовать не только в форме гауссова клубка, но и глобулы, либо имеющей рыхлую оболочку, состоящую из более коротких цепей, либо резкую границу плотной фазы. Переходы между этими состояниями, а также переход глобулы в рыхлый статистический клубок являются фазовыми переходами первого рода. На границе плотной глобулы и рыхлой опушки происходит разрыв плотности. Более короткие цепи способны образовать глобулу без опушки непосредственно из клубка. Таким образом, полимерная цепь может находиться в трех фазовых состояниях: клубок, глобула с опушкой с конечным скачком радиальной плотности на границе раздела и глобула без опушки, когда возникает резкая граница между клубком и плотной глобулой.

Свойства самоподобия широко используются в теории протекания [20–24], фундаментальная задача которой рассматривает движение по узлам решетки, в которой часть узлов уже заполнена. Эта задача во многом сходна с описанием роста цепей ПК-3, если считать n -мер кластером, состоящим из связанных узлов. Если ни один из кластеров не простирается по всей решетке, его заполнение не распространяется по всей решетке. Такой кластер называется конечным (внутренним), тогда как кластер, который простирается по всей решетке, называется перколяционным. Перколяционный кластер возникает при критическом значении $p = p_c$, тогда как при $p < p_c$ вероятность протекания уменьшается до нуля в малой окрестности p_c . Вероятность протекания $P(p)$ определяется как вероятность того, что жидкость, первоначально заполнившая один из случайно выбранных узлов, способна побывать в любом другом. Кинетическая вероятность равна наибольшему значению p , при котором возникает протекание в бесконечной решетке. Масса или число узлов $M(L)$ наибольшего кластера растет с увеличением размера решетки $L \rightarrow \infty$

$$M(L) \sim \begin{cases} \ln L, & p < p_c \\ L^D, & p = p_c \\ L^E, & p > p_c \end{cases} \quad (14)$$

Ниже p_c кластер, простирающийся по всей решетке, не существует, т.е. размер наибольшего кластера на много порядков меньше L^E . На пороге протекания размер растет $\sim L^D$, $D < E$ – фрактальная размерность. Значение $p_c = 1/2$ для тре-

угольной решетки равно критическому значению степени превращения в ПК-3. Статистическое самоподобие кластеров состоит в том, что кластер в целом остается подобным себе при увеличении его размера. Самоподобие обусловлено постоянством фрактальной размерности и сохраняется при пространственной ренормировке. Для треугольной решетки ее масштаб можно изменить в $b = \sqrt{3}$, группируя занятые узлы и заменяя исходные ячейки размером $b^2 = 3$, в которых занято большинство узлов, одним занятым узлом. Такое преобразование подобия означает, что исходный кластер, содержащий две или три поры, превращается в огрубленной решетке в занятый, а кластер без занятых и с одним занятым узлом преобразуются в пустой. В результате ренормировки образуется новая решетка с концентрацией занятых узлов p' . Поскольку узлы в исходной решетке заполняются независимо, вероятности найти ячейку с тремя и двумя заполненными узлами равна p^3 и $3p^2(1-p)$ соответственно, так что заполнение огрубленной решетки равно

$$p' = p^3 + 3p^2(1-p). \quad (15)$$

Огрубление можно проводить многократно, причем при каждом шаге ренормировки значения p и p' связаны (15). При $p = p_c = 1/2$ ренормировка не изменяет условия протекания, (p_c – неподвижная точка ренормировки). Две другие неподвижные точки соответствуют пустой и полностью заполненной решетке ($p' = 0$ и $p' = 1$). Если $0 < p < p_c$, концентрация занятых узлов уменьшается, а при $p_c < p < 1$ растет после каждого шага, так что достаточное число шагов описывает переходы в $p' \rightarrow 0$ и $p' \rightarrow 1$ при $p < p'$ и $p > p'$ соответственно. Эту процедуру можно применить и к ПК-3, чтобы получить золь с низкой плотностью ($p' \sim 1/N$) и плотный гель ($p' \sim 1$).

Статистическое самоподобие внутреннего кластера при $p = p_c$ означает, что его масса удовлетворяет при больших L/b скейлинговому соотношению

$$M(L) = b^D M(L/b). \quad (16)$$

Поскольку левая часть в (16) не зависит от b , масса кластера – однородная функция, и ее единственной формой является степенная функция

$$M(L) \sim L^D. \quad (17)$$

Распределение конечных кластеров не имеет характерного масштаба, т.е. является степенным. Если на кластер, состоящий из n -узлов, наложить квадрат со стороной L , то масса внутри квадрата

зависит от отношения размера квадрата и радиуса инерции кластера R_g

$$M_n(L) \sim \begin{cases} A(L/R_g)^D, & L \ll R_g(s) \\ s, & L \gg R_g(s). \end{cases} \quad (18)$$

(18) позволяет найти распределение кластеров по размерам в точке $p = p_c$. Если $\langle n(s) \rangle$ – среднее число кластеров, состоящих из s -узлов, то число кластеров из s узлов в $L \times L$ решетке равно $\langle n(s) \rangle L^2$, и вероятность того, что случайно выбранный узел принадлежит s -кластеру равна

$$W(s) = s \langle n(s) \rangle / \sum_{s=1}^N s \langle n(s) \rangle, \quad (19)$$

