

УДК 541.64:539.2

СВЯЗЬ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ¹

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

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

Поступила в редакцию 09.09.98 г.

Принята в печать 02.02.99 г.

Путем компьютерного моделирования исследовано влияние топологической структуры сетчатых полимеров на эластические свойства при простом растяжении. Рассмотрены топологические структуры двух типов, полученные моделированием на решеточных моделях. Первая структура была сформирована на основе известной модели перекола связей, соответствующей идеальной поликонденсации. Вторая получена на основе модели кинетического гелеобразования, которая качественно описывает ряд закономерностей радикальной полимеризации. Для расчета эластических свойств использовалась модель высокоэластиности, в которой связи между химическими узлами сетки моделируются фантомными энтропийными пружинами. Расчеты показали, что модель с высокой точностью приводит к определяющему соотношению классической теории высокоэластиности для обеих сетчатых структур. Кинетика формирования равновесного модуля в процессе отверждения значительно различается для двух рассмотренных типов реакций. Проведено сопоставление кинетики изменения параметров, характеризующих топологию сетки, и равновесного модуля.

ВВЕДЕНИЕ

Различие в механизме роста полимерной цепи при поликонденсации и цепной полимеризации приводит к разнице в кинетике формирования топологической и надмолекулярной структуры и физических свойств полимера.

Максимальное различие в топологической структуре полимеров, отверждаемых по различным механизмам, достигается на начальной стадии синтеза, и это различие значительно уменьшается по мере увеличения густоты сетки. Данное явление наглядно проявляется при моделировании процессов формирования сетчатых полимеров на основе решеточных моделей. Широкое использование получили две модели, предложенные около 30 лет назад и ставшие по существу классическими. Модель случайной перекола связей (МПС) [1] описывает формирование сетчатой структуры при идеальной поликонденсации, когда образование связей между исходными реагентами происходит

случайным образом. Модель кинетического гелеобразования (МКГ) [2, 3] соответствует радикальной полимеризации без учета физических явлений – роста вязкости, синерезиса, локального стеклования. Для обеих моделей характерны простота формулировок и отсутствие необходимости введения каких-либо параметров, что определяет, с одной стороны, их фундаментальность, а с другой, в основном качественный характер получаемых результатов. До последнего времени обе стандартные модели и их многочисленные модификации применялись главным образом для расчета кинетики изменения различных параметров, характеризующих структуру отверждаемой системы (обзор решеточных моделей дан в работе [4]). МПС применялась также для изучения механических свойств сеточных структур с простыми потенциалами взаимодействия между узлами в основном при малых деформациях.

Моделирование механических свойств в процессе отверждения предъявляет повышенные требования к вычислительным ресурсам по сравнению с моделированием свойств отверженного

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант 96-358).

полимера. Вместо исследования свойств в одном (конечном) состоянии приходится изучать функциональные зависимости свойств от конверсии. Кроме того, в силу значительной неоднородности топологической структуры в процессе отверждения требуется проведение моделирования в областях, включающих большое число элементарных структурных единиц, а в критической области вблизи гель-точки приходится применять метод подобия (finite-size scaling), заключающийся в проведении вычислений на последовательности решеток разных размеров [5]. Поэтому ряд подходов, позволяющих адекватно моделировать механические свойства сетчатых полимеров, например молекулярная динамика, пока не могут быть использованы, и возникает необходимость привлечения более простых моделей.

В работе [6] была предложена модель, позволяющая рассчитывать деформационные свойства нерегулярных сетчатых структур при конечных деформациях и учитывающая существенные особенности механического поведения сетчатых полимеров в высокоеластическом состоянии. Были также проведены расчеты кинетики изменения равновесного модуля и ряда структурных параметров в двумерном случае. В отличие от моделей, применявшихся ранее для описания эластических свойств сетчатых полимеров [7, 8], в разработанной модели не делается никаких упрощающих предположений о перемещении узлов сетки при деформировании. За счет введения эффективных объемных взаимодействий в модели имеет место наблюдаемое в эксперименте совпадение порогов структурной и упругой переколяции.

