

УДК 541.64:539(2+3)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА РЕШЕТОЧНЫХ МОДЕЛЯХ<sup>1</sup>

© 1999 г. В. Н. Коротков, С. Е. Варюхин

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 18.03.98 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

Обобщены литературные данные по применению различных решеточных моделей для моделирования формирования структуры и механических свойств сетчатых полимеров. Проведено сравнение различных моделей и сопоставление результатов расчетов с последними экспериментальными данными. В частности рассмотрены классическая теория гелеобразования, модель случайной переколяции, применяемая для описания формирования полимерной структуры при поликонденсации, и модель кинетического гелеобразования, применяемая для описания радикальной полимеризации. Рассмотрены модели с различными потенциалами взаимодействия между узлами решетки, используемые для моделирования механических свойств полимеров: скалярная модель, модели с центральными и изгибными силами. Особое внимание уделено рассмотрению применения решеточных моделей для описания формирования полимеров вблизи гель-точки, где универсальный характер поведения многих статических и динамических характеристик делает несущественными общие недостатки решеточных моделей, связанные с грубым учетом реальной химической структуры.

### ВВЕДЕНИЕ

Основные методы синтеза сетчатых полимеров – цепная полимеризация, поликонденсация и спшивание (вулканизация), существенно отличаются закономерностями роста цепи и соответственно кинетикой формирования структуры и физико-механических свойств [1, 2]. При этом максимальная разница структуры и свойств сетчатых полимеров, отверждаемых по различных механизмам, достигается в процессе синтеза и в значительной степени сглаживается на заключительной стадии отверждения при приближении к полной конверсии.

Изучение процессов формирования сетчатых полимеров представляет интерес по ряду причин. Во-первых, на стадии синтеза структура и свойства претерпевают колоссальные изменения, что позволяет легче выявить существующие между ними зависимости и понять фундаментальные закономерности, определяющие связь между структурой и свойствами отверженного полимера.

Во-вторых, следует отметить, технологический аспект – необходимость знания кинетики изменения свойств для эффективной организации синтеза и получения материала с оптимальными конечными характеристиками. Важность инфор-

мации об изменении некоторых свойств, например вязкости, является очевидной. В то же время кинетика изменения деформационно-прочностных свойств в твердом состоянии не вызывала до последнего времени значительного практического интереса. Однако проведенные в последние годы исследования процесса отверждения в квазизохорических условиях [3], моделирующих отверждение матрицы в композиционных материалах, показали значительную роль механических явлений в формировании конечных свойств. В частности, была обнаружена возможность возникновения макроскопических усадочных дефектов непосредственно в процессе изотермического синтеза. Исследования механизма возникновения усадочных дефектов показали определяющую роль в этом явлении кинетики формирования равновесного модуля [4].

Процесс формирования полимеров определяется взаимодействием ряда явлений различной природы. Изменение структуры в результате химических реакций может вызывать такие физические явления как изменение релаксационного состояния, в том числе макроскопическое и локальное [5] стеклование, фазообразование. Физические явления могут оказывать значительное влияние как на кинетику химических реакций, так и на конечные свойства. После перехода системы в твердое состояние возрастает роль меха-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 96–358).

нических явлений [6]: развитие напряженно-деформированного состояния, микро- и макроразрушение, которые влияют на конечные свойства полимерного материала, но за редкими исключениями не влияют на кинетику реакций. Характерные пространственные и временные масштабы рассматриваемых явлений могут значительно различаться.

Для теоретического моделирования процессов формирования полимерной структуры используют разнообразные подходы. В некоторых из них взаимное расположение реагирующих частиц (мономеров, олигомеров, макромолекул) и их частей не принимается во внимание совсем. В других подходах, например в молекулярной динамике, могут в большей или меньшей степени учитывать структуру реагирующих частиц на уровне отдельных атомов или мономеров и их взаимное расположение в пространстве. Однако при детальном описании полимеров возникают практически непреодолимые вычислительные трудности при попытках исследования полимерных систем на больших пространственных и временных масштабах [7]. Поэтому особое значение приобретают методы, основанные на более грубом рассмотрении структуры, в которых пренебрегают быстрыми мелкомасштабными движениями. Значительное огрубление структуры применяют в подходах, использующих для упрощенного описания расположения частиц или их частей различные типы решеток [8]. Этим в основном определяются достоинства и недостатки решеточных моделей. Решеточные модели, с одной стороны, позволяют, но только частично, учесть эффекты, связанные с взаимным расположением реагирующих частиц, а, с другой стороны, за счет дискретного пространственного описания предъявляют гораздо меньшие требования к вычислительным ресурсам, чем подходы, описывающие непрерывное расположение элементов модели. Эта экономичность дает возможность, хотя и в упрощенной форме, моделировать поведение систем на больших пространственных и временных масштабах, что особенно актуально при рассмотрении процессов формирования полимеров. Решеточные модели адекватно прогнозируют ряд общих закономерностей, поведения отверждаемых систем, особенно таких, которые не зависят от конкретной химической структуры исходных реагентов.

Целью настоящей работы являются: обсуждение известных решеточных моделей, которые применялись или могут быть применимы для изучения формирования структуры и свойств сетчатых полимеров; анализ основных результатов, полученных при их использовании, и сравнение с

имеющимися экспериментальными данными; обсуждение возможных направлений дальнейших исследований. Результаты, полученные на основе других теоретических подходов, будут затронуты лишь для сравнения. Современные экспериментальные методы исследования структуры и свойств полимерных систем в процессе синтеза рассмотрены в недавно вышедшем сборнике [9] и в обзоре [10].

### ПОРОГ ПЕРКОЛЯЦИИ И КРИТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

В этом разделе кратко отметим необходимые для дальнейшего изложения результаты, известные из теории критических явлений и теории переколяции. Наиболее известными введеними в теорию переколяции являются книги [11, 12]. На русском языке последовательное изложение основ теории можно найти в работе [13] и в популярной книге [14]; некоторые аспекты теории, в том числе связанные с полимерами, обсуждаются в обзора [15–17].

В так называемой задаче переколяции связей рассматривают бесконечную решетку; в ней связи между ближайшими узлами распределены случайным образом с некоторой вероятностью  $p$ . Узлы, между которыми существуют связи, образуют кластеры, их распределение по размерам зависит от  $p$ . При некотором критическом значении  $p^*$  на бесконечной решетке наряду с кластерами конечных размеров возникает бесконечный кластер, что приводит к возникновению в системе связности на больших пространственных масштабах. Хотя возникновение связности – чисто геометрическое явление, оно может быть описано в терминах фазового перехода второго рода. Это соответствие, по существу, делает переколяцию составной частью статистической физики. В частности, теория переколяции находит естественное применение при описании формирования сетчатых полимеров. В простейшем случае полагают, что точечные реагирующие частицы расположены в узлах решетки, вероятность существования связей  $p$  соответствует глубине отверждения. Вероятность  $p^*$ , или порог протекания по терминологии теории переколяции, соответствует степени отверждения в гель-точке. Золь-гель-переход аналогичен термодинамическому фазовому переходу второго рода, и, возможно, является простейшим фазовым переходом [13, 18].

Численное моделирование проводят, естественно, на решетках конечных размеров. При приближении к  $p^*$  характерный пространственный масштаб системы  $\xi$  (размер кластеров до гель-

Таблица 1. Критические параметры задачи переколяции связей

Тип решетки	$d$	$z$	$p^*$	$v$	$\gamma$	$\beta$
Квадратная	2	4	1/2	4/3	43/18	5/36
Треугольная	2	6	0.35			
Алмазная	3	4	0.39	0.87	1.80	0.40
Простая кубическая	3	6	0.25			
Объемно центрированная	3	8	0.18			
Гранецентрированная	3	12	0.12			
Решетка Бете	$\infty$	$f$	$1/(f-1)$	1/2	1	1

точки и размер пустот в бесконечном кластере после гель-точки) возрастает, что усиливает влияние размеров применяемой решетки. Разработан метод конечномерного масштабирования [11, 19], позволяющий проводить исследования в критической области вблизи  $p^*$  на решетках конечных размеров.

Подходы теории переколяции могут быть применены не только для простейшего варианта случайного распределения связей между реагирующими частицами, но и для более сложных моделей. Значение  $p^*$  зависит от размерности пространства  $d$ , типа используемой решетки, прежде всего значения координационного числа  $z$ , и конкретной модели, описывающей рост и взаимодействие кластеров. В табл. 1 приведены некоторые результаты, полученные аналитически или методом Монте-Карло, для задачи связей на наиболее распространенных решетках [18]. Результаты для решетки Бете, обсуждаемой в следующем разделе, фактически соответствуют переколяции в бесконечномерном пространстве для так называемой задачи с ограниченной валентностью  $f$  [20]. Имеет место простое приближенное соотношение, описывающее положение порога переколяции для различных решеток [13]

$$p^* \approx p_z = \frac{d}{(d-1)z} \quad (1)$$

На рис. 1 изображена зависимость (1) и нанесены значения  $p^*$  для дву- и трехмерных решеток из табл. 1; расхождение не превышает 1.5%.

Изменение многих статических и динамических свойств отверждаемой системы вблизи гель-точки описывается степенными (скейлинговыми) зависимостями от относительного отклонения от гель-точки  $\varepsilon = |(p - p^*)|/p^*$ . Вот некоторые наиболее важные зависимости:

$$\xi \sim \varepsilon^{-v}, \quad s \sim \varepsilon^{-\gamma}, \quad P \sim \varepsilon^\beta$$

Здесь  $s$  – средний размер конечного кластера,  $P$  – доля гель-фракции. Первые два соотношения

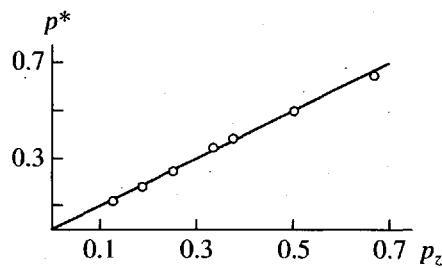
справедливы по обе стороны от  $p^*$ . Показатели степени  $v, \gamma, \beta$  называются критическими показателями. Между статическими критическими показателями имеет место ряд соотношений, в том числе так называемое гиперскейлинговое соотношение

$$dv = \gamma + 2\beta,$$

что приводит к существованию только двух независимых показателей.