где сумма равна доле узлов, принадлежащих конечным кластерам. Средняя масса кластера

$$\langle s \rangle = \sum_{s=1}^{L^D} s^2 \langle n(s, L) \rangle / \sum_{s=1}^{L^D} s \langle n(s) \rangle. \quad (20)$$

Поскольку преобразование подобия с коэффициентом b переводит $L \times L$ в $(L/b) \times (L/b)$, которое не изменяет значение p_c , для $s \langle n(s) \rangle$ справедливо соотношение подобия

$$s \langle n(s) \rangle = b^{-2} s' \langle n(s') \rangle, \quad s' = s/b^D \quad (21)$$

где дополнительный множитель b^2 обусловлен нормировкой $\langle n(s) \rangle \sim L^2$. Распределение зависит от отношения s/L^D и справедливо самоподобие

$$\langle n(s) \rangle = s^{-\eta} f(s/L^D) \quad (22)$$

где однородная функция $f(x)$ постоянна при $L \rightarrow \infty$, когда $s/L^D \rightarrow 0$. Из (22) следует, что на пороге протекания

$$\langle n(s) \rangle \sim s^{-\eta}, \quad \eta = 1 + E/D. \quad (23)$$

Средняя длина и средняя масса кластера зависят от размера решетки

$$\begin{aligned} \langle n(s) \rangle &= s^{-\eta} f(s/L^D) = L^{-\eta D} g(s/L^D) = L^{-(D+E)} g(s/L^D), \\ \langle s \rangle &= \sum_{s=1}^{L^D} s^2 \langle n(s, L) \rangle / \sum_{s=1}^{L^D} s \langle n(s) \rangle \sim \\ &\sim L^{2D-E} \int_{1/L^D}^1 \left(\frac{s}{L^D} \right)^2 g(s/L^D) ds / L^D \sim L^{2D-E}, \end{aligned} \quad (24)$$

где учтено, что на пороге протекания

$$\sum_n s \langle n(s) \rangle = p_c. \quad (25)$$

Корреляционная длина определяется квадратом среднего расстояния между узлами конечного

кластера и для гауссова распределения пропорциональна радиусу инерции

$$\xi^2 = 2 \sum_s R_g^2(s) s^2 \langle n(s, p) \rangle / \sum_s (s)^2 \langle n(s, p) \rangle \quad (26)$$

имеет степенную особенность в критической точке и для треугольной решетки подчиняется условию самоподобия (4)

$$\xi(p) \sim |p - p_c|^{-\nu}, \quad \xi(p') = b^{-1} \xi(p), \quad (27)$$

$$p' = p_c + 3(p - p_c)/2, \quad p_c = 1/2, \quad b = \sqrt{3}$$

так что критический индекс равен $\nu = 4/3 \approx \ln(\sqrt{3})/\ln(3/2)$. При $p > p_c$ все узлы можно разделить на входящие в состав всех конечных кластеров и только бесконечного кластера (БК)

$$p = p_\infty + \sum_n s \langle n(s) \rangle \sim (p - p_c)^{D-E}. \quad (28)$$

Из (25) и (28) следует, что доля конечных кластеров уменьшается с ростом степени превращения до нуля, чему в теории ЛГХ соответствует переход рыхлого геля в плотный. Когда корреляционная длина приближается к размеру решетки ($\xi \approx L$) на зависимости $p(L)$ в области p_∞ появляется плато $\xi \leq L \leq 2\xi$, разделяющее два участка степенного роста (22) и (27). Многочисленные примеры применения теории протекания приведены в [24]. Заканчивая сопоставление теорий ФС, ЛГХ и протекания в применении к кинетике ПК-3, следует указать, что для описания перехода золя в гель решение УС для открытой системы оказывается недостаточным и его необходимо дополнить анализом не только пространственного роста конечных кластеров, но и кинетики этого роста с образованием гелей с различной плотностью. Как показывает современное состояние теории протекания, решение этой задачи связано с кинетической задачей для конечных систем. Мы не нашли решение этой задачи в текущей литературе, посвященной теории поликонденсации, хотя недавнее рассмотрение кинетики роста сетей полимеров и биополимеров, связанное с бимолекулярными реакциями n -меров с мономерами [25–28], указывает на ее актуальность.

В этой статье, исходя из поставленной задачи, мы заменим открытую систему замкнутой, содержащей при $t = 0$ N мономеров, и рассмотрим свойства замкнутых систем с различными значениями N , когда при всех N и t суммарная масса фаз сохраняется и выходящий поток $J_N = 0$. Во втором разделе рассмотрен рост n -меров конечной длины, переходящий от кинетики, близкой к открытой системе при $n < N$, к образованию N -кластеров. В третьем разделе предложен метод разделения концентраций n -меров в трех фазах и описана кинетика перехода золя в рыхлый и плотный гель. В четвертом разделе рассмотрено последующее

созревание геля, обусловленное превращением рыхлого геля в плотный. Выводы собраны в пятом разделе.