Цель настоящей работы – изучение эластических свойств сетчатых структур, формируемых на основе МПС и МКГ, и сопоставление кинетики изменения структурных параметров и равновесного модуля в трехмерном случае.

ЭФФЕКТИВНАЯ МОДЕЛЬ ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТИ

Формулировка модели

Известно, что для идеальной полимерной цепочки соотношение между средним значением вектора \mathbf{R} , соединяющего ее концы, и внешней силой \mathbf{f} , приложенной к ее концам, формально эквивалентно закону Гука

$$\mathbf{f} = \frac{3T}{nb^2} \mathbf{R}, \quad (1)$$

где b – длина куновского сегмента, а n – их число. В рамках теории Джеймса и Гута [9] “средние силы, создаваемые сеткой, такие же, какие были

бы, если бы каждая цепь была замещена классической упругой пружиной, у которой возникающие напряжения пропорциональны ее длине” [10]. Пусть цепи между узлами сетки являются достаточно длинными, и их можно считать гауссовыми. Тогда, следуя уравнению (1), заменим энтропийными пружинами связи, возникшие между узлами сетки. Сила натяжения связи, соединяющей два узла i и j , будет равна

$$\mathbf{F}_{ij} = k \mathbf{L}_{ij}$$

Здесь k – коэффициент жесткости, \mathbf{L}_{ij} – вектор, соединяющий рассматриваемые узлы.

Такая система фантомных пружин будет колапсировать в точку. Аналогичное поведение присуще фантомным сеткам. В частности, в работе [11] показано, что средний квадрат диаметра регулярной трехмерной сетки с одинаковыми цепями вообще не зависит от количества цепей, и фантомная сетка колапсирует практически в точку. В классической теории высокоеластичности, чтобы избежать колапса, концевые узлы сетки закреплены на поверхности образца, объем которого полагается постоянным. Введем в дополнение к эффективным энтропийным силам некоторые эффективные объемные взаимодействия, которые позволяют рассматриваемой модели сохранять конечный объем. Как и в классической теории, будем считать материал несжимаемым. Последнее условие наиболее просто удовлетворить, предположив, что объем полимерного образца наряду с фантомными пружинами заполнен несжимаемой жидкостью, в которой может существовать лишь однородное гидростатическое поле напряжений P .

Определяющее уравнение для регулярной сетки

Для регулярной сетки, топология которой совпадает с топологией простой кубической решетки, несложно получить аналитические соотношения между внешней силой и деформацией сетки энтропийных пружин в описанной выше модели. Например, рассмотрим простое растяжение кубического образца единичного объема в направлении, которое совпадает с одним из направлений осей решетки. Если расстояние между соседними узлами в недеформированном состоянии a , то количество узлов на единичной длине $N = 1/a + 1$. Пусть направления главных осей деформации совпадают с направлениями осей решетки, а величины главных степеней растяжения равны λ_i . Для регулярной решетки длина всех пружин, параллельных одной из осей, в деформированном состоянии одинакова – l_i . Суммарные эластич-

кие силы, действующие со стороны пружинок на каждую из граней рассматриваемого кубического элемента, равны

$$F_i^e = k\lambda_i a N^2 \quad (2)$$

Под действием нормальной силы F , приложенной к грани с нормалью, направленной вдоль оси 1, образец претерпевает деформацию со степенями растяжения

$$\lambda_1 = \lambda, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (3)$$

Площади соответствующих граней образца после деформации – $S_1 = 1/\lambda$, $S_2 = S_3 = \sqrt{\lambda}$. Запишем граничные условия, выражающие равенство внешних и внутренних сил для направлений 1 и 2

$$\begin{aligned} F_1^e + PS_1 &= F \\ F_2^e + PS_2 &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

Обозначим

$$G = kaN^2$$

Тогда из уравнений (2)–(4) вытекает следующее выражение:

$$F = G\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right) \quad (5)$$

Таким образом, для рассматриваемой модели зависимость $F(\lambda)$ полностью совпадает с определяющим соотношением классической теории высокоэластичности при простом растяжении.

Следует заметить, что известный феноменологический вывод уравнения (5) для изотропного материала [12] в данном случае неприменим, поскольку мы не делаем предположения об изотропности системы. Это связано с тем, что регулярная кубическая решетка, используемая в нашей модели, не является изотропной в макроскопическом пределе [13].