Отметим одно важнейшее обстоятельство – существование так называемых классов универсальности. Из теории критических явлений следует, что наряду с параметрами, зависящими от конкретных механизмов взаимодействия внутри системы, существуют параметры, имеющие одинаковые значения для весьма широких классов моделей. К этому типу параметров относятся критические показатели.

Касаясь решеточных моделей, можно отметить, что не только различные типы регулярных решеток в пространстве одной размерности образуют один класс универсальности, но даже у разных типов моделей зачастую совпадают основные показатели. Более того, представляющийся на первый взгляд весьмаенным недостаток решеточных моделей – регулярное расположение узлов в пространстве, несуществен для критических показателей [21, с. 166]. Например, сравнение

Рис. 1. Зависимость  $p^*$  от размерности пространства и координационного числа решетки.

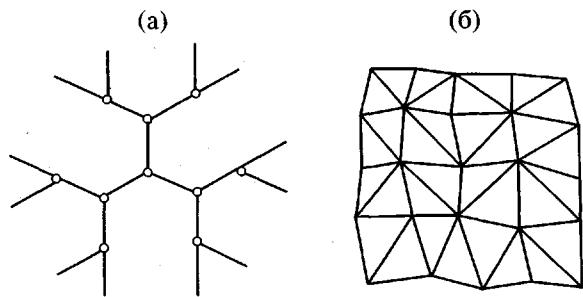


Рис. 2. Решетка Бете (а) и нерегулярная треугольная решетка (б).

перколяции на случайной и регулярной решетке показало совпадение критических показателей, при этом наблюдали разницу в положении порога перколяции [22].

Существование универсальных критических показателей привлекает к исследованию поведения различных систем вблизи критической точки как теоретиков (поскольку дает возможность получать фундаментальные результаты, не зависящие, например, от типа используемой решетки), так и экспериментаторов (так как позволяет получать корректные результаты на разных системах при различных условиях синтеза). Имеется ряд обзоров, посвященных структуре и вязкоупругим свойствам полимерных систем вблизи гель-точки [23–25], однако ситуация в этой области меняется весьма быстро. Такое сосредоточение усилий вокруг критической точки, обусловливает, как будет видно из дальнейшего, определенное отставание в исследованиях неуниверсальных закономерностей в широком диапазоне конверсий.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ

Использование решеточных моделей, как отмечено выше, позволяет значительно упростить описание пространственного положения реагирующих частиц. Кроме различных типов регулярных решеток, которые нашли наибольшее применение, используют также некоторые более специфические. На рис. 2 представлены решетка Бете, которая обладает древовидной структурой и в математической литературе называется деревом Келли [11], а также нерегулярная треугольная решетка общего (generic) типа.

При этом узлам и ребрам решетки могут быть сопоставлены различные типы реагирующих частиц или их частей, что проиллюстрировано на рис. 3. В простейшем случае в узлах решетки располагаются исходные олигомеры, а связи между

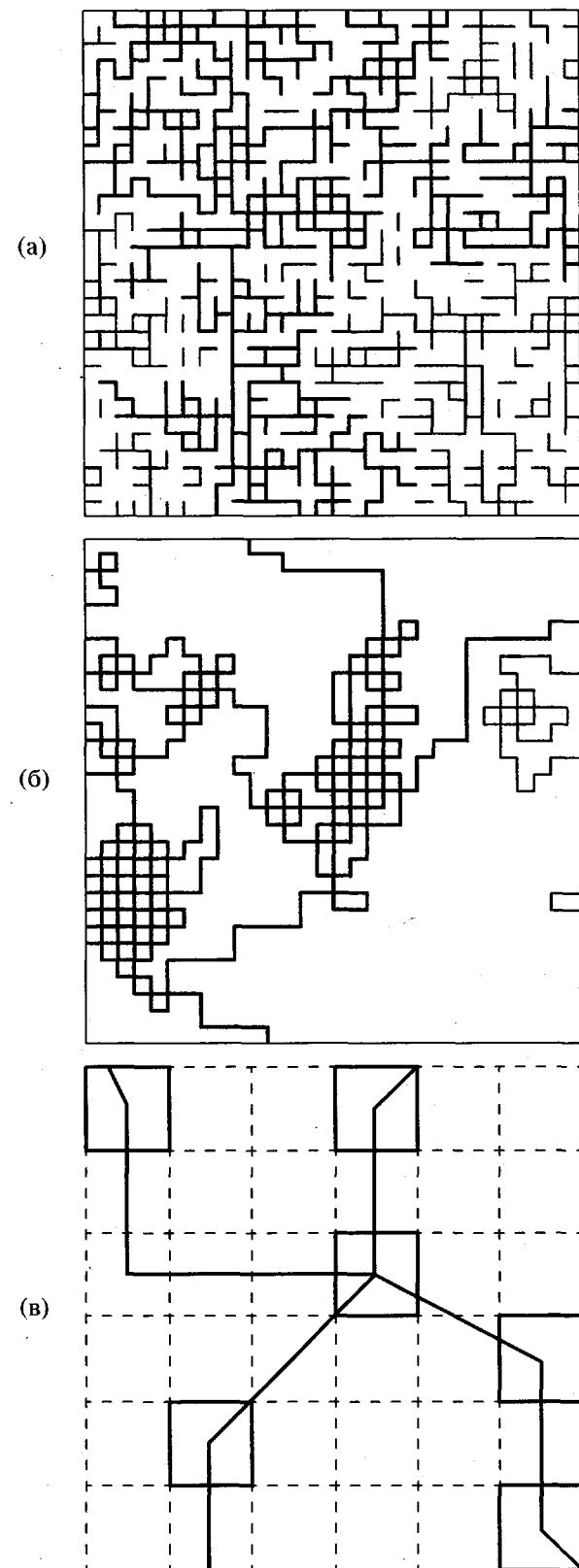


Рис. 3. Решеточные модели: а – модель случайной перколяции, б – модель кинетического гелеобразования, в – метод флуктуации связей. Рисунки а и б соответствуют  $p = p^*$ ; бесконечный кластер выделен жирными линиями.

ними могут образовываться вдоль ребер решетки (рис. 3а и 3б). В более развитых моделях исходные компоненты могут быть разного типа, в частности представлять собой молекулы растворителя или занимать несколько узлов решетки (рис. 3в). Рассмотрим основные теоретические модели, которые применяли для моделирования формирования структуры сетчатых полимеров.

### *Модель Флори–Штокмайера*

Хотя наиболее естественным представляется использование регулярных решеток (квадратной, простой кубической и других), практически единственной доступной для аналитических исследований является решетка Бете, в которой отсутствуют циклические структуры. Весьма популярной до сегодняшнего дня является классическая модель формирования сетчатого полимера – модель Флори–Штокмайера [26–29]. Три основные предположения лежат в основе этой модели. Пренебрежение реакциями циклизации позволяет рассматривать процесс формирования полимерной структуры на решетке Бете. Предполагается, что все функциональные группы имеют одинаковую реакционную способность. Не учитывается локальное распределение концентрации функциональных групп, а используется среднее значение для всей системы. Последнее предположение позволяет отнести эту теорию к теориям среднего поля. Таким образом, связи между соседними узлами решетки возникают случайным образом с некоторой одинаковой для всей решетки вероятностью  $p$ , которую соотносят со степенью превращения.

Как уже отмечено, решетка Бете соответствует бесконечномерному варианту и неправильно отражает эффекты, связанные с размерностью пространства. Несмотря на нефизичную природу используемой решетки, теория Флори–Штокмайера, особенно в наиболее развитых вариантах, довольно точно описывает положение гель-точки при поликонденсации [30]. Был разработан ряд подходов, не использующих решетки в явном виде и основанных на теории среднего поля, которые существенно развиваются классическую модель [31, 32]. В частности, в этих подходах учитывают реакции циклизации и возможное различие в реакционной способности функциональных групп. Обсуждение нерешеточных моделей можно найти в работах [1, 33–35].

Для учета внутримолекулярных реакций на решеточных моделях необходим переход от деревоидной структуры к решеткам с нормальной размерностью.

### *Модель случайной перколоции связей*

Случайный характер взаимодействия растущих молекул при поликонденсации позволил Stauffer [36] применить для описания структуры отверждаемой системы результаты, полученные ранее в теории перколоции. В модели Stauffer исходные реакционноспособные частицы (мономеры или олигомеры) расположены в узлах регулярной решетки, а возникающие между ними химические связи соответствуют ребрам решетки (рис. 3а). Эта модель формирования сетчатого полимера соответствует рассмотренной выше задаче перколоции связей. Модель случайной перколоции обладает рядом преимуществ по сравнению с классической моделью: учитывает циклизацию и эффекты исключенного объема, размерность пространства становится важнейшим параметром задачи. В целом модель случайной перколоции, как будет видно из дальнейшего, адекватно описывает основные структурные параметры при отверждении поликонденсационных систем; ее особенно широко применяют для моделирования поведения системы вблизи точки гелеобразования.

Отметим, что ранее была разработана модель, близкая модели случайной перколоции для моделирования поликонденсации четырех- и бифункциональных реагентов [37]. В этой модели в узлах регулярной решетки располагались тетрафункциональные олигомеры, а бифункциональные олигомеры, распределенные в системе с равномерной концентрацией, могли с ними реагировать. Было показано существование топологического предела реакции и его зависимость от соотношения реагентов [38], а также влияние циклизации на величину равновесного модуля [39]. Модели на конечномерных решетках естественным образом описывают существование топологического предела реакции  $p_\infty < 1$ , а в классической теории  $p_\infty = 1$ .

