

М. Н. Фаттахов, Э. Д. Шакирьянов, С. М. Усманов,
Р. А. Шакиров, Н. В. Улитин

РАСЧЕТ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИАЛЛИЛИЗОФТАЛАТА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО СВОБОДНОГО ОБЪЕМА В ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Ключевые слова: диаллилизопталаат, коэффициент Пуассона, метод Монте-Карло, радикальная полимеризация; численный эксперимент.

В работе рассматривается имитационная модель блочной трехмерной свободно-радикальной полимеризации диаллилизопталаата (ДАИФ) на кубической решетке, основанная на методе Монте-Карло. Исследуется влияние дефектов структуры полимерной матрицы на деформационные свойства полимерного материала. Установлена численная зависимость значения коэффициента Пуассона для полиДАИФ от степени конверсии.

Key words: diallyl isophthalate, Poisson ratio, Monte-Carlo method, radical polymerization; numerical experiment.

In this paper we consider simulation model of block three-dimensional free-radical diallyl isophthalate (DAIF) polymerization on cubical lattice, based on Monte-Carlo method. Has been investigated the influence of structure defects of polymer matrixes on deformation properties of polymer material. Has been identified the numerical dependence of Poisson ratio for poliDAIF of conversion degree.

Введение

С появлением современной вычислительной техники одним из перспективных методов исследования в области физики и химии полимеров является компьютерное моделирование полимерных систем и процессов полимеризации. Среди большого разнообразия компьютерных моделей широкое распространение получили модели, в основу которых положены методы молекулярной динамики, Монте-Карло и др. Использование таких методов позволяет исследовать полимерные системы и процессы на атомарном, молекулярном и надмолекулярном уровне.

Одной из актуальных проблем на сегодня представляется получение полимерных материалов с заявленными эксплуатационными параметрами, исходя из модельных представлений об их структуре. Работы в этом направлении в настоящее время активно ведутся [1-4]. Решение этой проблемы требует не только глубоких знаний кинетики полимеризации полифункциональных мономеров и олигомеров, но и проведение трудоемких и затратных экспериментов с помощью дорогостоящего лабораторного оборудования. Экспериментальные исследования в этой области трудоемкие, а современное измерительное оборудование не обладает необходимой разрешающей способностью.

Известно [5-7], что механические свойства твердых тел определяются наличием в них свободного объема. Принято разграничивать между собой три вида свободного объема – это геометрический, флуктуационный и свободный объем, обусловленный тепловым расширением полимера [3]. Однако, экспериментальное разделение указанных видов свободного объема очень затруднено, а подчас невозможно, как считает Ферри [5].

Классический свободный объем по Ван-дер-Ваальсу составляет около 25-30% от общего объема полимерной системы, а флуктуационный свободный объем занимает лишь 2-3% от общего объема [3, 7]. Именно флуктуационный свободный объем во мно-

гом определяет механические свойства полимерных и простых аморфных веществ.

Одним из физических параметров, который определяет механические свойства твердых тел, является коэффициент Пуассона (μ). Диапазон изменения коэффициента Пуассона находится в пределах от -1 до 0,5 [5]. Причем если $\mu=0$, то можно утверждать, что твердое тело является пористым, оно не изменяет поперечных размеров при растяжении. Твердые тела с коэффициентом Пуассона близком к 0,5 подобны резине. Большинство других твердых тел имеют коэффициент Пуассона в пределах 0,2-0,4. Используя связь между коэффициентом Пуассона и долей флуктуационного свободного объема, можно вычислить численное значение μ для конкретного вещества [6].

Объект исследования

В качестве объекта исследования был выбран процесс полимеризации диаллилизопталаата (ДАИФ), структурная формула которого представлена на рис.1. Особенностью протекания реакционного процесса полимеризации ДАИФ является наличие механизма передачи цепи на мономер. Вследствие данного механизма, конечный полимер должен обладать более высокой степенью сшитости по сравнению с теми полимерами, где отсутствует передача цепи на мономер.