Аналогично несложно получить определяющие соотношения для других типов деформации правильной сетки, когда направления главных осей деформации совпадают с направлениями осей решетки [6]. В случае сеток нерегулярной топологии, например, когда отсутствуют некото-

рые связи в правильной решетке, эластические свойства могут быть рассчитаны численно.

Алгоритм расчета для нерегулярных структур

Первым этапом расчетов является формирование сетчатой структуры. В данной работе моделирование проводили на простой кубической решетке с координационным числом $z = 6$. Максимальная функциональность узлов (валентность) принята равной $z_{\max} = 4$. Для моделирования идеальной поликонденсации использовали МПС, в которой связи между узлами решетки возникают случайным образом, а для моделирования радикальной полимеризации – МКГ. С целью получения максимального отличия в эластических свойствах двух типов структур в МКГ рассматривали случайное блуждание по решетке одного радикала. В случае попадания радикала в топологическую ловушку, что имело место в основном на последней стадии отверждения, новый радикал помещали случайным образом в один из узлов со свободными функциональностями.

После того, как была сформирована сетчатая структура, в которой вероятность связей между узлами (конверсия) достигала требуемой величины p , положения граней единичного образца устанавливали в соответствии с уравнением (3). Затем путем многократных итераций по всем узлам сетки проводили поиск их положений равновесия. На каждой итерации искали положение равновесия для случайно выбранного узла, под действием сил со стороны существующих связей, при условии фиксации положения соседних узлов. Итерации прекращались, когда уменьшение упругой энергии системы на некоторой последовательности шагов становилось меньше заданной величины, обеспечивающей требуемую точность.

Суммирование проекций сил натяжения отдельных связей, пересекающих сторону i образца, позволяет получить упругую силу F_i^{mc} для текущей реализации топологии сетки, сформированной моделированием методом Монте-Карло. Уравнения равновесия граней образца под действием вычисленных упругих сил F_i^{mc} и пока неизвестного внутреннего давления P^{mc} аналогичны уравнениям (4) для регулярной сетки

$$\begin{aligned} F_1^{mc} + P^{mc}S_1 &= F \\ F_2^{mc} + P^{mc}S_2 &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