II. РОСТ ЦЕПЕЙ В ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЕ

Кинетику ПК-3 в замкнутой системе описывают N уравнений УС, в правых частях которых учитываются бимолекулярные реакции с участием n и n' -меров, если $n + n' \leq N$. Моменты зависящего от времени распределения концентраций n -меров в замкнутой системе имеют вид

$$M_s(t) = N^{-1} \sum_{n=1}^N n^s P_n(n, t), \quad s = 0, 1, 2, \dots, \quad (29)$$

где нулевой момент равен числу n -меров, отнесенному к N , первый момент, равный их массе, постоянен и равен 1, а второй момент определяет среднюю длину цепи. Чтобы построить $N \times N$ матрицы из элементов $K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t)$, входящих в правые части (29), суммируем три кинетических уравнения для $\dot{P}(n, t)$, $\dot{P}(n', t)$, $\dot{P}(n + n', t)$, в которые они входят, с коэффициентами $n^s, (n')^s, (n + n')^s$, $s = 0, 1, 2$ соответственно

$$M_{nn'}^s(t) = \frac{1}{2} (-n^s - (n')^s + (n + n')^s) K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t). \quad (30)$$

Из (30) непосредственно следует, что матрица \hat{M}_1 — нулевая, в согласии с условием сохранения массы. Элементы матрицы \hat{M}_0 отрицательны и пропорциональны значениям ядра (2), а \hat{M}_2 положительны

$$M_{nn'}^s(t) = \begin{cases} -\frac{1}{2} K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t), & s = 0 \\ 0, & s = 1 \\ nn' K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t), & s = 2 \end{cases}. \quad (31)$$

Складывая столбцы матриц с элементами (30), находим уравнения для зависящих от времени моментов распределения n -меров

$$\frac{dM_s}{dt} = \sum_{n=1}^N n^s \dot{P}_n(t) \quad (32)$$

в виде сумм $M_{nn'}^s(t)$

$$\frac{dM_0}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_{n, n'=1}^N K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t), \quad (33)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = 0, \quad \frac{dM_2}{dt} = \sum_{n, n'=1}^N nn' K(n, n') P_n(t) P_{n'}(t).$$

Для ядер (2) суммирования по n и n' в (32) независимы

$$\begin{aligned} \frac{dM_0}{dt} &= -\frac{1}{2} \left(\sum_{n=1}^N \theta(n) P_n(t) \right)^2, \\ \frac{dM_2}{dt} &= \left(\sum_{n=1}^N n \theta(n) P_n(t) \right)^2. \end{aligned} \quad (34)$$

Численное решение кинетических уравнений выполнено в кодах MATLAB по программе ODE113. Расчеты проведены на персональном компьютере с рабочей частотой процессора 4 ГГц и оперативной памятью 16 Гб. При $N = 1024$ время расчета составляло ~ 5 мин. Пользуясь аналитическим решением при $N = \infty$ и численным решением при конечных N , находим зависящие от времени моменты в до- и пост-гелевой области. В отличие от открытой системы, в которой геле-точку определяет первый момент, в замкнутых системах такой точки нет. В достаточно больших замкнутых системах ($N \geq 10^2$) кинетические кривые состоят из трех временных интервалов, относящихся к последовательным переходам из начального состояния N мономеров в промежуточные состояния с широким распределением n -меров, близким к распределению в открытой системе, и переходу из промежуточного в конечное состояние, где основная масса переходит в N -мер. Промежуточное состояние существует в сравнительно узком интервале времени $t \approx t^* > T_0$, а переход в N -мер происходит при $t \sim T_N \gg t^*$. Моменты в этих состояниях равны

$$\begin{aligned} M_0(0) &= 1, \quad M_2(0) = 1 \\ M_0(t^*) &\sim 2N^{-1/2}, \quad M_2(t^*) \sim 2\sqrt{N} \\ M_0(T_N) &\approx N^{-1}, \quad M_2(T_N) \approx N\delta(N-n). \end{aligned} \quad (35)$$

Моменты при $t \sim t^*$ находятся из значений сумм, из которых две первых определяются нижним пределом

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N n^{-5/2} &\approx \sum_{n=1}^{\infty} n^{-5/2} = \zeta(5/2) = 1.341, \\ \sum_{n=1}^N n^{-3/2} &\approx \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2} = \zeta(3/2) = 2.612, \\ \sum_{n=1}^N n^{-1/2} &\approx 2N^{1/2}. \end{aligned} \quad (36)$$

Отличие $M_2(t)$, $t < T_N$ в замкнутых системах с различными N от открытой системы показано на рис. 1. Скачок второго момента в окрестности T_0 становится более резким с ростом N , интервал $t^* - T_0$ сокращается. Изменение кинетики ПК-3 при $t \sim T_N$ и $t \sim t^*$ характеризуют $M_0(t)$ и $M_2(t)$, приведенные на рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе. Уменьшение нулевого момента