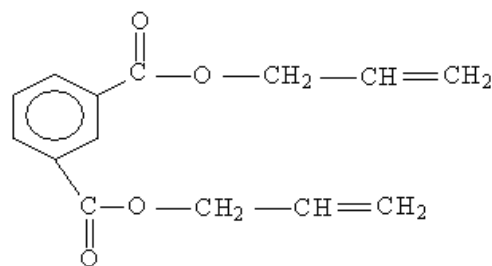


Рис. 1 – Структурная формула ДАИФ

Для исследования процесса блочной полимеризации ДАИФ была разработана модель, в основу которой был так же положен метод Монте-Карло, где моделировалась не только кинетика процесса, но и пространственный рост полимерных цепей. В ходе моделирования были использованы данные, опубликованные в [8, 9], где приводится полное описание кинетики и начальные условия полимеризации ДАИФ. Инициатором реакционного процесса является перекись бензоила (ПБ). Физико-химические свойства мономера и полимера ДАИФ и ПБ приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Физические свойства образцов

Образец	T_g , К	Плотность, г/см ³	М, г/моль
Мономер ДАИФ	114	1,38	246
Полимер ДАИФ	464	1,76	–
Перекись бензоила	–	1,34	242

T_g – температура стеклования

Описание математической модели

В работе была использована модель процесса трехмерной свободно-радикальной полимеризации в блоке ДАИФ до предельных степеней превращения [10-14], основанная на методе Монте-Карло. В основу модели реакционной системы положен реактор, построенный на кубической решетке 100x100x100. Рост полимерной цепи происходит по ребрам, соединяющим соседние узлы, причем каждое мономерное звено в полимере занимает 14 узлов, согласно числу углеродсодержащих атомных групп (рис.1). Зная Ван-дер-Ваальсовы объемы атомов, составляющих звенья мономера можно вычислить среднее значение для мономера. Как видно из табл. 2, суммарный Ван-дер-Ваальсовый объем молекулы ДАИФ, рассчитанный по методике [15] равен 241,4 Å³. Среднее значение для атомной группы составляет 17,2 Å³. Таким образом, мономер содержит в себе как достаточно крупные по объему атомные группировки (COO), так и небольшие (CH) относительно среднего значения.

Таблица 2 – Объемы атомных групп молекулы ДАИФ

Количество атомных групп в молекуле	Атомная группа	Размер одной атомной группы, Å ³
6	CH	15,1
2	CH ₂	20,2
2	COO	25,0
2	CH ₂	21,1
2	C	9,1

Отметим, что в работах [10-13] моделирование пространственного роста полимерной цепи в ходе проведения численного эксперимента процесса полимеризации ДАИФ мономерное звено занимало 3 узла в кубической решетке. При этом предполагалось,

что крайние узлы содержат подвижные функциональные группы – CH₂ – CH = CH₂, а в среднем узле сосредоточены инертные атомные группы, содержащие бензольное кольцо и эфирные группы. Однако в таком случае узлы в кубической решетке модельного реактора сильно неравноценны по сосредоточенной в них массе и занимаемому объему. При исследовании реакционной системы на наличие микронеоднородностей, "вмороженных" в матрицу полимера по достижении предельной степени конверсии, возникает проблема оценки величины незанятых элементов свободного объема (ЭСО). Исходя из значений, представленных в табл. 2. минимальная величина геометрического ЭСО может колебаться от 54 Å³ до 126 Å³. Такой разброс далеко неоднозначно сказывается на трактовке прочностных характеристик полимерного материала. Увеличение количества узлов до числа углеродсодержащих атомных групп, приходящихся на одну молекулу мономера, позволяет более детализировать структуру ЭСО. В то же время все узлы в решетке реактора можно принять равноценными как по сосредоточенной в них массе, так и по занимаемому объему. Такая детализация дает более точную оценку влияния суммарного свободного объема на прочностные свойства вещества.

В табл.3 приведены исходные параметры реакционной модели. При этом за минимальный элемент свободного объема U_0 была принята ячейка с размерами 1x1x1, что эквивалентно для данной системы микрообъему, равному 17,6 Å³.