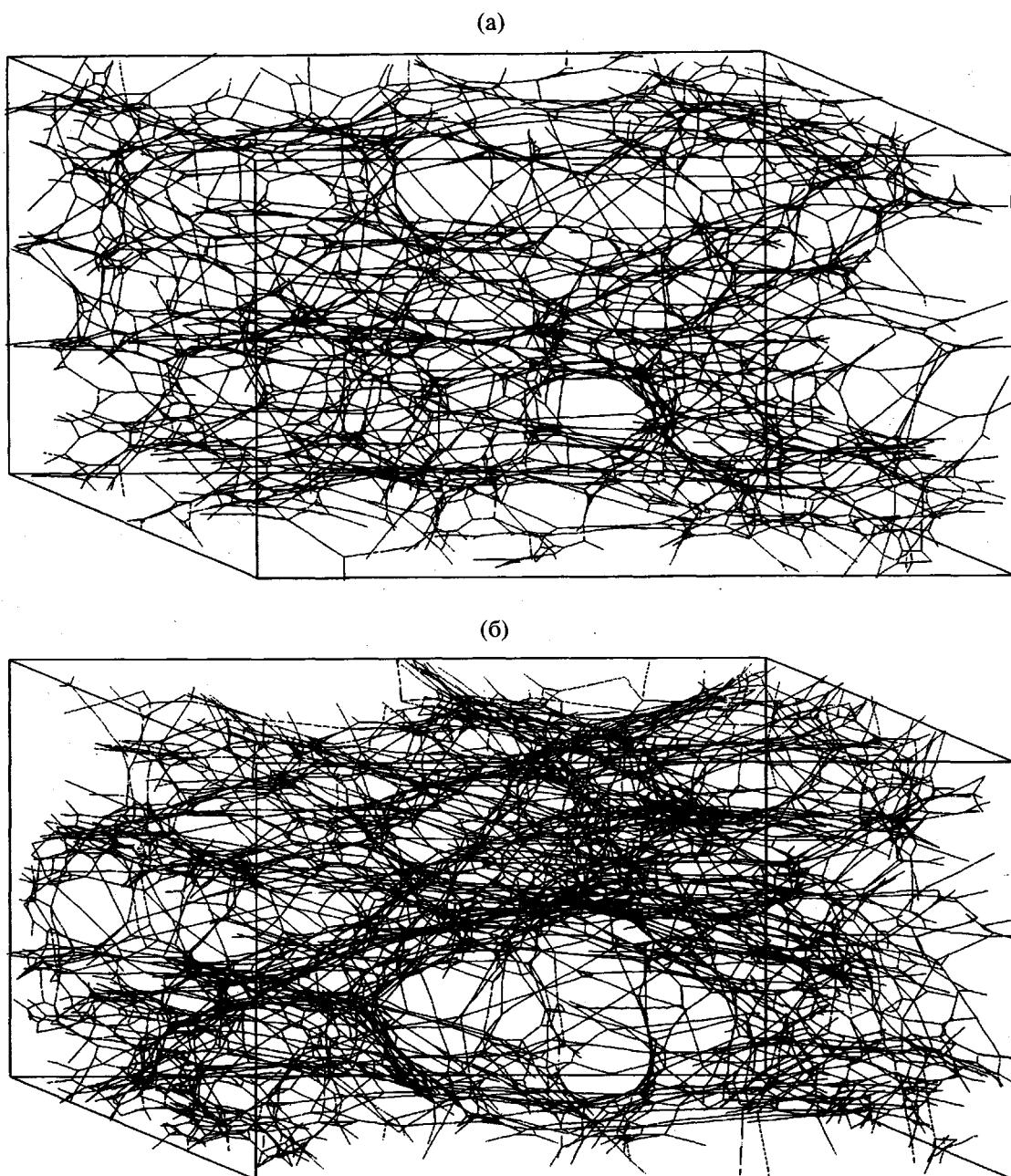


Рис. 1. Сетчатая структура, сформированная по МПС (а) и МКГ (б) и подвергнутая простому растяжению при $p = 0.55$, $\lambda = 1.5$.

Из выражения (6) получаем основное уравнение для определения величины внешней силы при простом растяжении

$$F = F_1^{mc} - F_2^{mc} \lambda^{-3/2} \quad (7)$$

При вычислениях с целью уменьшения разброса в уравнении (7) вместо F_2^{mc} брали $(F_2^{mc} + F_3^{mc})/2$. Расчеты проводили на сетках размером $100 \times 100 \times 100$ вблизи гель-точки и на сетках размером

$50 \times 50 \times 50$ на заключительной стадии отверждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определяющие уравнения

На рис. 1 изображены сетчатые структуры в деформированном состоянии, полученные на основе МПС и МКГ. В данном случае в иллюстративных целях использовали решетки с $N = 22$.