(верхняя панель) почти не отличается от открытой системы при $t \leq t^*$, а затем стремится к постоянному значению $\sim 1/N$. $M_2(t)/N$ после скачка при $t \sim T_N$ слабо зависит от N , увеличиваясь до 1. Из (35), (36) и рис. 2 следует, что можно принять в качестве оценки зависящих от N характеристических времен t^* и T_N точки пересечения $M_0(t)$ с постоянными значениями $M_0(t^*) = 2N^{-1/2}$ и $M_0(T_N) \approx N^{-1}$.

$$t^* \approx \sqrt{N}/2, \quad T_N \approx N. \quad (37)$$

Хотя константа скорости роста цепи $K(n, n')$ квадратично увеличивается с ростом длины цепи, сама скорость уменьшается $\sim nn' P(n)P(n')$. Подобно открытой системе, масса геля, образующаяся за время t^* , мала (образуется $\sqrt{N}/2$ связей из N необходимых в геле). Основная масса геля образуется в интервале $[t^*, T_N]$. Начальный участок почти совпадает с зависимостью $M_0(t)$ в открытой системе, а конечный близок к постоянному значению $M_0(\infty) = 1/N$, соответствующему N -меру. Между ними расположена широкая область с промежуточной асимптотикой, которую по аналогии с (9), (15) и (17) можно представить в виде

$$M_0(t, N/\langle n(t) \rangle) \sim \varphi(t) \chi(N/\langle n(t) \rangle) \sim t^{-\gamma} N^{-\tau}. \quad (38)$$

Для открытой системы $\gamma = 1$, $\tau = 0$, для N -мера $\gamma = 0$, $\tau = 1$.

Аналогичная зависимость для второго момента (нижняя панель рис. 2) также состоит из двух медленных участков, разделенных скачком в области геле-точки, где в открытой системе $M_2(T_0) = \infty$. Начальный интервал, как и в открытой системе, относится к медленному росту коротких цепей в золе, а рост после скачка к превращениям в геле.

Зависящие от времени молекулярно-массовые распределения представлены на рис. 3. Верхняя панель относится к моменту времени $t = 1.01$, близкому к геле-точке открытой системы $T_0 = 1$, когда отклонения массовых концентраций n -меров от предсказываемых (6) для золя в сумме не превышают 10^{-2} . Эти отклонения относятся к n -мерам, образующимся в геле и включают не только N -меры, но и широкое распределение n -меров с длиной цепи $n < N$, суммарная масса которых одного порядка с массой N -меров. В согласии с предсказанием теории ЛГХ, обе составляющие распределения одновременно появляются в окрестности T_0 . Средняя панель ($t = 1.1$) показывает, что масса n -меров в золе уменьшаются, а обе составляющие отклонений в замкнутых системах от открытой растут. Нижняя панель ($t = 2 > t^*$), показывает, что в интервале

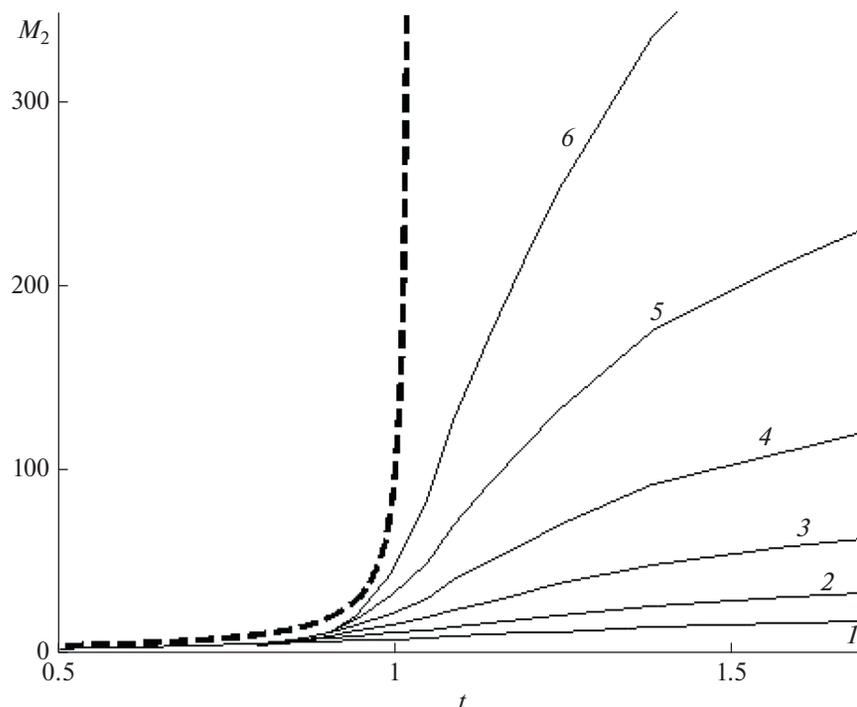


Рис. 1. Изменение со временем второго момента распределения n -меров в фазовом переходе в открытой (пунктир) и закрытых системах с начальным числом мономеров $N = 32, 64, 128, 256, 512, 1024$ (кривые 1–6 соответственно).