Таблица 3 – Параметры моделируемой реакционной системы

$\frac{m_i}{m_M}$	N_i	N_M	k_d , 1/с	k_p , л/(моль·с)	k_t , л/(моль·с)	V_R , л
0,05	3617	71170	5,17e-5	200	2,65e7	1,76e-20

В табл.3 $\frac{m_i}{m_M}$ – массовая доля инициатора

(где m_i и m_M – массы инициатора и мономера соответственно), N_i – число молекул инициатора, N_M – число молекул мономера k_d , k_p и k_t – константы реакций распада инициатора, роста полимерной цепи и обрыва соответственно, V_R – эквивалентный объем модельного реактора. Численный эксперимент проводился по достижении в системе порядка 50% степени превращения.

Результаты численного эксперимента

По окончании моделирования процесса блочной полимеризации ДАИФ был проведен расчет количества и объема незанятых элементов кубической решетки – геометрического свободного объема «вмороженного» в матрицу полимерного тела.

На рис. 2 изображена диаграмма сканирования реакционного объема на предмет обнаружения замкнутых геометрических ЭСО в теле полимера.

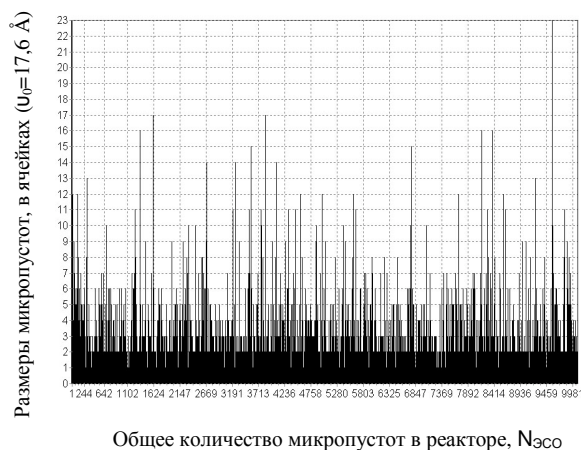


Рис. 2 – Диаграмма сканирования реакционного объема на наличие изолированных микропустот в структуре полимера ДАИФ

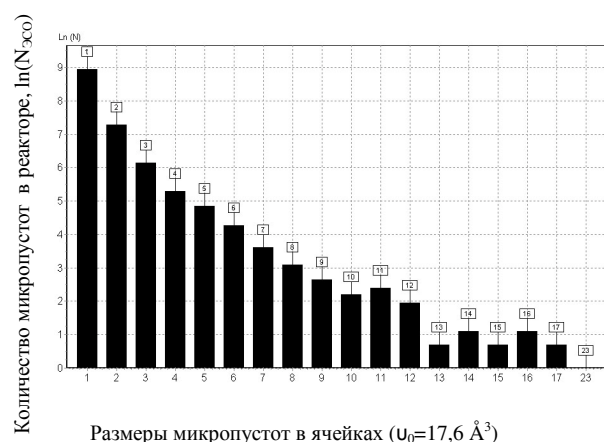


Рис. 3 – Диаграмма распределения элементов свободного геометрического объема по размерам

Как видно из рис. 2, в модельном теле поли-ДАИФ могут присутствовать ЭСО, самые разнообразные по структуре и размерам, некоторые ЭСО могут достигать размеров ~ 20 ячеек, что эквивалентно расчетному микрообъему ~ 400 Å³. В результате анализа диаграммы сканирования (рис. 2) изолированных микропустот в реакторе была получена частотная гистограмма, иллюстрирующая количественный состав разноразмерных ЭСО, заключенных внутри матрицы полимера (рис. 3).

Результаты последних расчетов показывают, что в рамках данной модели в системе преобладают в основном ЭСО малых размеров.

Выводы и определение деформационных параметров

В работе Сандитова [6] отмечено, что средний объем флуктуационной дырки V_h связан с коэффициентом Пуассона μ и модулем упругости E следующим соотношением:

$$V_h = \frac{3(1 - 2\mu)kT_g}{f_c E}, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, $f_c = \frac{\sum V_f \Pi}{\sum V \Pi_g}$ – доля

флуктуационного свободного объема при температуре стеклования T_g , причем у большинства аморфных полимеров $f_c = 0,025 = \text{const}$.