Модель случайной перколоции в первоначальной постановке не учитывает влияние ряда особенностей, присущих реальным реакциям, которые были учтены в дальнейшем при решении конкретных задач. В работе [40] рассмотрено отверждение смеси полифункционального и монофункционального реагентов, подтверждающее универсальное поведение подобной системы в критической области, что ранее наблюдали экспериментально [41]. В задаче о случайной перколоции связей и узлов естественным образом учитывается наличие растворителя [42]; в задаче о направленной перколоции учитывается взаимодействие между соседними молекулами мономера и растворителя [43]. В работе [44] на кубической решетке допускали возникновение связей между узлами, разделенными не более некоторого за-

данного расстояния, превышающего длину одного ребра. Такой подход позволяет в определенной мере учесть влияние диффузии. Показано, что диффузия приводит к уменьшению  $r^*$  и изменяет значения эффективных критических показателей.

### *Модель кинетического гелеобразования*

Более сложная организация процесса роста молекул при радикальной полимеризации потребовала разработки специальной модели, получившей название модель кинетического гелеобразования (kinetic gelation model) [45, 46]. В модели рассматривают возникновение связей между узлами регулярной решетки, обычно квадратной или простой кубической. В узлы решетки случайным образом помещены мономеры, которые могут иметь различную функциональность, в том числе и нулевую, что соответствует молекулам растворителя. В некоторых узлах расположены радикалы, которые могут случайным образом взаимодействовать с соседними мономерами, приводя к росту цепи (рис. 3б). При отсутствии радикала связи не возникают.

Большим достоинством модели кинетического гелеобразования является то, что она естественным образом при минимуме параметров отражает внутренне присущую полимеризационным системам микронеоднородность структуры в процессе синтеза [47, 48]. Численные расчеты методом Монте-Карло показывают, что при увеличении скорости инициирования или вероятности обрыва цепи в данной модели наблюдается уменьшение неоднородности структуры. В пределе, при дальнейшем изменении указанных параметров, происходит постепенный переход к модели случайной перколяции, описывающей поликонденсацию. Количество адекватное моделирование радикальной полимеризации предъявляет весьма высокие требования к вычислительным ресурсам. Дело в том, что характерная для радикальной полимеризации величина концентрации радикалов в процессе синтеза относительно мономера составляет  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  [49]. Соответственно минимально необходимое количество ячеек решетки составит  $N \approx 10^7$ – $10^8$ . Расчеты, описанные в литературе, проводили при  $N \leq 10^6$ , и, таким образом, они несколько отличаются от типичной ситуации в эксперименте.

Основные недостатки модели кинетического гелеобразования, как и модели случайной перколяции, связаны с тем, что в этих моделях не учитывается диффузия мономеров и сегментальная подвижность полимерных кластеров [50, 51]. Отсутствие подвижности частиц может приводить, в

частности, к заниженному значению топологического предела реакции.

Большое внимание было уделено корректному описанию стадии инициирования [52, 53]. Чтобы максимальным образом уменьшить в расчетах концентрацию радикалов и приблизиться к реальности, был предложен вариант модели [54], когда одновременно на решетке существует только один радикал, а новый радикал возникает в случае попадания предыдущего в топологическую ловушку. Был разработан ряд вариантов модели, позволяющих более адекватно описывать различные особенности полимеризационных процессов: подвижность мономера [55], анизотропию молекул растворителя [56], кранк-шфтный механизм движения полимеров [57].

В работах [58, 59] учитывали соотношение скоростей элементарных стадий реакции; расчеты показали значительную роль циклизации до гель-точки, что было также подтверждено экспериментально. В работе [60] учтена подвижность мономеров и кластеров, что приводит к понижению гель-точки и более резкому золь-гель-переходу. Наиболее развитая модель, учитывающая релаксацию полимера и диффузию мономера, рассмотрена в работе [61]. Однако описание диффузионных и, особенно, релаксационных явлений требует больших затрат машинного времени, что существенно ограничивает размеры применяемой решетки, а также практически исключает рассмотрение расплавов.

В работе [62] предложена решеточная модель, описывающая сшивание линейных макромолекул и сочетающая в себе некоторые черты моделей случайной перколяции и кинетического гелеобразования. Эта модель получила дальнейшее развитие в работе [63]. На первом этапе исходные макромолекулы располагают на регулярной решетке на основе модели случайных блужданий, так что каждая макромолекула проходит через несколько близлежащих узлов. В узлах макромолекулы могут пересекаться, что моделирует наличие физических зацеплений. На втором этапе моделирования происходит сшивание свободных концов, примыкающих к одному узлу. В настоящее время обсуждаемая модель реализована только в двумерном варианте.

Сравнение с экспериментальными данными показывает, что в целом модель кинетического гелеобразования качественно правильно отражает многие закономерности, присущие радикальной полимеризации. Наиболее сильной стороной этой модели является описание эффектов, связанных с микронеоднородностью отверждаемой системы, на-

пример уменьшение реакционной способности подвешенных функциональных групп по ходу реакции вследствие экранирования соседними заполимеризованными областями [50, 57, 61]. Обычные кинетические модели, рассматривающие среднюю концентрацию реагентов в системе, подобные эффекты не учитывают.

#### *Метод диагональных связей*

В неразбавленных системах сложность моделирования релаксации значительно возрастает при увеличении степени превращения. Как отмечено в обзоре [64], типичные значения объемной доли полимера при моделировании на простой квадратной решетке не превышают 0,5, что соответствует полуразбавленным растворам. Для моделирования релаксации в полимерных расплавах был разработан метод диагональных связей [65–67], основанный на классической модели Вердье–Штокмайера, описывающей динамику полимерной цепи [68]. В отличие от рассмотренных ранее моделей связи могут быть расположены не только по ребрам квадрата в двумерном случае или ребрам куба в трехмерном, но и по диагоналям. Это приводит к увеличению координационного числа и количества возможных конфигураций. В рассматриваемой модели учитывают эффекты исключенного объема. Связи могут быть фантомными или с запретом пересечения. Использование фантомных связей является недостатком и не позволяет рассматривать зацепления, но зато значительно ускоряет динамику системы и дает возможность использовать также и двумерную решетку. Во многом данный подход является промежуточным между рассмотренными ранее моделями и методом флюктуаций связей, который будет рассмотрен далее. Одним из его преимуществ является простота и достаточно умеренные требования к вычислительным ресурсам.

В работе [69] использован метод, близкий к методу диагональных связей, но с искусственно ограниченным координационным числом. Моделировали влияние диффузионного контроля на протекание реакции. Рассмотрено два варианта: с некоторой усредненной константой скорости, зависящей от  $M_{\infty}$ , и с константой скорости, зависящей от количества свободных связей и присоединения к золю или гелю. Применение решеточной модели в данном случае не дает, на наш взгляд, заметных преимуществ. Хорошее соответствие с экспериментальными данными по кинетике отверждения может быть получено на основе более простых моделей [70].

#### *Метод флюктуирующих связей*

В последнее время широкое применение получил метод флюктуирующих связей (bond fluctuation method), сначала предложенный для описания динамики полимерной цепи на двумерной решетке [71, 72], а затем обобщенный на трехмерный случай [73, 74]. В этом методе некоторая единица полимерной цепи (мономер или сегмент) занимает элементарную ячейку решетки, в плоском случае – четыре узла в вершинах элементарного квадрата (рис. 2в). Длина связи  $l$ , соединяющей два мономера, может изменяться в некоторых пределах; в двумерном случае  $2 \leq l \leq \sqrt{13}$  (в единицах длины ребра решетки). Динамика системы на каждом временном шаге реализуется путем случайного выбора мономера и случайного выбора направления движения. Элементарное движение заключается в перемещении мономера в соседнюю ячейку, что требует на квадратной решетке наличия всего двух свободных узлов. Рассматриваемый метод учитывает эффект исключенного объема, связность полимерной структуры, наличие зацеплений, а также, возможно, введение энергетических взаимодействий.

Эта модель имеет значительные преимущества по сравнению с моделями случайной переколии и кинетического гелеобразования, поскольку связи между мономерами являются гибкими, что позволяет моделировать релаксацию; при этом, однако, значительно возрастает время счета. Тем не менее метод флюктуирующих связей в ряде случаев требует приблизительно на порядок меньше времени, чем метод молекулярной динамики, который в целом является более общим [64]. В настоящее время метод широко используют для изучения свойств растворов и расплавов линейных [75, 76] и сетчатых полимеров [77]. Детальное представление полимерной структуры в методах флюктуирующих связей и молекулярной динамики приводит к тому, что в настоящее время их применение для моделирования процессов формирования полимеров ограничено сшиванием небольшого ансамбля довольно коротких цепей [78–80].

#### *Модели агрегации*

Многие сетчатые системы формируются в растворе. При получении гелей в растворителе с низкой исходной концентрацией мономеров значительную роль начинают играть диффузионные явления. Был разработан ряд решеточных и полурешеточных моделей (т.е. использующих моделирование на решетке лишь для некоторых стадий процесса), которые позволяют моделировать

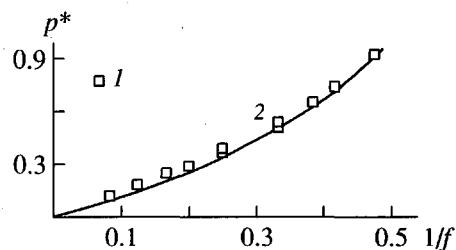


Рис. 4. Зависимость  $p^*$  от функциональности узла  $f$ . 1 – расчеты для различных решеток, 2 – расчет по формуле (2).