$t^* < t < T_N$ концентрации n -меров $n < N$ не растут, а уменьшаются, а концентрация N -меров возрастает. Отношение масс n -меров $n < N$ и N -меров уменьшается с ростом N , что также согласуется с представлениями ЛГХ о переходе рыхлого геля в плотный.

III. ПЕРЕХОД ЗОЛЯ В РЫХЛЫЙ И ПЛОТНЫЙ ГЕЛЬ

Поскольку кинетический расчет показал, что распределения массовых концентраций n -меров состоят из трех хорошо разрешенных по времени интервалов t и n , схематически показанных на рис. 4, появляется возможность разделить концентрации n -меров в трех фазах – золе, рыхлом и плотном геле, предположив, в согласии с первоначальной гипотезой Флори, что ПК-3 в золе соответствует открытой системе, а ПК в рыхлом и плотном геле описываются отклонениями концентраций n -меров $n < N$ и N -меров в замкнутых системах от открытой, в согласии с представлениями теории протекания. Как схематически показано на рис. 4, сравнивая распределения в моменты времени T_0 и t , ввести длину цепи N_1 , такую, что концентрации цепей с длиной $n \leq N_1$ значительно отличаются от распределения в откры-

той системе ($N = \infty$) и уменьшаются, достигая минимума в точке $n = N_1$. Очевидно, что этот интервал относится к распределению в золе, масса которого постоянна вплоть до геле-точки и уменьшается при $t > T_0$. В массе золя доминирует вклад коротких n -меров, поскольку первый момент их распределения определяется нижним пределом суммы (36). Минимум $nP_s(n, t)$ при $n = N_1$ появляется в пост-гелевой области при фиксированном значении t , когда уменьшение массы золя компенсирует рост массы геля. Следует отметить, что значение $N_1P(N_1, t)$, по крайней мере на порядок меньше растущих массовых концентраций более длинных n -меров в рыхлом геле, так что точность определения N_1 мало влияет на результаты расчета. Из рис. 3 и 4 следует, что масса геля имеет две составляющих – монотонный рост концентраций n -меров в интервале $N_1 \leq n \leq N - 1$ и увеличение концентрации N -меров. В согласии с моделью ЛГХ, две этих составляющих относятся к рыхлому и плотному гелю соответственно. Из условия сохранения массы в замкнутой системе следует, что массы этих составляющих равны уменьшению массы золя по сравнению с его массой в геле-точке

$$M = M_s(t) + M_{gs}(t) + M_N(t) = M_s(T_0), \quad (39)$$

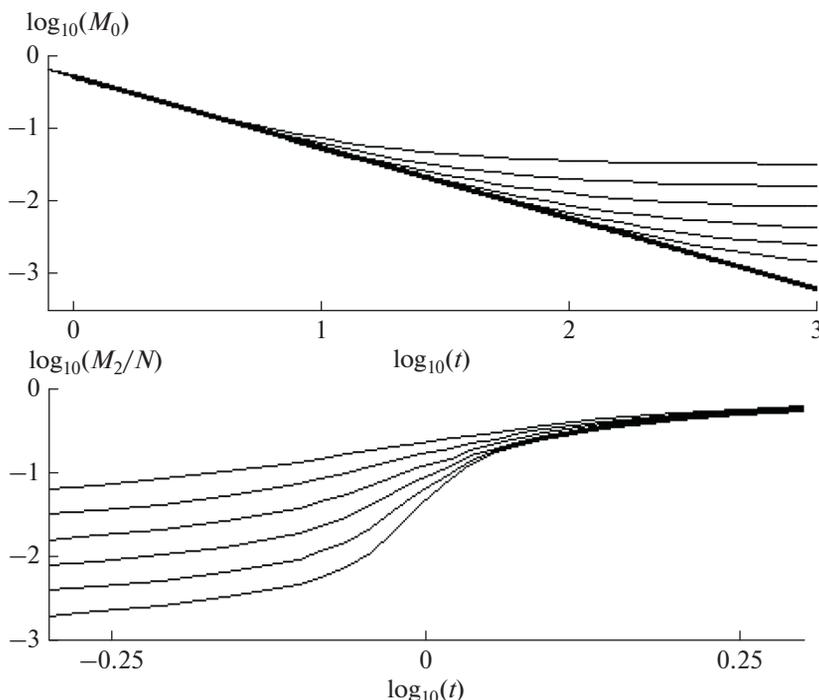


Рис. 2. Зависящие от времени нулевой и первый моменты распределения n -меров в двойном логарифмическом масштабе (верхняя и нижняя панели). Жирная кривая на верхней панели относится к открытой системе, а кривые сверху вниз на обеих панелях – к закрытым системам с начальным числом мономеров $N = 32, 64, 128, 256, 512, 1024$.