Из уравнения (1) найдем выражение для вычисления коэффициента Пуассона:

$$\mu = \frac{1}{2} - \frac{V_h f_c E}{6 k T_g}. \quad (2)$$

Поскольку флуктуационный свободный объем на порядок меньше геометрического, то среднее значение для V_h определим из результатов сканирования реакционного объема по формуле:

$$V_h = \frac{e^{u_i}}{N_{\text{эсо}}} \cdot 0,1, \quad (3)$$

где u_i – объем i -го ЭСО, $N_{\text{эсо}}$ – общее число обнаруженных изолированных ЭСО в реакционной системе.

Расчеты по (3) показали, что для данной модельной системы средний объем флуктуационного ЭСО V_h составил ~ 57 Å³.

Используя табличные значения модуля упругости ($E = 3,5 \cdot 10^9$ Па [16]) и значение температуры стеклования для полиДАИФ, было вычислено по формуле (2) значение коэффициента Пуассона $\mu = 0,37$. Полученное значение сопоставимо с коэффициентами Пуассона для полистирола и поливинилхлорида [6], что позволяет говорить о некотором сходстве деформационных свойств этих материалов.

Наличие тяжелых и крупных атомных структур в структурных звеньях полимеров обуславливает рост коэффициента Пуассона. В самом деле, наличие у диаллизофталата фенильных групп и групп $-\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ в качестве боковых привесков в каждом повторяющемся звене приводит к росту нелинейности межатомных сил и флуктуационного свободного объема и, как следствие, к высокому значению $\mu = 0,37$.

Были проведены многократные численные эксперименты полимеризации диаллизофталата, в ходе которых был проанализирован виртуальный реакционный объем системы на наличие образовавшихся ЭСО при различных степенях конверсии. После чего для каждого состояния системы рассчитывался коэффициент Пуассона. Полученные результаты отражены в виде графика зависимости значения коэффициента Пуассона от степени конверсии (рис. 4). На рисунке показаны усредненные значения коэффициента Пуассона и коридор минимальных и максимальных значений в контрольных точках.

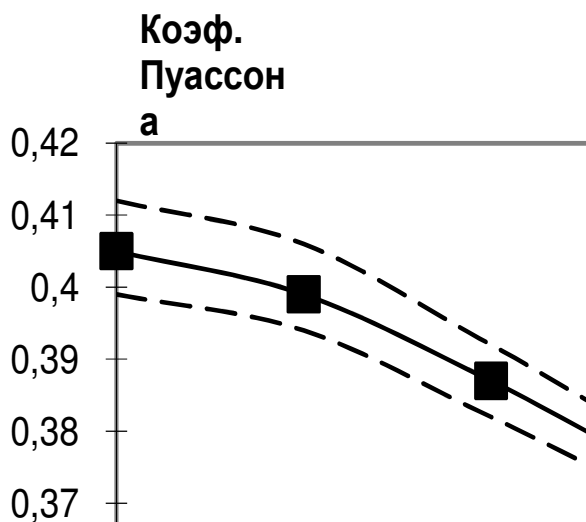


Рис. 4 – Зависимость значений коэффициента Пуассона полиДАИФ в зависимости от конверсии

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о пригодности данной модели для вычисления деформационных свойств полиДАИФ. Использование в модели кубической решетки для имитации процессов пространственного роста полимерных сеток, позволяет исследовать структурную неоднородность макротола полимера. Естественно, возможности применения статической кубической решетки весьма ограничены при моделировании топологии полимерных молекул. Для учета валентных и торсионных углов при построении молекул более правильно будет использовать континуальную модель. Тем не менее, интерпретация даже в рамках кубической решетки дает представление о формировании нано- и микро-структуры полимерного тела и позволяет в определенном приближении оценить его деформационные свойства.

Литература

1. Улитин Н.В. Новый подход к описанию мгновенной составляющей вязкоупругих свойств густосетчатых полимеров с применением теории наследственности / Н.В. Улитин, Т.Р. Дебердеев, Р.Я. Дебердеев, Ал. Ал. Берлин // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – № 14. – С. 124-129.
2. Улитин Н.В. Математическое моделирование реокинетических свойств как метод оценки режима переработки изделий из эпоксидных композиционных материалов / Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Т.Р. Дебердеев // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – № 22. – С. 17-21.
3. Ольховик О.Е. Экспериментальное исследование свободного объема и его влияния на некоторые свойства полимеров / О.Е. Ольховик // Высокомолекулярные соединения. – 1976. – Т. 18(А), № 5. – С. 1012-1019.