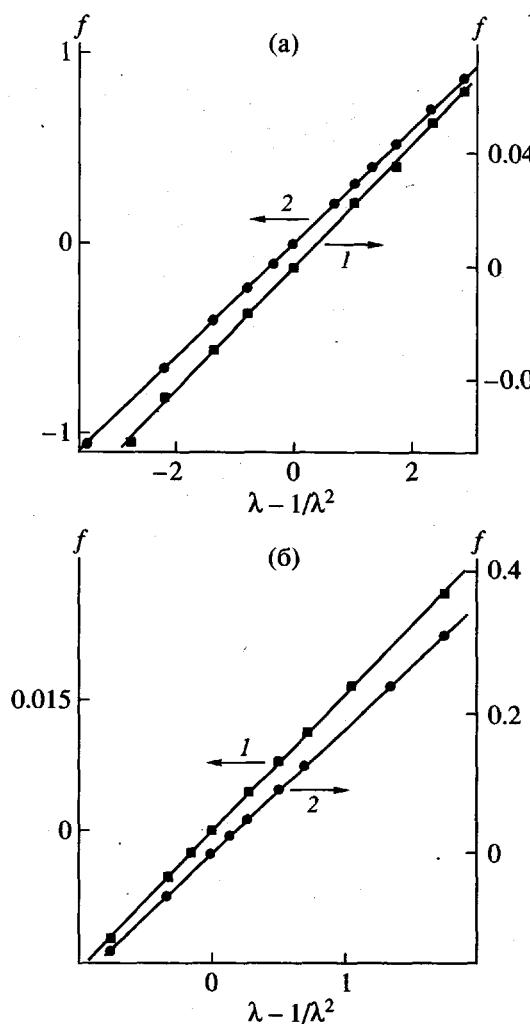


Рис. 2. Зависимость f от степени растяжения для сеток, сформированных по МПС (а) и МКГ (б). а: $p = 0.45$ (1) и 0.8 (2); б: $p = 0.2$ (1) и 0.6 (2).

Конверсия p в обоих случаях составляет 0.55. На рисунке не показаны подвешенные цепочки, не вносящие вклада в равновесные эластические свойства. Видно значительное отличие в сетчатых структурах двух типов. Поликонденсационная сетка является более однородной и значительно более редкой, чем полимеризационная. Последнее обстоятельство связано с большей долей золя при поликонденсации.

При анализе результатов удобно ввести в рассмотрение безразмерные величины

$$f = F/G_\infty$$

$$G^0 = G/G_\infty$$

(G_∞ – равновесный модуль сдвига при полном отверждении, $p = 1$). Точное совпадение определяющего уравнения при простом растяжении для регулярной структуры (5) с классическим соотношением не означает a priori, что поведение структур, сформированных по МПС или МКГ при $p < 1$, будет описываться тем же уравнением. На рис. 2а приведены зависимости f от величины $\lambda - 1/\lambda^2$ при $p = 0.45$ и 0.8 для структур, сформированных по МПС. Каждая точка на графиках – среднее значение для нескольких десятков различных реализаций структуры. Разброс значений, соответствующих конкретным реализациям, возрастает при приближении к гель-точке, что требует для получения корректных результатов увеличивать размер используемой решетки или проводить усреднение по большему числу реализаций. Известно приближенное соотношение для порога переколиции (гель-точки)

$$p_c \approx \frac{d}{(d-1)z_{\max}} \quad (8)$$

Размерность пространства $d = 3$, откуда в рассматриваемом случае следует $p_c \approx 0.375$. Для приведенных данных зависимости $f(\lambda - 1/\lambda^2)$ для средних значений с высокой точностью представляются прямыми линиями, соответствующими классической теории.

Аналогичная ситуация имеет место и для сетчатых структур, сформированных на основе МКГ. Предельное значение для p_c в МКГ при малой концентрации инициатора и увеличении размера решетки стремится к нулю [14]. При $p = 0.2$ и 0.6 зависимости $f(\lambda - 1/\lambda^2)$ для средних значений с высокой точностью соответствуют классической теории (рис. 2б).

Структурные параметры

Интересно сопоставить изменение упругих свойств сетчатого полимера с формированием его топологической структуры. В литературе рассматривался ряд параметров, характеризующих структуру, для которых возможна корреляция с деформационными свойствами гелей. Наиболее ценным было бы установление закономерностей между равновесным модулем и наиболее простыми параметрами структуры, например концентрацией узлов различной функциональности. Однако такие соотношения если и существуют, то

имеют весьма ограниченную область применения, скажем, для определенного класса реакций. Поэтому обычно используется концентрация узлов, относящихся к эластически активной части геля, которая получается, если отбросить подвешенные кластеры различных размеров, соединенные с гелем одной линейной цепочкой.

Широко применяется понятие эластически активной цепи, т.е. линейной структуры между двумя узлами с функциональностью не ниже трех, принадлежащими активной части геля. В рассматриваемом случае, когда максимальная функциональность узла равна четырем, концентрация эластически активных цепей v , очевидно, составляет [15]

$$v = 2c_4 + 1.5c_3 \quad (9)$$

(c_3 и c_4 – концентрации узлов, принадлежащих эластически активной части геля, с тремя и четырьмя прореагировавшими связями). В работе [16] приведены соображения о двухкратной эластической эффективности четырехфункциональных узлов по сравнению с трехфункциональными, которые приводят к следующему структурному параметру:

$$v_w = 2c_4 + c_3 \quad (10)$$

Параметр v_w можно трактовать, как эффективную (звешенную) концентрацию эластически активных цепей. Можно показать, что в рассматриваемом случае, т.е. когда отброшены подвешенные кластеры, v_w пропорционально циклическому рангу сетчатой структуры ξ . Величины v_w и ξ в рамках классической теории высокоэластичности считаются пропорциональными равновесному модулю [17, 18].