где

$$\begin{aligned}
 M_s(t) &= \sum_{n=1}^{N_1} nP(n,t), \\
 M_{gs}(t) &= \sum_{n=N_1+1}^{N-1} nP(n,T_0)(1 - T_0/t), \\
 M_N(t) &= N(P(N,t) - P(N,T_0)).
 \end{aligned}
 \quad (40)$$

Поскольку все значения непосредственно вычисляются, (40) позволяет разделить суммарную массу на массы трех фаз в произвольный момент времени. Результаты расчета представлены на рис. 5. На панели слева показано изменение масс золь и плотного геля (N -мера), которые незначительно изменяются в исследованном интервале N . На панели справа показано изменение массы рыхлого геля, которое имеет максимум в окрестности скачка M_2 , $t \approx t^*$ и быстро уменьшается при $t > t^*$, когда $M_N > M_S$. Даже $\max(M_{gs}) < 0.2$ при $N \geq 32$. С ростом N максимальная масса рыхлого геля быстро падает, так что его промежуточное образование в переходе золь-плотный гель существенно только в малых агрегатах.

IV. СОЗРЕВАНИЕ ГЕЛЯ

Из рис. 3 следует, что рост N -меров при $t \sim T_N$ происходит, по крайней мере, на порядок быстрее, чем более коротких кластеров. Причина этого эффекта заключена в самой выбранной модели. Поскольку в золе и в рыхлом геле молекулярно-массовое распределение имеет два максимума при малых ($n \sim 1$) и больших ($n \sim N$) длинах цепи, разделенных широкой областью с минимумом при $n \sim N_1$, в правых частях кинетических уравнений доминируют произведения $nn' P_n P_{n'} \sim NP_1 P_N$, приводящие к образованию N -меров, которые не способны к рекомбинации. Этот механизм медленного образования (созревания) плотного геля идейно связан с механизмом поверхностного роста агрегатов, ограниченного диффузией мономеров к растущей поверхности [20, 29–31].

Согласно (28), переход рыхлого геля в плотный в теории протекания определяет разность евклидовой и фрактальной размерности. Степенную зависимость средней длины конечных кластеров от степени превращения можно преобразовать в зависимость от времени с помощью соотношения (10). Построенная зависимость $P_N(p)$ согласуется с (28) при $E - D \approx 0.15-0.20$, что согласуется с предсказываемым значением для треугольной решетки, как модели ПК-3.

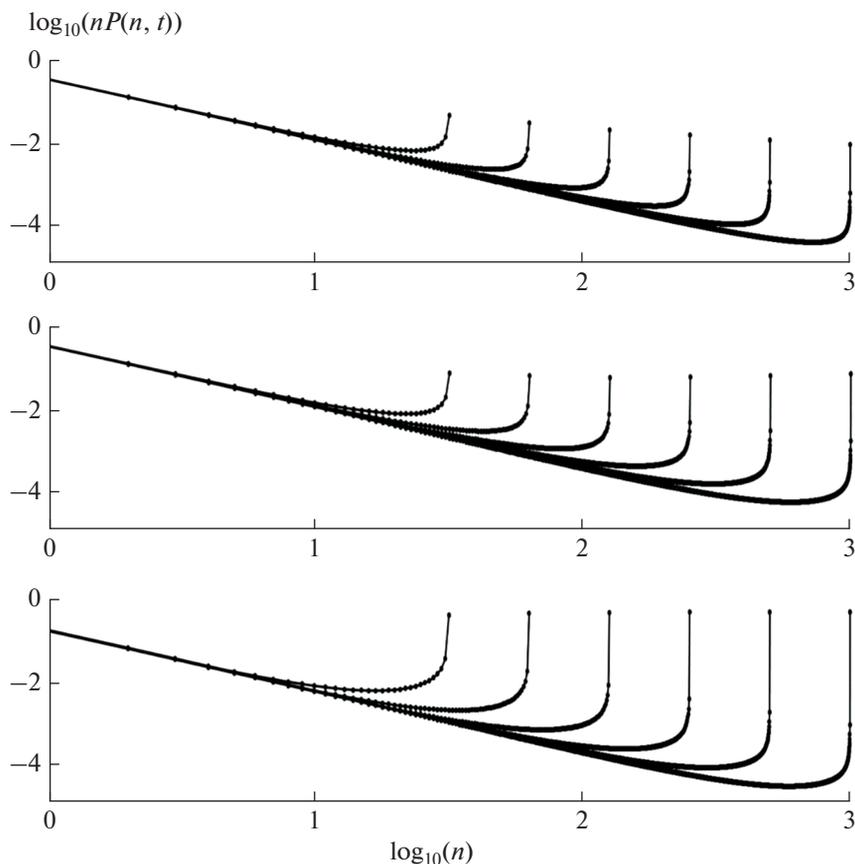


Рис. 3. Зависящие от времени молекулярно-массовые распределения n -меров в пост-гелевой области $t > T_0 = 1$. Панели сверху вниз относятся к моментам времени $t = 1.01, 1.1, 2.0$. Кривые слева направо соответствуют закрытым системам с начальным числом мономеров 32, 64, 128, 256, 512, 1024. Точки на кривых соответствуют целым числам n .

В заключение этого раздела укажем, что метод определения зависящего от времени состава золь и гель фаз, предложенный в этой статье, применимы и к более сложным процессам ПК-3, в которых образуются случайно разветвленные полимерные сети и сети, содержащие малые циклические фрагменты, рассмотренные в предыдущих статьях настоящей серии [32, 33], если одну замкнутую систему заменить распределением систем с различными N .