агрегацию кластеров с учетом диффузии. Отметим известные модели диффузионно ограниченной агрегации [81], химически ограниченной кластерной агрегации [82], в которой возникновение связей между кластерами происходит после многих столкновений, и диффузионно ограниченной кластерной агрегации, в которой связи возникают после малого числа столкновений [83]. Эти модели описывают сложную пространственную структуру частиц, образующихся, в частности, в разбавленных растворах. Однако при описании гелеобразования в системе при использовании моделей агрегации возникают значительные сложности, например, время гелеобразования расходится при увеличении размеров системы [84]. Для преодоления указанного недостатка в последнее время была разработана так называемая модель агрегации с флюктуирующими связями, которая учитывает возможные деформации кластеров в процессе агрегации [85]. Эта модель качественно правильно описывает зависимость времени гелеобразования от объема для систем с различной гибкостью агрегирующих частиц [86].

## СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### Гель-точка

Классическую теорию до настоящего времени широко применяют в исследованиях для нахождения положения гель-точки в поликонденсационных системах в отличие от результатов, полученных на основе теории переколяции, которые практически не применяют. Эта ситуация, на наш взгляд, связана в первую очередь, с неуниверсальностью положения гель-точки, существенно зависящего от концентрации и функциональности реагентов, механизма формирования цепи и других факторов. Хотя классическая теория обладает обсуждавшимися выше недостатками по сравнению с моделью случайной переколяции, но существует еще ряд причин – распределение молекул по функциональностям, неравная реакционная способность функциональных групп, из-

менение реакционной способности по ходу реакции [1], диффузионные явления [44], которые также не учитываются и в стандартной модели случайной переколяции. В то же время эти факторы могут оказывать весьма заметное влияние на положение гель-точки в реальных системах.

Иногда высказывают мнение о невозможности применения для описания положения гель-точки моделей на регулярных решетках [34, с. 154] в связи с зависимостью  $p^*$  от геометрии решетки. Однако, хотя такая зависимость безусловно имеет место, она несущественна. Проведенные нами расчеты показывают, что соотношение (1) удовлетворительно описывает не только решение задачи о случайной переколяции связей, но может быть использовано и для задачи переколяции с ограниченной валентностью. В общем случае это соотношение имеет вид

$$p^* \approx \frac{d}{(d-1)f},$$

где  $f$  – функциональность узла и  $f \leq z$ . Следовательно, в первом и достаточно хорошем приближении положение  $p^*$  определяется лишь размерностью пространства и функциональностью узла.

На рис. 4 приведено сравнение зависимости положения гель-точки от функциональности узла для модели случайной переколяции в трехмерном случае и для известного соотношения теории Флори

$$p^* = \frac{1}{f-1} \quad (2)$$

Модель случайной переколяции дает более высокое значение  $p^*$  по сравнению с соотношением (2), не учитывающим возможность циклизации. В эксперименте для поликонденсационных систем чаще всего также наблюдается более высокие значения конверсии в гель-точке, чем вытекающие из классической теории [87]. Однако в отдельных случаях (например, при предпочтительной внутримолекулярной циклизации) разница классической теории с экспериментом может быть еще больше [88]. Поэтому более важным нам представляется то, что решеточные модели обладают значительной гибкостью и позволяют легко учесть отличие в механизме конкретной реакции от идеальной поликонденсации.

В случае радикальной полимеризации претендовать на соответствие с экспериментом может модель кинетического гелеобразования. То, что известные варианты модели не учитывают ряд важных физических явлений (изменение вязкости и локальное стеклование), в данном случае не-

важно, поскольку их роль на начальной стадии мала. Однако работы, где бы проводили сравнение результатов расчетов с экспериментом, нам не известны. Частично это связано с весьма низкой конверсией в гель-точке для многих систем, которую трудно измерить в эксперименте.

### *Критические показатели*

В обзоре [23] проведен подробный анализ применимости результатов, получаемых на основе классической теории и модели случайной переколяции, для описания статических характеристик отверждаемых систем, образующихся при поликонденсации, анионной полимеризации, сшивании. Однозначным является вывод о соответствии имеющихся на сегодня экспериментальных данных и выводов, следующих из модели случайной переколяции, и принципиальном расхождении с результатами классической теории при описании статических (геометрических) свойств сетчатых полимеров вблизи гель-точки. В частности, этот вывод касается значений критических показателей  $v$ ,  $\gamma$ , и  $\beta$ .

На основании численного моделирования и некоторых теоретических предпосылок установлено, что при всех конечных значениях концентрации инициатора основные критические показатели в модели кинетического гелеобразования совпадают с критическими показателями в теории случайной переколяции. Однако распределение кластеров по размерам для этих двух моделей отличается [53]. В стандартной модели кинетического гелеобразования наблюдаются осцилляции размеров кластеров, что не соответствует экспериментальным данным и обусловлено пренебрежением конечной скоростью инициирования. При учете реальных скоростей инициирования на решетках с размерами, доступными для проведения расчетов, происходит фактически переход к модели с одним радикалом [54]. Ранее считали, что классы универсальности моделей случайной переколяции и кинетического гелеобразования не полностью идентичны; в частности, допускали зависимость отношения постоянных множителей в скейлинговых соотношениях выше и ниже критической точки от концентрации инициатора [46, 89]. Однако в последнее время было показано, что это отношение одинаково для обеих моделей [90].

Ранее высказывали сомнения в принципиальной возможности описания кинетического поведения на основе статических теорий [24]. Недавно на модели диффузионно-ограниченной кластерной агрегации [83] были получены принципиальные результаты [91]. Было показано, что процесс агрегации может быть разделен на три стадии.

Сначала наблюдается режим флокуляции, когда кластеры не перекрываются, затем значительную часть процесса протекает промежуточный режим с частичным перекрыванием кластеров. Вблизи гель-точки, когда происходит значительное перекрывание кластеров, многие величины следуют тем же скейлинговым закономерностям, как и в теории переколяции в критической области. Таким образом, сетки, образующиеся в процессе случайных столкновений, имеют во многом такую же структуру, как и сетки, возникающие при случайном начальном распределении частиц в пространстве [91].

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Универсальность кинетического поведения различных систем приводит к тому, что наиболее глубоко изучены механические свойства вблизи гель-точки, где могут быть применены фундаментальные аналогии с физическими системами других типов. Был предложен ряд различных моделей, описывающих взаимодействие между частицами, расположенными в узлах решетки. В основном рассматривали весьма упрощенные потенциалы взаимодействия, которые в явном виде не учитывают энтропийный характер упругости в высокоэластическом состоянии. Кроме того, большинство работ рассматривали лишь небольшие смещения частиц при действии внешних сил, т.е. решали задачу в линейном приближении. Заметим, что в силу нерегулярного взаимного расположения частиц локальные деформации в решеточных моделях могут существенно отличаться от средних, особенно вблизи гель-точки. Поэтому небольшие макроскопические деформации в таком случае приведут к весьма большим локальным деформациям, что потребует учета нелинейности практически с самого начала процесса деформирования [92].

В настоящее время весьма актуальным является не только разработка более совершенных моделей, но и установление степени соответствия между предложенными моделями и реальными системами. Рассмотрим сначала основные решеточные модели, применяющиеся для моделирования вязкоупругих свойств в процессе синтеза, а затем сравним полученные результаты с экспериментальными данными.

### *Электромеханическая аналогия*

В работе [93] было показано, что эластические свойства гелей аналогичны электропроводящим свойствам переколяционных сеток, если

энергия упругой деформации описывается следующим скалярным потенциалом:

$$U^s = \frac{k^s}{2} \sum_{ij} p_{ij} (\bar{u}_i - \bar{u}_j)^2$$

Здесь  $\bar{u}_i$  – вектор смещения  $i$ -й частицы из положения равновесия; числа  $p_{ij}$  равны единице, когда связь между соседними узлами  $i$  и  $j$  существует, в противном случае числа равны нулю;  $k^s$  – силовая константа. Эта аналогия получила название электромеханической аналогии. Было также показано существование подобной аналогии между вязким течением системы при приближении к гель-точке и сверхпроводящими свойствами переколяционных сеток [94].

В дальнейшем поверхностный характер электромеханической аналогии неоднократно подвергали критике [16, 95], поскольку скалярный потенциал не учитывает векторной природы взаимодействия между узлами, и фактически он был предложен из соображений удобства. Однако реальная ситуация является весьма сложной, и многое неясно до настоящего времени. Учет взаимодействия геля и золя приводит к существованию внутренних напряжений на уровне отдельных связей, что может быть описано с помощью скалярного потенциала [96]. С другой стороны, в работе [92] на основе скейлинговых соображений показано, что учет нелинейного поведения становится актуальным вблизи гель-точки при очень малых напряжениях, и подобное поведение также фактически описывается скалярным потенциалом.

#### *Модель с центральными силами*

В дальнейшем неоднократно рассматривали простейшую модель, учитывающую векторную природу сил взаимодействия между узлами – модель с центральными силами, где каждая связь ведет себя подобно гуковской пружине

$$U^s = \frac{k^c}{2} \sum_{ij} p_{ij} [(\bar{u}_i - \bar{u}_j) \bar{r}_{ij}]^2 \quad (3)$$

Здесь  $\bar{r}_{ij}$  – единичный вектор между ближайшими узлами, а  $k^c$  – соответствующая силовая константа. В работе [97] была предложена аналогия, позволяющая описывать изменение вязкости на основании поведения модуля сдвига так называемой суперупругой переколяционной сетки с центральными силами. Заметим, что в континуальной теории вязкоупругости существование вязкоупругой аналогии доказано строго [98].