4. Сивергин Ю.М. Отверждение эпоксидных соединений диаминами. Моделирование методом Монте-Карло / Ю.М. Сивергин, Н.В. Ухова, С.М. Усманов // Пластические массы. – 2011. – № 4. – С. 29-35.
5. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров / Д. Ферри. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 254 с.
6. Сандитов Д.С. Коэффициент Пуассона и флуктуационный свободный объем аморфных полимеров и стекол // Высокомолекулярные соединения / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев. – 1998. – Т. 40(А), № 12. – С. 1996-2003.
7. Сандитов Д.С. О природе флуктуационного свободного объема аморфных полимеров и стекол / Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев // Высокомолекулярные соединения. – 2004. – Т. 46(А), № 7. – С. 1185-1190.
8. Hace I. Comparison of two algorithms for calculation of the apparent rate constant in the kinetic modeling of diallyl terephthalate bulk polymerization / I. Hace // E-Polymers. – 2005. – V. 5, Iss. 1. – P. 400-419.
9. Hace I. Kinetics and modeling of the diffusion-controlled diallyl terephthalate polymerization / I. Hace, J. Golob, M.Z. Krajnc // Polymer Engineering and Science. – 2004. – V. 44, Iss. 10. – P. 2005-2018.
10. Исмаилов Р.Р. Модель трехмерной свободно-радикальной полимеризации на основе статистического метода Монте-Карло / Р.Р. Исмаилов, Э.Д. Шакирьянов, С.М. Усманов // Вестник УГАТУ. – 2009. – Т. 12, № 1. – С. 211-217.
11. Шакирьянов Э.Д. Моделирование процесса трехмерной свободно-радикальной блочной полимеризации диаллилизифталата методом Монте-Карло / Э.Д. Шакирьянов, Р.Р. Исмаилов, С.М. Усманов, Ю.М. Сивергин // Химическая физика. – 2011. – Т. 30, № 9. – С. 75-83.
12. Shakiyranov E.D. Three-dimensional simulation of free-radical block polymerization of diallyl isophthalate by the Monte Carlo method / E.D. Shakiyranov, R.R. Ismailov, S.M. Usmanov, Yu.M. Sivergin // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2011. – V. 5, Iss. 5. – P. 861-869.
13. Фаттахов М.Н. Моделирование динамики развития трехмерной полимерной структуры диаллилизифталата / М.Н. Фаттахов, Р.Р. Исмаилов, Э.Д. Шакирьянов, С.М. Усманов, Ю.М. Сивергин // Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – № 3. – С. 141-147.
14. Шакирьянов Э.Д. Имитационное моделирование блочной трехмерной свободно-радикальной полимеризации диаллилизифталата / Э.Д. Шакирьянов, М.Н. Фаттахов, С.М. Усманов, Ю.М. Сивергин, Н.В. Улитин, Т.Р. Дебердеев // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 5. – С. 133-138.
15. Аскадский А.А. Компьютерное материаловедение полимеров. Т.1. Атомно-молекулярный уровень / А.А. Аскадский, В.И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 1999. – 544 с.
16. Энциклопедия полимеров: в 3 т. Т. 3 – М.: Советская энциклопедия, 1977. – 1152 с.

© М. Н. Фаттахов – ассистент кафедры Математического моделирования и информационных Бирского филиала БашГУ; Э. Д. Шакирьянов – к.ф.-м.н., доцент кафедры Математического моделирования и информационных систем, декан факультета Физики и математики Бирского филиала БашГУ; С. М. Усманов – д.ф.-м.н., профессор кафедры Математического моделирования и информационных систем факультета физики и математики, директор Бирского филиала БашГУ; Р. А. Шакиров – студент кафедры ТПМ КНИТУ, bishop@live.ru; Н. В. Улитин – д.х.н., профессор кафедры ТППКМ КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.