

Введение Задача синтеза материалов из трехмерных полимеров с заранее известными прочностными свойствами и по сей день является весьма актуальной. На данный момент наиболее целесообразным подходом представляется получение материалов с априори известными характеристиками исходя из модельных представлений об их структуре. Работ в данном направлении огромное множество [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. Одним из перспективных методов исследования данного вопроса является создание математической модели, позволяющей имитировать процесс трехмерной свободно-радикальной полимеризации полифункциональных мономеров с различными начальными условиями до предельных степеней конверсии. Свободно-радикальная полимеризация протекает по механизму классической радикальной полимеризации [5], однако при моделировании необходимо учесть тот фактор, что протекание реакционного процесса сопровождается изменением «физического» состояния реакционной массы от жидкого до стеклообразного. Исследователями кинетики процесса трехмерной полимеризации показано резкое падение скорости полимеризации с увеличением конверсии, что объяснялось низкой молекулярной подвижностью в реакционной зоне, связанной с отсутствием достаточного свободного объема [6]. В настоящей работе предложены результаты математического моделирования на основе метода Монте-Карло процессов блочной свободно-радикальной полимеризации тетрафункциональных мономеров и олигомеров. Особенности кинетики полимеризации ДАИФ Отличительной особенностью кинетики полимеризации ДАИФ является наличие механизма передачи реакции цепи на мономер. ДАИФ относится к группе моноаллиловых мономеров общей формулы  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$ , которые полимеризуются по радикальному механизму с очень низкими скоростями и образуют олигомерные продукты ( ) [7, 8]. Характерной чертой аллиловых мономеров является присутствие в молекулах последних  $\text{CH}_2$ -групп в  $\alpha$ -положении к двойной связи. При атаке молекулы диаллилового мономера активным радикалом наряду с присоединением по двойной связи с высокой вероятностью может произойти отрыв атома водорода от  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -группы. Это приводит к гибели исходного активного радикала и к образованию малоактивного аллильного радикала, стабилизированного внутренним напряжением: Аллильные радикалы могут активно вступать в реакцию с двойной связью аллилового мономера только при температурах выше 300400ОС или под давлением в несколько килобар (520) [8, 9]. В обычных условиях их активность близка к нулю и обычно, они рекомбинируют. Поэтому отрыв  $\alpha$ -водорода растущим радикалом означает гибель как материальной, так и кинетической цепи, что приводит к крайне низким скоростям полимеризации

диаллиловых мономеров и образованию продуктов с невысокими молекулярными массами. Такой процесс носит название деградационной передачи цепи [7-8]. , где  $k_{tr}$  – константа скорости реакции деградационной передачи цепи;  $k_{tr}^*$  – малоактивный аллильный радикал. Наряду с деградационной передачей цепи существует эффективная передача, после которой сохраняется возможность продолжения цепной реакции. где  $k_{tr}^*$  – константа скорости реакции эффективной передачи цепи

Описание модели В работе была использована модифицированная модель [10-12] процесса трехмерной свободно-радикальной полимеризации ДАИФ в блоке до предельных степеней превращения, основанная на методе Монте-Карло. Применение данного метода основано на случайном характере протекания элементарных реакций процесса полимеризации. В основу модели реакционной системы положен виртуальный реактор, построенный на кубической решетке 100x100x100. Рост полимерной цепи происходит по ребрам, соединяющим соседние узлы, с запретом посещения ранее занятых узлов (метод исключенного объема). Модификации было подвергнуто содержимое сосредоточенного в узлах решетки микрообъема. В раннее опубликованных работах [10-12] мономерное звено в цепи полиДАИФ занимало 3 узла, при этом предполагалось, что крайние узлы содержат реакционноспособные атомные группы, а в среднем узле сосредоточены инертные атомные группы. Однако в таком случае узлы в кубической решетке модельного реактора сильно неравноценны по сосредоточенной в них массе и занимаемому микрообъему. В связи с этим в модели были внесены небольшие изменения: на каждое мономерное звено в полимерной цепи было отведено 14 узлов кубической решетки, согласно числу углерод-содержащих атомных групп в структурной формуле. Несмотря на то, что микрообъемы и массы углерод-содержащих атомных групп в молекуле ДАИФ различаются между собой, в этом случае дисбаланс менее ярко выражен. А увеличение количества узлов до числа углерод-содержащих атомных групп, приходящихся на одну молекулу мономера, позволяет рассмотреть реакционный процесс с более высокой степенью детализации и в то же время в относительной мере несколько уравнивать все узлы в решетке реактора как по сосредоточенной в них массе, так и по занимаемому микрообъему. В дальнейшем такая детализация позволила получить ряд интересных результатов. Предполагалось, что в реакционной системе отсутствуют какие-либо примеси, способные вступать в реакцию с мономером или радикалом, а стенка модельного реактора является инертными. Имитация роста полимерной цепи в ходе моделирования реакционного процесса предполагала заполнение узлов решетки атомными группами присоединяемой молекулы мономера. При этом помечались узлы, содержащие атомные группы подвешенных двойных связей и радикалов. При распаде инициатора в модели считалось, что образующийся первичный радикал практически мгновенно вступает в реакцию с мономером или с не прореагировавшей двойной связью