V. ВЫВОДЫ

1. Представлен сравнительный обзор результатов феноменологической теории Флори–Стокмайера (ТФС), последовательной статистической теории Лифшица–Гросберга–Хохлова (ТЛГХ) и теории протекания (ТП) в применении к кинетике фазового перехода золь-гель в процессе поликонденсации трифункциональных мономеров (ПК-3).

2. Показано, что замена открытой системы с бесконечным начальным числом мономеров ($N = \infty$) замкнутой системой с конечным зна-

чением N позволяет построить кинетическую модель, которая воспроизводит кинетику фазовых переходов золь в рыхлый и плотный гель.

3. Численное решение системы кинетических уравнений баланса для концентраций n -меров с длиной цепи $n \leq N$ демонстрирует наличие трех интервалов времени: начального, в течение которого распределение незначительно отличается от открытой системы, промежуточного с наиболее широким распределением n -меров и средней длиной цепи $\sim N^{1/2}$, в котором концентрации минимальны, и конечного интервала созревания геля, в котором доминирует рекомбинация коротких ($n \sim 1$) и длинных ($n \sim N$) n -меров с образованием N -меров.

4. Предложен метод разделения масс золь, рыхлого и плотного геля, основанный на сохранении суммарной массы и свойствах динамического самоподобия.

5. Показано, что в согласии с ТП, свойства самоподобия позволяют установить связь между

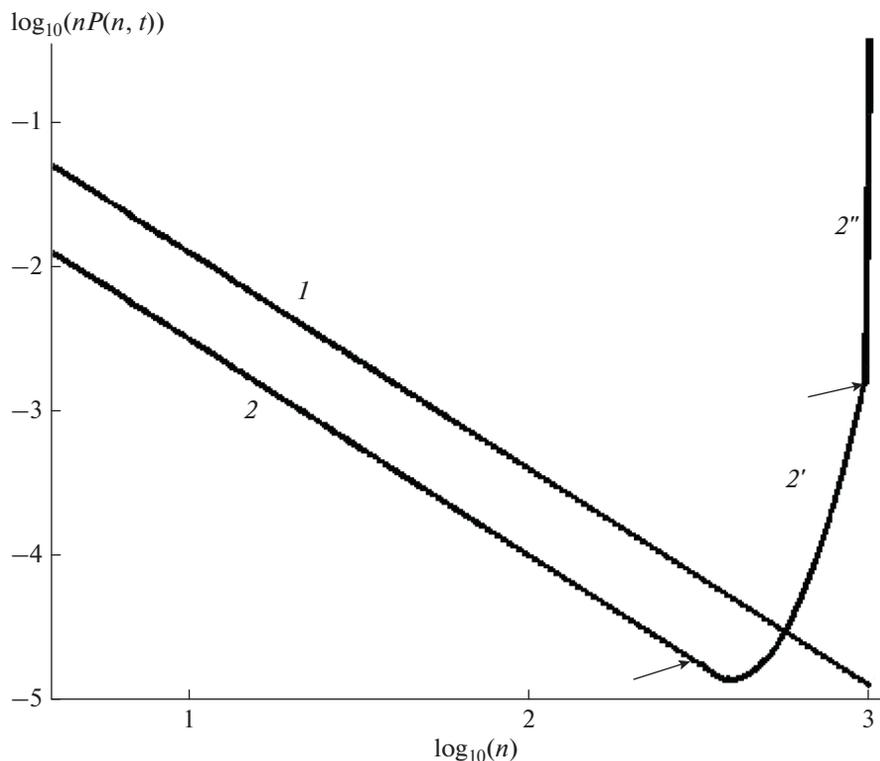


Рис. 4. Схема разделения масс золя (2), рыхлого (2') и плотного геля (2''). Кривая 1 – молекулярно-массовое распределение в геле-точке.