Модель с потенциалом (3) обладает рядом существенных недостатков, главный из них – несоответствие обычного порога переколяции  $p^*$  и порога упругой переколяции  $p_e^*$ , при котором в системе возникает конечная жесткость. На некоторых регулярных решетках, например на квадратной и простой кубической, модель не обладает сдвиговой жесткостью при любом  $p$ , а объемная жесткость возникает лишь при  $p = 1$  [99]. При рассмотрении центральных сил в линейном приближении  $p_e^*$  существенно превышает  $p^*$  [99, 100] и, таким образом, не соответствует имеющимся экспериментальным данным для полимерных систем, из которых следует совпадение структурного и эластического порогов переколяции. Простой результат для порога эластической переколяции следует из сравнения степеней свободы узлов решетки и количества ограничений, накладываемых возникшими связями [101]

$$p_e^* \approx 2d/z \quad (4)$$

Соотношение (4) дает значение  $p_e^*$  для случая центральных сил с точностью до нескольких процентов. Сравнение с уравнением (1) приводит к выражению

$$p_e^* \approx 2(d-1)p^*$$

Из теории среднего поля для данной рассматриваемой модели следует линейная зависимость модулей упругости от  $p$  после гель-точки [101].

На решетке Бете недавно показано, что в точке упругой переколяции имеет место переход первого рода [102] в отличие от перехода при  $p^*$ , являющегося переходом второго рода. Ранее была предложена феноменологическая теория, из которой также следует, что в  $p_e^*$  имеет место переход первого рода [103], однако область применения этой теории не вполне ясна. Дело в том, что для жесткостной переколяции в отличие от обычной (геометрической) переколяции имеет место довольно тонкая разница в поведении вблизи критического перехода для решеток различных типов – регулярных, нерегулярных и решетки Бете. Регулярные решетки обладают некоторыми “патологическими” свойствами, которые не имеют места в реальных системах. В работах [104, 105] исследовали упругие свойства нерегулярных сеток, не имеющих специальной симметрии и получаемых путем внесения случайных изменений в регулярные сетки (рис. 2б). До сих пор неясно, имеются ли качественные различия между тремя перечисленными типами сеток [102].

Таблица 2. Динамические критические показатели для различных теоретических моделей

Модель	$p_e^*$	$s$	$t$	$u$	$z$
Классическая	$p^*$	0	2	1	3
С центральными силами [100]	$\approx 2(d-1)p^*$	0.8	2.1	—	—
С изгибными силами [95]	$p^*$	0.68	3.8	—	—
Электромеханическая аналогия	$p^*$	0.75	2.0	0.72	2.65
Рауза	$p^*$	1.32	2.7	0.66	4

*Модель с изгибными силами*

Изгибную жесткость связей между узлами решетки обычно учитывают введением дополнительного взаимодействия, которое описывается потенциалом следующего вида:

$$U^s = \frac{k^b}{2} \sum_{ijk} p_{ij} p_{ik} (\Delta\theta_{ijk})^2$$

Здесь  $\Delta\theta$  – изменение угла между двумя соседними связями,  $k^b$  – изгибная силовая константа. Модель с изгибными силами приводит к совпадению структурного и эластического порогов переколюции  $p^* = p_e^*$  [106].

При этом соотношения, получаемые на основе теории среднего поля, перестают работать и дают неправильное значение  $p_e^*$  [107]. Численные расчеты дают существенно нелинейную зависимость упругих модулей от конверсии. В работе [92] на основе скейлинговых соображений показано, что при конечных значениях нагрузки поведение материала вблизи гель-точки является нелинейным. При этом роль изгибных сил уменьшается, и механическое поведение системы описывается нелинейной скалярной моделью. Однако область применения скалярной модели весьма мала и зависит от величины нагрузки.

При рассмотрении механического поведения решеточных моделей были предложены также более сложные потенциалы взаимодействия. Так называемая балочная модель [108] учитывает как изгибные, так и сдвиговые напряжения на связях. В работе [109] рассмотрен потенциал, учитывающий скалярное взаимодействие не только с ближайшими соседями. Однако для полимерных систем применение подобных моделей, по-видимому, не дает заметных преимуществ.

*Модель Рауза*

В известной модели Рауза [110] рассматривают фантомную цепь в неподвижном растворителе. Использование скейлинговых соображений о

поведении системы вблизи порога переколюции позволяет сделать выводы о величине критических показателей для сеточной структуры с цепями, описываемыми моделью Рауза [111, 112]. Заметим, что в этом подходе не привлекаются какие-либо соображения о связи узлов полимерной сетки и воображаемой решетки, а используются весьма общие закономерности геометрии переколюющих сеток. В модели Рауза, как и в электромеханической аналогии, не учитывается векторная природа сил взаимодействия между узлами.

**ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА***Вязкоупругие свойства в критической области*

Для динамических свойств, как и для статических, в критической области имеют место различные скейлинговые соотношения [23–25]. Вязкость  $\eta$  при  $p < p^*$  и модуль при  $p > p^*$  подчиняются следующим зависимостям:  $\eta \sim \varepsilon^{-s}$ ,  $G \sim \varepsilon^{-t}$ .

Частота  $\omega^*$ , равная обратной величине максимального времени релаксации наибольшего кластера, стремится к нулю в критической точке:  $\omega^* \sim \varepsilon^z$ .

Комплексный упругий модуль  $G^*$  зависит от частоты степенным образом:  $G^* \sim \omega^u$ .

В табл. 2 приведены некоторые данные об универсальных динамических показателях, рассчитанных на основе разных моделей.

Экспериментальные измерения динамических критических показателей представляют значительные сложности. С одной стороны, критическое поведение вблизи гель-точки может быть описано на основе скейлинговых закономерностей в общем случае лишь в пределах очень узкого диапазона при  $\varepsilon < 0.01$ . С другой стороны, неuniversalный характер порога переколюции, т.е. зависимость от различных деталей химической структуры реагирующих частиц и условий синтеза, приводит к заметным отклонениям положения гель-точки от теоретических значений и примерно такой же неопределенности в ее местонахождении, как и ширина критического диапазона

Таблица 3. Экспериментальные значения динамических критических показателей для различных систем

Система	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>u</i>	<i>z</i>
Поликонденсация				
Семь систем из обзора [23]	0.8–1.8	2.8–4.0	0.69–0.7	3.9
Полиэфир [116]	1.36	2.71	0.66	—
Полизоксиамин [117]	1.44	2.65	0.70	4.17
Полизоксиамин [118]	1.44	2.54	0.687	4
ПУ [113]	1.4	2.4	—	—
Радикальная полимеризация				
ПС [119]	0.85	2.1	—	—
Сшивание				
ПБ, $M_w = 1.8 \times 10^4$ [120]	1.16	2.39	0.5	—
ПБ, $M_w = 3.8 \times 10^4$ [120]	1.19	1.97	0.45	—
ПДМС, $M_n = 4.9 \times 10^3$ [115]	1.1	1.9	0.69	—
Физические гели				
Три системы из обзора [23]	0.8–1.0	1.9	0.7	2.6
Силикагель [121]	0.75	1.94	0.72	2.69
ПВХ [122–124]	1.5	2.6	0.75	—

[113]. Таким образом, в эксперименте часто определяют кажущееся значение динамических показателей [114]. При приближении температуры измерений к температуре стеклования в гель-точке значения измеряемых показателей начинают зависеть от температуры и отличаются от универсальных значений. Однако значительные усилия, направленные на решение этих вопросов, приводят к постоянному уточнению ситуации. В частности, для некоторых систем универсальность динамического поведения доказана экспериментально [115].

В связи с отмеченными сложностями в табл. 3 приведены в основном экспериментальные результаты последних лет, а также некоторые более ранние данные, необходимые для обсуждения. Более подробные сведения о результатах, полученных до 1993 г., и их обсуждение содержатся в обзоре [23]. Разброс экспериментальных данных в табл. 3 достаточно велик, однако можно отметить некоторые тенденции и провести сопоставление с теоретическими данными из табл. 2.

Результаты наиболее тщательных экспериментов, проведенных в последние годы на поликонденсационных системах, неплохо согласуются с моделью Рауза, хотя в более ранних работах наблюдается значительный разброс [23].

Для полимеризационных систем нам известны лишь результаты, полученные в одной из первых работ по определению критических показателей для химических гелей [119]. С учетом упоминав-

шихся сложностей измерений, эти данные не дают достаточных оснований для вывода о различии критических показателей для полимеризационных и поликонденсационных систем. Напомним, что поликонденсация, описываемая моделью случайной переколяции, и радикальная полимеризация, описываемая моделью кинетического гелеобразования, несмотря на разительную разницу в структуре образующихся сеток, относятся к одному классу универсальности, так что значения критических показателей должны совпадать.

Для процессов сшивания ситуация неясна, получаемые в эксперименте значения критических показателей не соответствуют рассмотренным моделям и заметно зависят от длины цепей между сшивками [125, 120]. Теоретически показано, что при увеличении длины исходных олигомеров, т.е. при переходе от поликонденсации к сшиванию, размер критической области, где классическая теория неприменима, уменьшается как  $M_0^{-1/3}$ , где  $M_0$  – молекулярная масса исходных олигомеров [126]. Однако экспериментальные значения критических показателей не соответствуют значениям, следующим из классической теории. В работе [127] методом молекулярной динамики моделировали изменение модуля упругости при сшивании довольно коротких цепей с количеством звеньев от 10 до 50. Возможность возникновения изгибных сил в потенциале взаимодействия между частицами не учитывали. Было установлено, что сдвиговой модуль системы появляется при степе-

нях сшивания существенно выше  $p^*$ . Ориентировочно был определен критический показатель модуля упругости  $t \approx 1.2 \pm 0.3$ , что существенно отличается от экспериментальных данных.

Признано [23, 115], что в целом экспериментальные результаты для физических гелей довольно хорошо соответствуют критическим показателям, получаемым на основе электромеханической аналогии. Для силикагелей экспериментально наблюдался переход от значений критических показателей соответствующих электромеханической аналогии вблизи гель-точки, к значению критического показателя для упругого модуля ( $t = 3.6$ ), близкого к теоретическому значению для модели изгибных сил [121]. Возможно, что отличие в значении критического показателя  $s$  в работе [123] от электромеханической аналогии связано со спецификой узлов, имеющих в отличие от других рассматриваемых систем кристаллическую природу.