В уравнении (10) концентрация бифункциональных узлов не учитывается, и фактически оно соответствует случаю, когда эластический вклад всех линейных цепочек одинаков. Для рассматриваемой нами модели энтропийных пружин можно показать, что эластический вклад цепочки обратно пропорционален ее длине. Будем понимать под субцепью участок структуры, соответствующий исходному реакционноспособному олигомеру. В этом случае все субцепи будут равны. Пусть n субцепей связаны бифункциональными сшивками в одну более длинную цепочку. При фиксированном расстоянии между концами цепочки R , длина каждой субцепи будет R/n , а натяжение цепочки составит

$$F_n = k \frac{R}{n} \quad (11)$$

Таким образом, каждый бифункциональный узел приводит к уменьшению эластичности сетки. В общем случае упругость сетки будет зависеть не только от числа бифункциональных узлов, но и от их распределения в сетчатой структуре. Несложно получить простое приближение, если предположить, что бифункциональные узлы распределены равномерно и их концентрация не очень велика, а именно, не превышает концентрацию эластически активных цепей $c_2 \leq 2c_4 + 1.5c_3$. Тогда в одной линейной цепочке может находиться максимум один узел, который, в соответствии с уравнением (11), понижает эластический вклад этой цепи в 2 раза. Таким образом, на основе изложенных соображений и уравнения (10) может быть введен еще один структурный параметр

$$v_{wb} = 2c_4 + c_3 - 0.5c_2, \quad (12)$$

который учитывает не только разный вклад трех- и четырехфункциональных узлов, но и уменьшение эластической активности сетки при наличии бифункциональных узлов между субцепями. Неравномерное распределение бифункциональных узлов, что особенно проявляется при больших концентрациях c_2 , приводит к тому, что v_{wb} дает заниженную оценку эффективной концентрации эластически активных цепей.

Для сравнения кинетики изменения структурных параметров с кинетикой изменения равновесного модуля удобно перейти к нормированным представлениям структурных параметров v_w^0 и v_{wb}^0 , которые равны единице при полной конверсии. Для этого необходимо поделить на 2 правые части уравнений (10) и (12)

$$v_w^0 = c_4 + 0.5c_3$$

$$v_{wb}^0 = c_4 + 0.5c_3 - 0.25c_2$$

Кинетика формирования структуры и свойств при идеальной поликонденсации

На рис. За представлены зависимости концентрации узлов различной функциональности в эластически активной части геля от конверсии в структурах, сгенерированных в соответствии с МПС. На рис. 3б изображено изменение равновесного модуля по ходу отверждения, а также изменение структурных параметров v^0 , v_w^0 и v_{wb}^0 .

Видно, что v_w^0 и v_{wb}^0 довольно хорошо аппроксимируют изменение модуля, причем одно дает несколько завышенную, а второе несколько заниженную