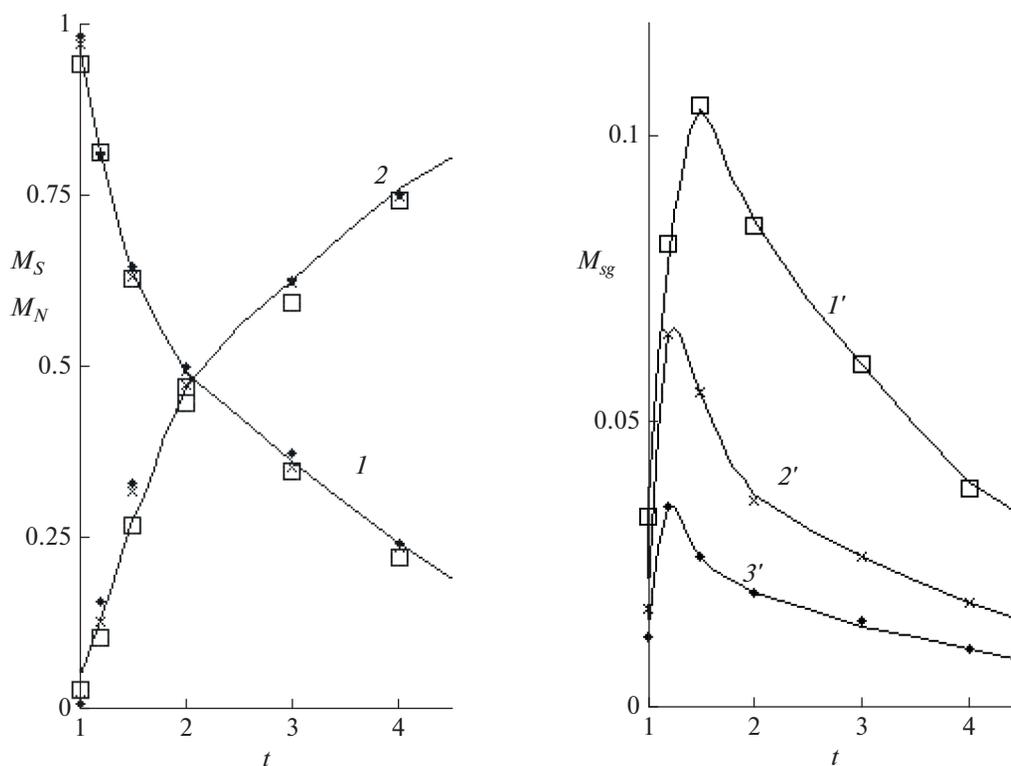


Рис. 5. Зависание от времени массовые доли золя (M_S) и плотного геля (M_N) – кривые 1 и 2 на панели слева и рыхлого геля M_{sg} (панель справа). Кривые 1', 2', 3' относятся к $N = 64, 256, 1024$, для которых рассчитанные значения показаны квадратами, крестами и точками соответственно.

масштабом времени роста цепей и степенью превращения.

6. Показано, что рыхлый гель образуется в промежуточном интервале времени в окрестности геля-точки и затем исчезает в процессе созревания геля. С ростом N максимальная концентрация рыхлого геля уменьшается, так что доминирующим становится переход золь — плотный гель без промежуточной стадии.

7. Предложенный метод применим к более сложным процессам ПК-3, включающим рост случайно разветвленных полимерных сетей и образование сетей с малыми циклическими фрагментами.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. // Principles of Polymer Chemistry. 1979. Cornell University Press. Ithaca. N.Y.
2. Stockmayer W.H.J. // Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 45.
3. Stockmayer W.H.J. // Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 125.
4. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1301.
5. Jacobson H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1950.
6. Ziff R.M., Stell G.J. // Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 3492.
7. Hendricks E.M., Ernst M.H., Ziff R.M. // J. Stat. Phys. 1983. V. 31. P. 519.
8. Davies S.C., King J.R., Wattis J.A.D. // J. Eng. Math. 1999. V. 36. P. 57.
9. van Roessel H.J., Shirvani M. // Physica D. 2006. V. 222. P. 29.
10. Leyvraz F. Phys. Rep. 2003. V. 383. P. 95.
11. Menon G., Pego R.L. SIAM J. // Math. Anal. 2005. V. 36. P. 1629.
12. Wattis J.A.D. // Physica D. 2006. V. 222. P. 1.
13. Laurencot P. // Physica D. 2006. V.222. P. 80.
14. Ерухимович И.Я. // ЖЭТФ 1995. Т. 108. С. 1004.
15. Lifshitz I.M., Grosberg A.Y., Khokhlov A.R. // Rev. Mod.Phys. 1978. V. 50. P. 683.
16. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
17. Лифшиц И.М. Избранные труды. Электронная теория металлов. Полимеры и биополимеры. 1994. Наука. Москва. № 26, 29.
18. Gillespie D.T. // Annu.Rev. Phys. Chem. 2007. V.58. P. 35.
19. Laurenzi I.J. // J.Chem.Phys. 2000. V. 113. P. 3315.
20. Фракталы в физике. Труды 6-ого международного симпозиума. Триест. Под ред. Пьетронеро Л., Тоттати Э. 1988. Мир. Москва.
21. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
22. Ben-Avraham D., Halvin S. Diffusion and reactions in fractals and disordered systems. 2000. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
23. Cohen R., Halvin S. Complex networks. Structure, robustness and function. 2010. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
24. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. 2018. Taylor-Francis. Philadelphia.
25. Peters B., Bolhus P.G., Mullen R.G., Shea J-E. // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 054106.
26. Lu J., Vanden-Eijnden E. // J. Chem.Phys. 2014. V.141. № 041109.
27. Krivov S.V. // J. Chem. TheoryComput. 2018. V. 14. P. 3418.
28. Chiuchiu D., Ferrare E., Pigolotti S. // Phys. Rev. E. 2019. V. 100. № 062502.
29. Voorhees P.W. // Annu. Rev. Mater. Sci. 1992. V. 22. P. 197.
30. Meerson B., Sasorov P.V. // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 3491.
31. Niethammer B., Pego R.L. // J. Stat. Phys. 1999. V. 95. P. 867.
32. Ким И.П., Черняк А.В., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 2. С. 128.
33. Ким И.П., Коткин А.С., Бендерский В.А. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. № 3.