Подводя итог анализу представленных в табл. 3 данных, можно констатировать следующую парадоксальную ситуацию. Более развитые физические модели, учитывающие векторную природу взаимодействия между узлами (модель с центральными силами и модель с изгибными силами) приводят к значениям критических показателей, заметно отличающимся от получаемых в экспериментах. Рассмотрим этот вопрос подробнее. Ранее высказывали мнение о необходимости применения модели с изгибными силами [95], учет которых приводит к совпадению  $p_e^*$  и  $p^*$ , однако полученные в последние годы экспериментальные результаты дают значения критических показателей, не соответствующие этой модели. По-видимому, данная модель может подойти только для описания систем с очень жесткими фрагментами между узлами.

Решеточная модель с центральными силами взаимодействия не может быть применена к описанию механических свойств полимеров прежде всего из-за несоответствия порогов упругой и геометрической перколяции при малых деформациях. Однако в полимерных системах имеет место ряд явлений, которые не учитываются в стандартных решеточных моделях, но могут оказаться существенными при описании динамического поведения. В работе [128] моделированием на треугольной сетке показано, что учет конечных деформаций приводит к непрерывной зависимости порога упругой перколяции от степени растяжения  $p_e^*(\lambda)$ . В пределе малых деформаций, т.е. при  $\lambda \rightarrow 1$ ,  $p_e^*(\lambda) \approx 2p^*$ . При увеличении сте-

пени растяжения до значений  $\lambda = 2$  разница между  $p_e^*$  и  $p^*$  уменьшается до нескольких процентов, а при  $\lambda \rightarrow \infty$ ,  $p_e^*(\lambda) \rightarrow p^*$ . В работе [129] рассмотрена решеточная модель, в которой учитывали конечную объемную упругость золя. Этот фактор также приводит к радикальному изменению упругих свойств системы: модуль сжатия имеет конечную величину при любой степени превращения, а величина порога упругой перколяции  $p_e^*$  совпадает с  $p^*$ . Все эти теоретические результаты соответствуют реальной ситуации и резко отличаются от упоминавшихся ранее результатов для стандартной модели с центральными силами. Последовательный учет упомянутых явлений на основе модели с центральными силами и дальнейшие исследования в этом направлении, в частности вычисление критических показателей, представляют интерес.

#### *Вязкоупругие свойства вне критической области*

Таким образом, наиболее фундаментальные результаты по исследованию на решеточных моделях формирования вязкоупругих свойств касаются поведения отверждаемых систем вблизи гель-точки. Отметим известные немногочисленные исключения.

Как уже отмечено, вопрос о границах применимости закономерностей, описывающих поведение в критической области, не решен. В отдельных случаях скейлинговые закономерности, полученные на основе теоретического рассмотрения отверждаемых систем вблизи критической точки, описывают поведение в широком диапазоне степеней превращения [115]. В работе [130] для эпоксиаминной системы обнаружено хорошее совпадение теоретических значений критических показателей с экспериментальными данными на большей части процесса отверждения. В частности, степенная зависимость с показателем  $t = 2.9$  описывает изменение модуля сдвига на всем протяжении от гель-точки до полной конверсии, что близко к значению  $t = 2.7$ , следовавшему из модели Рауза [111, 112]. В работе [130] для описания вязкоупругих свойств в процессе синтеза был предложен принцип конверсионно-временной аналогии, основанный на использовании фрактальности (геометрического самоподобия) сетчатых полимеров вблизи гель-точки и имеющий формальное сходство с известным принципом температурно-временной аналогии. Этот принцип был подтвержден экспериментально для двух эпоксидных систем с низкой ММ исходных олигомеров [130, 131].

и не подошел для описания процесса сшивания длинных ПБ молекул [120].

На основании плоской решеточной модели, предложенной в работе [62], проведен расчет изменения равновесного модуля при простом растяжении в процессе сшивания длинных олигомеров одинаковой длины. При этом использование дополнительного предположения об аффинном смещении узлов в поперечном направлении позволило фактически свести задачу к одномерной. Основное внимание удалено учету физических зацеплений между реагентами [132]. В дальнейшем на этой модели исследовано также влияние бимодального распределения исходных олигомеров [133], начальной деформации в процессе сшивания [134], двухосного деформирования [135, 136]. Однако большая часть результатов относится к системам со степенью сшивания, близкой к топологическому пределу реакции.

В качестве сравнения упомянем простые нерешеточные модели [137–139], для которых расчет изменения вязкоупругих свойств проводили во всем диапазоне конверсий. Для реакций поликонденсации наблюдали полукалическое соответствие с экспериментом [140]. Подобные модели, использующие упрощающие предположения о топологии отверждаемой системы, по-видимому, могут быть использованы для описания механических свойств вне критической области. Сопоставление приведенных результатов с расчетами на решеточных моделях не проводили.

Наиболее детальную информацию о динамическом поведении полимеров могут дать метод флуктуирующих связей и метод молекулярной динамики. Однако оба метода требуют длительного времени для проведения расчетов и поэтому имеют значительные ограничения при исследовании явлений на больших временных и пространственных масштабах [8], что актуально при исследовании процессов синтеза.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАЗРУШЕНИЯ

В настоящее время при исследовании на решеточных моделях разрушения неупорядоченных сред, к которым относятся и полимеры, основное внимание уделяют изучению общих закономерностей процесса разрушения, практически не зависящих от конкретной структуры, состава и релаксационного состояния материала. Был разработан ряд моделей, описывающих процесс разрушения на промежуточном, мезоскопическом уровне, когда связь на решетке сопоставляется с некоторой областью в материале, которая в случае полимеров мо-

жет соответствовать, например, надмолекулярным образованиям. Однако чаще всего сопоставления с какими-нибудь конкретными структурами не производили. Общий характер полученных результатов и быстрое развитие этих исследований (например, литература в работе [141]) могут сделать их актуальными в ближайшее время и для полимеров. Рассмотрим очень кратко основные подходы и некоторые результаты.

Выделяют три основных способа введения неупорядоченности в модель [142]. Во-первых, возможно удаление некоторой доли связей из регулярной решетки. Этот подход фактически соответствует рассмотрению на решеточной модели отверждаемой полимерной системы, в которой часть связей еще отсутствует. Во-вторых, связям могут быть приписаны различные деформационные характеристики, обычно вводят распределение модулей Юнга. В-третьих, возможно введение распределения прочностных характеристик, например предельной степени удлинения связи. Заметим, что если рассмотрение проводится на мезоскопическом уровне, то два последних подхода также могут быть применены для описания разрушения полимеров. Для каждого из трех подходов можно использовать различные потенциалы, описывающие взаимодействие между узлами решетки, в том числе обсуждавшиеся ранее. При моделировании процесса разрушения на каждом шаге может происходить разрушение одной связи, что предполагает быструю релаксацию напряжений в системе или разрушение всех связей, для которых выполняется критерий разрушения.

Таким образом, решеточные модели, применяемые для описания процессов разрушения, весьма многообразны. Несмотря на это, удается выявить общие закономерности для ряда моделей. Отметим некоторые из них. При моделировании на регулярных решетках со случайно распределенными связями выше порога переколии обнаружена скейлинговая зависимость прочности [143]

$$\sigma_f \sim (p - p^*)^F,$$

где  $F$  – новый критический показатель, равный для треугольной сетки  $F \approx 2.4$ , что близко к полученному в эксперименте значению 2.5 [144].

При сравнении процесса разрушения [145] на моделях с различными потенциалами взаимодействия (скалярным [146], потенциалом центральных сил (4) и балочной моделью [147]) был обнаружен ряд общих закономерностей, не зависящих от вида потенциала, распределения прочностных характеристик связей и типа граничных условий. В частности, общее количество связей, разорвав-

шихся к концу процесса  $n_b$ , описывается скейлинговой зависимостью от размеров решетки:  $n_b \sim L^{1.7}$ .

Проведенные исследования позволили разбить процесс разрушения на три стадии [148]. На первой стадии распределение напряжений по связям весьма узкое, и разрушение определяется распределением прочности связей. Фактически это соответствует некоррелированному образованию микротрецин. На второй стадии в силу того, что некоторые связи уже разрушились, усиливается неравномерность распределения напряжений, и процесс разрушения определяется распределением прочности связей и распределением напряжений по связям. Хотя внешне процесс разрушения протекает как и на первой стадии, в системе наблюдаются длинномасштабные корреляции, которые проявляются в форме скейлинговых закономерностей. На третьей стадии преобладающим становится неравномерное распределение нагрузки по связям, что соответствует возникновению и развитию магистральной микротрецины. Более подробно различные мезоскопические решеточные модели разрушения обсуждаются Неттманн [149].

В отдельных работах делаются попытки учсть в определенной степени специфические особенности полимеров. Так на основе двумерной модели [62] рассчитано изменение прочности в процессе сшивания одной из двух взаимопроникающих сеток [150]. Однако неясно, насколько в рассматриваемом случае, когда между сетками существуют лишь физические зацепления, двумерная модель является адекватной.

Отметим, что при всестороннем растяжении полимера в высокогибком состоянии проявляется кавитационный механизм разрушения, и прочность материала  $\sigma_f$  определяется лишь величиной равновесного модуля  $E$ ,  $\sigma_f \approx 5E/6$  [151, 152], для описания формирования прочности могут быть использованы обсуждавшиеся ранее результаты для модуля.