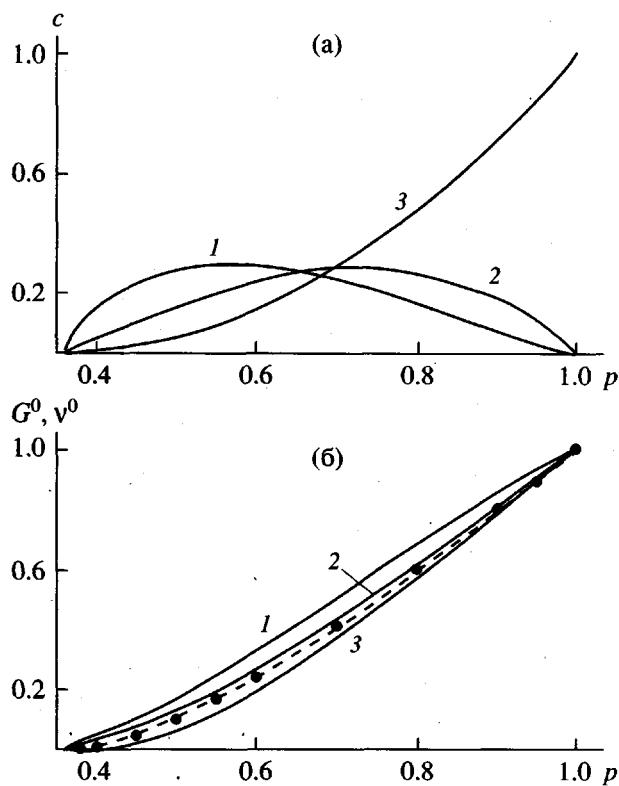


Рис. 3. Зависимости концентрации узлов c_2 (1), c_3 (2) и c_4 (3) (а), а также структурных параметров v^0 (1), v_w^0 (2), v_{wb}^0 (3) и равновесного модуля G^0 (точки) (б) от конверсии для сеток, сформированных по МПС. Штриховая линия – степенная аппроксимационная зависимость.

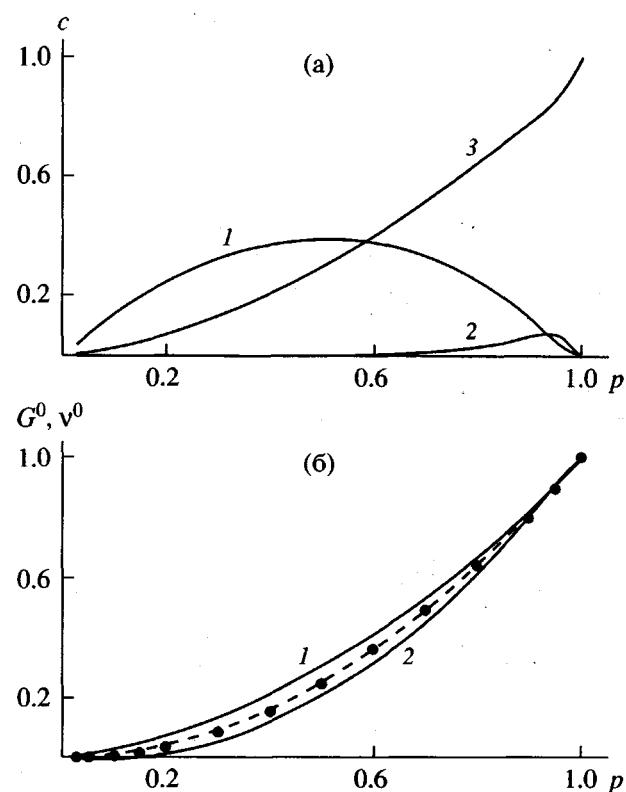


Рис. 4. Зависимости концентрации узлов c_2 (1), c_3 (2) и c_4 (3) (а), а также структурных параметров v_w^0 (1), v_{wb}^0 (2) и равновесного модуля G^0 (точки) (б) от конверсии для сеток, сформированных по МКГ. Штриховая линия – степенная аппроксимационная зависимость.

оценку. Нормированная концентрация эластически активных цепей v^0 дает существенно худшее приближение. Штриховой линией на рис. 3б показана аппроксимационная зависимость $G \sim (p - p_c)^t$ при $p_c = 0.375$ и $t = 1.39$. Значение t получено методом наименьших квадратов, величина p_c соответствует уравнению (8).

Известен ряд приближенных подходов, позволяющих рассчитать кинетику изменения равновесного модуля для сетки, формируемой по МПС [19, 20]. Наилучшее соответствие с нашими результатами дает применение рекурсивного метода теории ветвящихся процессов [18]. Хотя вблизи гель-точки разница в кинетике формирования модуля по нашей модели и по теории ветвящихся процессов значительна, поскольку во втором случае положение гель-точки занижено ($p_c = 0.33$), однако с увеличением конверсии разница быстро уменьшается и уже при $p = 0.6$ не превышает 5%.

