

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 многом определяет механические свойства полимерных и простых аморфных веществ. Одним из физических параметров, который определяет механические свойства твердых тел, является коэффициент Пуассона ( $\nu$ ). Диапазон изменения коэффициента Пуассона находится в пределах от -1 до 0,5 [5]. Причем если  $\nu = 0,5$ , 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 для конкретного вещества [6]. Объект исследования В качестве объекта исследования был выбран процесс полимеризации диаллилизифталата (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.

Образец	К	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Мономер ДАИФ	114	1,38
Полимер ДАИФ	246	1,76
Перекись бензоила	1,34	242

242 - 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 Å<sup>3</sup>. Среднее значение для атомной группы составляет 17,2 Å<sup>3</sup>. Таким образом, мономер содержит в себе как достаточно крупные по объему атомные группировки (COO), так и небольшие (CH) относительно среднего значения.

Атомная группа	Размер одной атомной группы, Å <sup>3</sup>	Количество атомных групп в молекуле
CH	15,1	2
CH <sub>2</sub>	20,2	2
COO	25,0	2
CH <sub>2</sub>	21,1	2
C	9,1	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 - CH<sub>2</sub> - CH = CH<sub>2</sub>, 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 Å<sup>3</sup> до 126 Å<sup>3</sup>. 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  $v_0$  была принята ячейка с размерами  $1 \times 1 \times 1$ , что эквивалентно для данной системы микрообъему, равному  $17,6 \text{ \AA}^3$ . Таблица 3 - Параметры моделируемой реакционной системы,  $l$ ,  $l/(mоль \cdot c)$ ,  $l/(mоль \cdot c)$ ,  $l$ ,  $0,05$   $3617$   $71170$   $5,17e-5$   $200$   $2,65e7$   $1,76e-20$  В табл.3 - массовая доля инициатора (где  $m_i$  - массы инициатора и мономера соответственно),  $n_i$  - число молекул инициатора,  $n_m$  - число молекул мономера,  $k_1$  и  $k_2$  - константы реакций распада инициатора, роста полимерной цепи и обрыва соответственно,  $v_0$  - 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 полиДАИФ могут присутствовать ЭСО, самые разнообразные по структуре и размерам, некоторые ЭСО могут достигать размеров  $\sim 20$  ячеек, что эквивалентно расчетному микрообъему  $\sim 400 \text{ \AA}^3$ . В результате анализа диаграммы сканирования (рис. 2) изолированных микропустот в реакторе была получена частотная гистограмма, иллюстрирующая количественный состав разносортных 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 связан с коэффициентом Пуассона и модулем упругости следующим соотношением:  $v_f = \frac{3}{2} \frac{v_0}{\nu} \frac{1}{E}$ , где  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $v_0$  - доля флуктуационного свободного объема при температуре стеклования  $T_g$ , причем у большинства аморфных полимеров  $\nu \approx 1$ . Из уравнения (1) найдем выражение для вычисления коэффициента Пуассона:  $\nu = \frac{3}{2} \frac{v_0}{E v_f}$ . Поскольку флуктуационный свободный объем на порядок меньше геометрического, то среднее значение для определим из результатов сканирования реакционного объема по формуле:  $\nu = \frac{3}{2} \frac{v_0}{E \bar{v}_f}$ , где  $v_i$  - объем  $i$ -го ЭСО,  $N$  - общее

число обнаруженных изолированных ЭСО в реакционной системе. Расчеты по (3) показали, что для данной модельной системы средний объем флуктуационного ЭСО составил  $\sim 57 \text{ \AA}^3$ . Используя табличные значения модуля упругости ( $[16]$ ) и значение температуры стеклования для полиДАИФ, было вычислено по формуле (2) значение коэффициента Пуассона. 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 диаллилизифталата 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. Были проведены многократные численные эксперименты полимеризации диаллилизифталата, 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 макротела 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 микроструктуры полимерного тела и позволяет в определенном приближении оценить его деформационные свойства.