В целом при рассмотрении механических свойств применение решеточных моделей наиболее оправдано, когда имеет место соответствие дискретности модели и дискретности материала; в противном случае возможно появление артефактов [153].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение кратко подытожим изложенные выше результаты и рассмотрим возможные направления дальнейшего развития исследований. Общая слабость решеточных моделей – дис-

кретное расположение частиц в пространстве и пренебрежение особенностями конкретных химических структур. Когда эти факторы не особенно важны, например, при вычислении универсальных величин вблизи гель-точки, или когда целью является объяснение общих закономерностей, например, степени микротерогенности структуры в процессе полимеризации, то решеточные модели находят широкое применение и при минимуме свободных параметров приводят к корректным результатам. Если роль конкретных деталей возрастает, возникают вопросы, связанные со степенью адекватности данного подхода.

Решеточные модели широко применяются при моделировании процессов формирования полимеров, причем степень соответствия результатов расчетов и эксперимента существенно зависит как от типа синтеза, так и от моделируемой характеристики.

Наиболее простыми с точки зрения моделирования являются поликонденсационные системы. При вычислении положения гель-точки разумную точность обеспечивает классическая модель на решетке Бете. Структурные параметры системы вблизи гель-точки адекватно описывает модель случайной переколяции на регулярной решетке, а классическая теория неприменима. Экспериментальные значения динамических критических показателей в целом близки к значениям, получаемым на основе скейлинговых оценок для модели Рауза, а известные на сегодня решеточные модели дают неверные результаты.

Моделирование формирования полимеров в ходе радикальной полимеризации сложнее. Модель кинетического гелеобразования, по крайней мере качественно, правильно описывает формирование топологической структуры до тех пор, пока не становятся существенными не учитываемые в модели физические явления. Стандартная модель кинетического гелеобразования достаточно легко допускает обобщения и учет целого ряда специфических особенностей конкретных реакций. Определенная сложность для получения количественного соответствия связана с необходимостью использовать очень большие решетки для моделирования систем с низкой концентрацией активных радикалов. Наименее разработана область, связанная с исследованием на решеточных моделях ряда существенных особенностей радикальной полимеризации. Представляется весьма интересным учет влияния вязкости реакционной среды на скорость обрыва цепи и локального стеклования путем достаточно очевидных обобщений стандартной модели кинетического гелеобразования. Большой интерес, на наш взгляд представ-

ляет применение перколяционных подходов для описания стадии монолитизации [5], когда происходит сращивание густосетчатых областей. Однако, возможно, что в данном случае более адекватным подходом является континуальная, а не решеточная перколяция.

Для моделирования процессов сшивания в последнее время начали применять метод флюктуирующих связей, который позволяет моделировать динамику полимерной системы. Однако поведение вблизи гель-точки, где особенно существенны эффекты, связанные с размером системы, пока описать не удается. В связи с различной степенью адекватности, достигнутой на сегодня при моделировании разных типов синтеза в критической области, весьма актуален вопрос о границах применимости моделей. Универсальное поведение в критической области является интересным явлением. Однако как раз универсальность, т.е. в частности, независимость от конкретной химической структуры, не позволяет продвигаться в понимании закономерностей, определяющих связь между структурой и свойствами отверженного полимера. С этой точки зрения больший интерес представляет изучение неуниверсального поведения вне критической области, чему уделялось существенно меньше внимания. В данной области для модели случайной перколяции на основе теории среднего поля получен ряд простых соотношений, описывающих некоторые закономерности изменения структуры и механических свойств. Однако, например, для реакций полимеризации, где микронеоднородность структуры значительна, подобные подходы неприменимы, и дальнейшие исследования могли бы быть проведены на основе решеточных моделей.

Серьезной проблемой является разработка моделей, описывающих механическое поведение отверждаемых систем. Наиболее развитый на сегодня метод флюктуации связей в ближайшее время вряд ли может быть применен к описанию процессов отверждения (за исключением процессов сшивания) в силу высоких требований к вычислительным ресурсам. Более простые решеточные модели обладают существенными недостатками. Интересным представляется развитие решеточной модели с центральными силами между узлами; некоторые возможные направления исследований в этой области обсуждены выше.

Для описания процессов разрушения в неупорядоченных материалах разработан ряд решеточных моделей, однако для применения к описанию процессов формирования полимеров необходимо их дальнейшее существенное развитие.

Авторы выражают благодарность В.И. Иржаку и Б.А. Розенбергу за полезные обсуждения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
2. Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1995. V. 93. P. 227.
3. Коротков В.Н., Чеканов Ю.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 684.
4. Коротков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 677.
5. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые поликарилаты. М.: Химия, 1995.
6. Коротков В.Н. Механические явления в процессах отверждения. Дис. ... д-ра. физ.-мат. наук. Черноголовка, ИХФЧ РАН, 1996.
7. Binder K., Paul W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1997. V. 35. № 1. P. 1.
8. Leontidis E., Forrest B.M., Widmann A.H., Suter U.W. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995. V. 91. № 16. P. 2355.
9. Physical Properties of Polymeric Gels // Ed. by Cohen Addad J.P. Chichester: Wiley, 1996.
10. Gillham J.K., Enns J.B. // Trends in Polym. Sci. 1994. V. 2. № 12. P. 406.
11. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory. London; Philadelphia: Taylor and Francis, 1985.
12. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. London; Philadelphia: Taylor and Francis, 1992.
13. Шкловский Б.И., Эфрос А.А. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
14. Эфрос А.А. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982.
15. Ельяшевич А.М. Современное состояние теории протекания и перспективы ее использования в теории полимеров в твердой фазе. Препринт. Черноголовка, 1985.
16. Обухов С.П. Скейлинговые модели в задачах физики полимеров. Препринт. Пущино, 1985.
17. Соколов И.М. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 150. № 2. С. 221.
18. Nakayama T., Yabu K., Orbach R.L. // Rev. Mod. Phys. 1994. V. 66. № 2. P. 381.
19. Биндер К., Хеерман Д.В. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике. М.: Наука, 1995.
20. Kertesz J., Chakrabarti B.K., Duarte J. // J. Phys. A. 1982. V. 15. № 1. P. L13.
21. Де Жени П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
22. Kim D.Y., Herrmann H.J., Landau D.P. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. № 7. P. 3661.
23. Adam M., Lairez D. // The Physical Properties of Polymeric Gels / Ed. by Cohen Addad J.P. Chichester: Wiley, 1996. P. 87.

24. Martin J.E., Adolf D. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1991. V. 42. P. 311.
25. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 9. С. 1543.
26. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
27. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 2. P. 45.
28. Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. № 4. P. 125.
29. Stockmayer W.H., Zimm D.Y. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 1.
30. Gordon M., Torkington J. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 1461.
31. Miller D.R., Macosko C.W. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 199.
32. Dusek K., Ilavsky M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 8. P. 1323.
33. Dusek K. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 78. P. 1.
34. Kuchanov S.L., Korolev S.V., Panyukov S.V. // Adv. Chem. Phys. 1988. V. 72. P. 115.
35. Eichinger B.E., Akgiray O. // Computer Simulation of Polymers / Ed. by Colbourn E.A. Essex: Longman Scientific and Technical, 1994. P. 265.
36. Stauffer D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1976. V. 72. № 8. P. 1354.
37. Тополкараев В.А., Ошмян В.Г., Берлин Ал.Ал., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В., Ениколоян Н.С. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 5. С. 1124.
38. Ениколов Н.С. // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка, 1977. С. 87.
39. Тополкараев В.А., Ошмян В.Г., Добродумов А.В., Ельяшевич А.М., Прут Э.А., Зеленецкий А.Н., Берлин Ал.Ал., Ениколоян Н.С. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 880.
40. Lairez D., Durand D., Emery J.R. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 8. P. 977.
41. Adam M., Delsanti M., Munch J.P., Durand D. // J. Phys. 1987. V. 48. № 10. P. 1809.
42. Agrawal P., Render S., Reynolds P.J., Stanley M.E. // J. Phys. A. 1979. V. 12. № 11. P. 2073.
43. Coniglio A., Stanley M.E., Klein W. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. № 8. P. 518.
44. Gupta A.M., Hendrickson, Macosko C.W. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 3. P. 2097.
45. Manneville P., de Seze L. // Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena / Ed. by Della Dora J., Demangeot J., Lacolle B. Berlin: Springer, 1981. P. 116.
46. Herrman H.J., Stauffer D., Landau D.P. // J. Phys. A. 1983. V. 16. № 6. P. 1221.
47. Иржак В.И., Перегудов Н.И., Розенберг Б.А., Ениколоян Н.С. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 3. С. 630.
48. Boots H.M.J. // Biological and Synthetic Polymer Networks. London: Elsevier, 1988. P. 267.
49. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974.
50. Boots H.M.J., Pandey R.B. // Polym. Bull. 1984. V. 11. P. 415.
51. Boots H.M.J. // Integration of Fundamental Polymer Science and Technology. London: Elsevier, 1986. P. 204.
52. Bowman C.N., Peppas N.A. // J. Polym. Sci. A. 1991. V. 29. № 11. P. 1575.
53. Matthews-Morgan D., Landau D.P. // J. Phys. A. 1989. V. 22. № 21. P. 4695.
54. Boots H.M.J. // Physica A. 1987. V. 147. № 1. P. 90.
55. Bansil R., Herrmann H.J., Stauthier D. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 5. P. 998.
56. Chen W.-J., Chen S.-H. // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. № 48. P. 4549.
57. Bowman C.N., Peppas N.A. // Chem. Eng. Sci. 1992. V. 47. P. 1411.
58. Романцева И.И., Павлова О.В., Киреева С.М., Сивергин Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2353.
59. Romantsova I.I. // Int. J. Polym. Mater. 1993. V. 19. № 1/2. P. 51.
60. Liu Y., Pandey R.B. // J. Phys. II. 1994. V. 4. № 5. P. 865.
61. Chiu Y.Y., Lee L.J. // J. Polym. Sci. A. 1995. V. 33. № 2. P. 269.
62. Termonia Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3633.
63. Bicerano J., Grant N.K., Seitz J.T. // J. Polym. Sci. B. 1997. V. 35. № 16. P. 2715.
64. Kremer K., Grest G.S. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1992. V. 88. № 13. P. 1707.
65. Shaffer J.S. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 5. P. 4205.
66. Shaffer J.S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 1010.
67. Dotera T., Hatano A. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 18. P. 8413.
68. Verdier P.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 1. P. 227.
69. Rohr D.F., Klein M.T. // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29. № 7. P. 1210.
70. Wisanrakkit G., Gillham J.K. // J. Coat. Technol. 1990. V. 62. № 783. P. 35.
71. Carmesian I., Kremer K. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 9. P. 2819.
72. Carmesian I., Kremer K. // J. Phys. 1990. V. 51. № 10. P. 915.
73. Binder K., Deutsch H.-P. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 3. P. 2294.
74. Paul W., Binder K., Heermann D.W., Kremer K. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 10. P. 7726.
75. Sommer J.-U., Vilgis T.A., Heinrich G. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 12. P. 9181.
76. Paul W., Binder K., Heermann D.W., Kremer K. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 1. P. 37.
77. Schulz M., Frish H.L. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 11. P. 10008.
78. Schulz M., Sommer J.U. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 9. P. 7102.
79. Trautenberg H.L., Sommer J.-U., Göritz D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995. V. 91. № 16. P. 2649.