элементарная реакция. После проведения элементарной реакции состояние реакционной системы пересчитывается, вычисляется новый шаг и процесс повторяется в цикле. Такой подход позволяет рассматривать в определенных случаях элементарные реакции в модели как набор квазинеzáвисимых параллельных процессов. Завершение работы алгоритма осуществляется либо по достижении определенного времени, заданной степени конверсии или по другому заданному условию. Одной из особенностей данной модели является возможность отражать реакционные процессы в системе с учетом диффузионных ограничений. Это позволяет с большей уверенностью моделировать процесс до предельных степеней конверсии. Известно [14], что рост полимерной цепи допускает непрерывные процессы реакции диффузии и химической реакции, в результате чего общие константы реакций роста и обрыва имеют две составляющие:  $k_p$ ,  $k_t$ , где  $k_p$  и  $k_t$  – химический вклад,  $k_{pD}$  и  $k_{tD}$  – диффузионный вклад, который согласно Хэмилеку [15] зависит от свободного объема системы  $\nu$  и, следовательно, от степени конверсии, но не от молярной массы полимера:  $k_p = k_{p0} \nu$ ,  $k_t = k_{t0} \nu$ , где  $\nu$  – доля свободного объема системы и  $\nu_0$  – доля свободного объема при нулевой конверсии или доля свободного объема, приходящаяся на мономер,  $k_{p0}$  и  $k_{t0}$  – диффузионные вклады в константу роста и обрыва при нулевой степени конверсии,  $\nu_0$  – факторы перекрытия свободных объемов. Химические вклады  $k_p$  и  $k_t$  определяются из условия нулевой конверсии, из которого следует  $k_{p0} = k_p / \nu_0$  и  $k_{t0} = k_t / \nu_0$ , откуда  $k_p = k_{p0} \nu$ ,  $k_t = k_{t0} \nu$ , и, следовательно,  $k_p = k_{p0} \nu$ ,  $k_t = k_{t0} \nu$ . В итоге для констант скорости роста и обрыва получаем:  $k_p = k_{p0} \nu$ ,  $k_t = k_{t0} \nu$ . Согласно [16] состояние свободного объема в полимерной системе при температуре определяется соотношением:  $\nu = \nu_0 \frac{\alpha(T - T_g)}{\alpha(T - T_g) + 1}$ , где  $\nu_0$  – доля свободного объема при температуре стеклования полимера и мономера соответственно,  $\alpha$  – разность между коэффициентами теплового расширения выше и ниже температуры стеклования полимера и мономера,  $\nu_0$  – доля полимера в реакционной системе. Значение для мономера и полимера определялось согласно [14, 15] соотношением:  $\nu = \nu_0 \frac{\alpha(T - T_g)}{\alpha(T - T_g) + 1}$ . При моделировании полимеризационного процесса в системе в зависимости от достигнутой степени конверсии на каждом шаге производился пересчет констант скоростей реакций роста и обрыва, что отражалось на значениях скоростей. Более подробно процесс моделирования кинетики полимеризации изложен в работах [10-12]. В таблице приведены исходные параметры реакционной системы с учетом описанных выше модификаций.

Таблица 1 - Параметры реакционной системы полимеризации ДАИФ,  $l = 0,05$  3617 71170 1,76e-20 где  $l$  – массовое отношение инициатора и мономера,  $V$  – эквивалентный объем виртуального реактора

Результаты численного эксперимента Модельная система позволяет при проведении численного расчета отключать механизмы передачи цепи на мономер и диффузионного торможения. На рис.1 и 2 показаны зависимости конверсии от времени, полученные в разных режимах, и сопоставление их с данными эксперимента [13]. Кривая (1), изображенная на обоих рисунках, получена с отключенными

механизмами передачи цепи и диффузионного торможения (ошибка ). Как видно из рисунков, она качественно описывает динамику процесса и завышенные значения степени конверсии вполне очевидны. Активные полимерные радикалы, присутствующие в системе, не расходуются на образование аллильных радикалов, реакционная активность которых низка, отсутствует диффузионное торможение – в результате, процесс полимеризации не замедляется. Рис. 1 – Расчетные конверсионные зависимости полимеризации ДАИФ: 1 – без учета передачи цепи на мономер, 2 – с учетом передачи цепи на мономер, точками показан ход экспериментальной зависимости. Учитывая влияние реакции передачи цепи на мономер (кривая 2, рис.1), расчетная зависимость показывает хорошее совпадение с экспериментом только в начальной стадии ( ). Это можно объяснить отсутствием на этой стадии диффузионного торможения на ходе реакции. Однако при конверсиях более 30% наблюдается заметное расхождение с экспериментом ( ), причем в модельном процессе полимеризация протекает медленно. Однозначно объяснить такое подведение модельной кривой возможно, если провести сравнительные расчеты с экспериментальными зависимостями, полученными при различных начальных условиях полимеризации. На рис.2 представлены расчетные конверсионные зависимости иллюстрирующие проявление диффузионного контроля на ходе моделирования реакции без учета механизма передачи. Как видно по модельным кривым 1 и 2, диффузионные эффекты начинают заметно сказываться уже в области 20% конверсии. Несмотря на сильное расхождение расчетной кривой 2 с экспериментом в начальной стадии процесса, в области высоких конверсий они сближаются. Рис. 2 – Расчетные конверсионные зависимости полимеризации ДАИФ: 1 – без учета диффузионного эффекта, 2 – с учетом диффузионного эффекта, точками показан ход экспериментальной зависимости. Рис. 3 – Расчетные конверсионные зависимости полимеризации ДАИФ: 1 – без учета диффузионного эффекта и реакции передачи цепи, 2 – с учетом диффузионного эффекта и реакции передачи цепи, точками показан ход экспериментальной зависимости. Учет в модели обоих механизмов проиллюстрирован конверсионной зависимостью на рис.3 (кривая 2). Как видно из рисунка, полученная расчетная кривая 2 дает более качественное описание экспериментальных данных. Это позволяет использовать данную модель для исследования кинетических параметров реакционной системы при различных начальных условиях. Расхождение с экспериментом при степенях превращения более 25% вполне объяснимо несовершенством модели, ограничениями, накладываемыми кубической решеткой и неустранимыми погрешностями численного эксперимента. Несмотря на ограниченные возможности кубической решетки, используемой в модели для имитации процессов роста и формирования полимерных цепей, ее наличие позволяет анализировать двухмерные срезы модельного реактора и получить определенные представления о структурной