80. *Duering E.R., Kremer K., Grest G.S.* // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 9. P. 8169.
81. *Witten T.A., Sander L.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 47. № 19. P. 1400.
82. *Jullien R., Kolb M.* // *J. Phys. A.* 1984. V. 17. № 12. P. L639.
83. *Meakin P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 51. № 13. P. 1119.
84. *Kolb M., Herrman H.* // *J. Phys. A.* 1985. V. 18. № 13. P. L435.
85. *Jullien R., Hasmy A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. № 20. P. 4003.
86. *Anglaret E., Jullien R., Hasmy A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. № 22. P. 4059.
87. *Pizzi A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. V. 63. № 5. P. 603.
88. *Андранинов К.А., Емельянов В.Н.* // *Успехи химии.* 1976. Т. 1976. № 10. С. 1817.
89. *Jan N., Coniglio A., Herrmann H.J., Landau D.P., Leyvraz F., Stanley H.E.* // *J. Phys. A.* 1986. V. 19. № 7. P. L399.
90. *Lee S.B., Jeon H.J.* // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 56. № 3B. P. 3274.
91. *Gimel J.C., Durand D., Nicolai T.* // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 51. № 17. P. 11348.
92. *Уэбман И.* // *Фракталь в физике / Под ред. Пьетронеро Л., Тозатти Э. М.*: Мир, 1988. С. 488.
93. *De Gennes P.G.* // *J. Phys. Lett.* 1976. V. 37. № 1. P. L1.
94. *De Gennes P.G.* // *J. Phys. Lett.* 1979. V. 40. № 9. P. L197.
95. *Arbabi S., Sahimi M.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. № 2. P. 703.
96. *Alexander S.* // *J. Phys.* 1984. V. 45. № 12. P. 1939.
97. *Arbabi S., Sahimi M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. № 6. P. 725.
98. *Кристенсен Р.* *Введение в механику композитов.* М.: Мир, 1982.
99. *Feng S., Sen P.N.* // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. № 3. P. 216.
100. *Arbabi S., Sahimi M.* // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. № 2. P. 695.
101. *Feng S., Thorpe M.E., Garboczi E.* // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 31. № 1. P. 276.
102. *Moukarzel C., Duxbury P.M., Leath P.L.* // *Phys. Rev. E.* 1997. V. 55. № 5. P. 5800.
103. *Obukhov S.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. № 22. P. 4472.
104. *Jacobs D.J., Thorpe M.F.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. № 22. P. 4051.
105. *Moukarzel C., Duxbury P.M.* // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. № 22. P. 4055.
106. *Kantor Y., Webman I.* // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. № 21. P. 1891.
107. *Schwartz L.M., Feng S., Thorpe M.F., Sen P.N.* // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. № 7. P. 4607.
108. *Roux S., Guyon E.* // *J. Phys. Lett.* 1985. V. 46. № 21. P. L999.
109. *Rahmani A., Benoit C., Royer-Vilanova E., Poussigue G.* // *J. Phys. Condens. Matter.* 1993. V. 5. № 43. P. 7941.
110. *Rouse P.E.* // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. № 7. P. 1273.
111. *Martin J.E., Adolf D., Wilcoxon J.P.* // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. № 22. P. 2620.
112. *Martin J.E., Adolf D., Wilcoxon J.P.* // *Phys. Rev. A.* 1989. V. 39. № 3. P. 1325.
113. *Nicolai T., Randrianantoandro H., Prochazka F., Durand D.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 19. P. 5897.
114. *Lairez D., Adam M., Raspaud E., Emery J.R., Durand D.* // *Prog. Colloid. Polym. Sci.* 1992. V. 42. № 1. P. 37.
115. *Adam M., Lairez D., Karpasas M., Gottlieb M.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 19. P. 5920.
116. *Lusignan C.P., Mourey T.H., Wilson J.C., Colby R.H.* // *Phys. Rev. E.* 1995. V. 52. № 6B. P. 6271.
117. *Eloundou J.P., Feve M., Gerard J.F., Harran D., Pascault J.P.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 21. P. 6907.
118. *Eloundou J.P., Feve M., Gerard J.F., Harran D., Pascault J.P.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 21. P. 6917.
119. *Adam M., Delsanti M., Durand D., Hild G., Munch J.P.* // *Pure Appl. Chem.* 1981. V. 53. P. 1489.
120. *Mours M., Winter H.H.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 22. P. 7221.
121. *Devreux F., Boilot J.P., Chaput F., Malier L., Axelles M.A.V.* // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 47. № 4. P. 2689.
122. *Li L., Aoki Y.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 25. P. 7835.
123. *Li L., Uchida H., Aoki Y., Yao M.L.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 25. P. 7842.
124. *Li L., Aoki Y.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 3. P. 740.
125. *Trompette J.L., Fabregue E., Cassanas G.* // *J. Polym. Sci. B.* 1997. V. 35. № 15. P. 2535.
126. *De Gennes P.G.* // *J. Phys. Lett.* 1977. V. 38. № 17. P. L355.
127. *Barsky S.J., Plishcke M., Loos B., Zhou Z.* // *Phys. Rev. E.* 1996. V. 54. № 5. P. 5370.
128. *Tang W., Thorpe M.F.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. № 10. P. 5539.
129. *Boal D.H.* // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 47. № 6. P. 4604.
130. *Adolf D., Martin J.E.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 15. P. 3700.
131. *Hodgson D.F., Amis E.J.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 9. P. 2512.
132. *Termonia Y.* // *Computer Simulation of Polymers / Ed by Colbourn E.A.* Essex: Longman Scientific and Technical, 1994. P. 200.
133. *Termonia Y.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 5. P. 1481.
134. *Termonia Y.* // *Macromolecules.* 1990. V. 23. № 7. P. 1976.
135. *Termonia Y.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 5. P. 1128.
136. *Termonia Y.* // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 19. P. 5008.

137. Miller D.R., Macosko C.W. // *Macromolecules*. 1976. V. 9. № 2. P. 206.
138. Dusek K., Ilavsky M., Lunak S., Jr. // *Crosslinked Epoxies* / Ed. by Sedlacek B., Kahovec J. New York: De Gruyter, 1987. P. 269.
139. Хитрин А.К. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2562.
140. Dusek K., Ilavsky M., Stokrova S., Matejka L., Lunak S. // *Crosslinked Epoxies* / Ed. by Sedlacek B., Kahovec J. New York: De Gruyter, 1987. P. 279.
141. Zapperi S., Ray P., Stanley H.G., Vespignani A. // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. № 8. P. 1408.
142. Sahimi M., Goddard J.D. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. № 11. P. 7848.
143. Arbabi S., Sahimi M. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. № 2. P. 713.
144. Benguigui L., Ron P., Bergman D.J. // *J. Phys.* 1987. V. 48. № 9. P. 1547.
145. De Arcangelis L., Hansen A., Herrmann H.J., Roux S., // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 40. № 1. P. 877.
146. Kahgn B., Batrouni G.G., Redner S., de Arcangelis L., Herrmann H.J. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 37. № 13. P. 7625.
147. Herrmann H.J., Hansen A., Roux S. // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. № 1. P. 637.
148. Batrouni G.G., Hansen A., Ristow G.H. // *J. Phys. A*. 1994. V. 27. № 4. P. 1363.
149. Herrmann H.J. // *Fractals and Disordered Systems* / Ed. by Bunde A., Havlin S. Berlin: Springer-Verlag, 1991. P. 175.
150. Termonia Y. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 6. P. 1392.
151. Gent A.N. // *Rubber Chem. Technol.* 1990. V. 63. P. G49.
152. Gent A.N., Wang C. // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. P. 3392.
153. Jagota A., Bennison S.J. // *Non-linearity and Breakdown in Soft Condensed Matter*. Berlin: Springer, 1994. P. 186.

## Lattice Models for Studying the Kinetics of Structure Formation and Mechanical Properties of Network Polymers

V. N. Korotkov and S. E. Varyukhin

*Institute of Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—Data published on the application of lattice models to description of the structure formation and the mechanical properties of network polymers are reviewed. A comparative analysis of various lattice models is presented and the results of calculations according to these models are compared to the experimental data available. The particular models of structural kinetics include the classical model of gel formation, the random percolation model (used to describe the polymer structure formation during polycondensation), and the kinetic gel formation model (describing the radical polymerization). Models based on different lattice site interaction potentials, used to describe the mechanical properties of polymers, include the scalar, central-force, and bond-bending models. Special attention is paid to application of the lattice models to description of the polymer structure formation in the vicinity of the gel point, where the behavior of many static and dynamic characteristics exhibits a universal character, thus making insignificant common disadvantages of the lattice models related to a rough approximation of the real chemical structure.