неоднородности полиДАИФ. Визуализация такого среза позволяет показать в реакторе незанятое пространство, часть которого может представлять собой замороженный в матрицу полимера изолированный геометрическим микрообъемом. На рис.4. представлен один из таких срезов, где полимер обозначен темным цветом, свободное пространство – серым. Рис. 4 – Срез модельного реактора по  $z = 52$  Известно [17, 18], 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 [18]. Однако, экспериментальное разделение указанных видов свободного объема очень затруднено, а подчас и невозможно [17]. Классический свободный объем по Ван-дер-Ваальсу составляет около 25-30% от общего объема системы, а флуктуационный свободный объем занимает лишь 2-3% от общего объема и на порядок меньше классического свободного объема [17]. 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 [19]. Причем, если  $\nu < 0$ , 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 для конкретного вещества [19]. По окончании моделирования процесса блочной полимеризации ДАИФ с помощью процедуры послойного сканирования кубической решетки был проведен расчет количества и объема незанятых элементов кубической решетки – геометрических элементов свободного объема (ЭСО) «замороженного» в матрицу полимерного тела. Суммарный объем таких ЭСО представляет собой классический свободный объем по Ван-дер-Ваальсу. Минимальный размер ЭСО составляет усредненный объем одной кубической ячейки  $v_0$ , равный  $17,6 \text{ \AA}^3$ . На рис. 5 изображена диаграмма обнаруженных ЭСО в теле полимера. Как видно из рис. 5, в модельном теле полиДАИФ может присутствовать сравнительно большое число ЭСО, самых разнообразных по структуре и размерам, некоторые ЭСО могут достигать размеров  $\sim 40$  ячеек, что эквивалентно расчетному объему  $\sim 700 \text{ \AA}^3$  Общее количество микропустот в реакторе Рис. 5 – Структурное распределение микропустот реакторе Детальный анализ полученной диаграммы позволил построить частотную гистограмму (рис.6), иллюстрирующую состав разносортных ЭСО, заключенных внутри матрицы полимера. Размеры микропустот в ячейках ( $v_0=17,6 \text{ \AA}^3$ ) Рис. 6 – Частотная шкала распределения свободного объема по количеству ячеек В

работе Сандитова Д.С. [20] отмечено, что объем среднего флуктуационного ЭСО связан с коэффициентом Пуассона и модулем упругости следующим соотношением:  $\nu = \frac{1}{3} \frac{V_f}{V_0} \frac{E}{kT}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $V_f$  – доля флуктуационного свободного объема при температуре стеклования (у большинства аморфных полимеров [17]). Из уравнения найдем коэффициент Пуассона:  $\nu = \frac{1}{3} \frac{V_f}{V_0} \frac{E}{kT}$ . Значение можно рассчитать из данных, полученных в ходе послойного сканирования кубической решетки виртуального реактора модели. Зная число геометрических ЭСО, значения их микрообъемов, нетрудно вычислить средний объем ЭСО. Поскольку флуктуационный свободный объем на порядок меньше классического свободного объема, то его можно рассчитать как:  $V_f = \frac{V_0}{N} \sum_{i=1}^N V_i$ , где  $V_i$  – объем  $i$ -го геометрического ЭСО в кубической решетке,  $N$  – число ЭСО в системе. Подставив табличные значения модуля упругости и температуры стеклования для полиДАИФ в уравнение  $\nu = \frac{1}{3} \frac{V_f}{V_0} \frac{E}{kT}$ , получим  $\nu = 0,367$ . Рассчитанное значение сопоставимо с коэффициентами Пуассона для полистирола и поливинилхлорида [19], что позволяет говорить о некотором сходстве прочностных свойств этих материалов. Наличие тяжелых и крупных атомных групп в структурных звеньях полимеров обуславливает рост коэффициента Пуассона. Однако, известно, что чем выше доля флуктуационного свободного объема, тем выше значение коэффициента Пуассона для аморфных полимеров.[19]. В самом деле, наличие у диаллилизифталата фенильных групп и групп  $CH_2$  в качестве боковых привесков в каждом повторяющемся звене приводит к росту нелинейности межатомных сил и флуктуационного свободного объема и, как следствие, к высокому значению  $\nu = 0,367$ . Зная коэффициент Пуассона и модуль упругости, можно рассчитать модуль сдвига [21]:  $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$ . Для полиДАИФ он составит значение ГПа (полиэтилен – ГПа). Модуль объемного сжатия найдем по формуле [21]  $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$ . Значение для полиДАИФ –  $K = 16,66$  ГПа (стекло – 35-55 ГПа). Таким образом, представленная в работе модель позволяет не только изучить кинетические характеристики полимеризационных процессов одностипных соединений, но и произвести на качественном уровне оценку механических свойств полимерных материалов.