Кинетика формирования структуры и свойств при идеальной цепной полимеризации

На рис. 4а представлены зависимости от конверсии концентрации узлов различной функциональности, рассчитанные для структур сформированных на основе МКГ. Концентрация трехфункциональных узлов на протяжении большей части реакции близка к нулю, что связано со специфическим характером формирования сетки. На рис. 4б показано изменение равновесного модуля по ходу отверждения, а также изменение величин структурных параметров v_w^0 и v_{wb}^0 . Видно, что оба выражения, как и в предыдущем случае, довольно хорошо аппроксимируют изменение модуля, причем опять v_w^0 дает завышенную, а v_{wb}^0 заниженную оценку. В данном случае v^0 не представлено, поскольку в силу малой концентрации

трехфункциональных узлов $v^0 \approx v_w^0$. Штриховая линия – аппроксимационная зависимость $G \sim (p - p_c)^t$ при $t = 2$ и $p_c = 0$. Расхождение кинетики формирования модуля по нашей модели и по теории ветвящихся процессов значительно: в последнем случае величина модуля выходит за верхнюю границу вилки практически на протяжении всей реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование кинетики формирования равновесных деформационных свойств, проведенное на основе эффективной модели высокомолекулярной эластичности, показало, что, как и в двумерном случае для топологически неоднородных сеток при простом растяжении с высокой точностью выполняется классическое определяющее соотношение. Кинетика изменения концентрации узлов различной функциональности и кинетика формирования равновесного модуля для сетчатых структур, получаемых на основе МПС и МКГ, значительно различаются. Тем не менее в обоих случаях структурные параметры v_w^0 и v_{wb}^0 образуют достаточно узкую вилку, позволяющую предсказывать изменение модуля с удовлетворительной точностью. Насколько общей является возможность предсказания кинетики изменения равновесного модуля на основе кинетики изменения структурных параметров, пока неясно. В двумерном случае ситуация существенно отличается: изменение модуля для МПС очень хорошо описывается параметром v_{wb}^0 , кинетика изменения модуля для МКГ значительно отличается от кинетики изменения обоих параметров [6]. В этом направлении необходимы дополнительные исследования, включающие, в частности, рассмотрение структур с узлами разной предельной функциональности, а также другие модели формирования сетки.

Авторы выражают благодарность А.К. Хитрину и В.И. Иржаку за полезное обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stauffer D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1976. V. 72. № 8. P. 1354.
2. Manneville P., de Seze L. // Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena / Ed. by Della Dora J., Demongeot J., Lacolle B. Berlin: Springer, 1981.

3. Herrman H.J., Stauffer D., Landau D.P. // J. Phys. A. 1983. V. 16. № 6. P. 1221.
4. Коротков В.Н., Варюхин С.Е. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 271.
5. Биндер К., Хеерман Д.В. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике. М.: Наука, 1995.
6. Korotkov V.N., Varyukhin S.E. // Macromolecules (в печати).
7. Тополкарев В.А., Ошмян В.Г., Добродумов Л.В., Ельяшевич А.М., Берлин Ал.Ал. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 880.
8. Termonia Y. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3633.
9. James Y.V., Guth E. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. № 5. P. 669.
10. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
11. Ronca G., Allegra G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 10. P. 4104.
12. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. М.: Химия, 1975.
13. Ландау Л.Д., Лишинец Е.М. // Теория упругости. 4-е изд. М.: Наука, 1987.
14. Jan N., Coniglio A., Herrmann H.J., Landau D.P., Leyvraz F., Stanley H.E. // J. Phys. A. 1986. V. 19. № 7. P. L399.
15. Scanlan J. // J. Polym. Sci. 1960. V. 43. № 3. P. 501.
16. Langley N.R., Polmanteer K.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 6. P. 1023.
17. Flory P.J. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1976. V. 351. № 1666. P. 351.
18. Miller D.R., Macosko C.W. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 206.
19. Martin J.E., Adolf D., Wilcoxon J.P. // Phys. Rev. A. 1989. V. 39. № 3. P. 1325.
20. Хитрин А.К. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2562.

Relationship Between Topological Structure and Elastic Properties of Network Polymers in the Course of Curing

S. E. Varyukhin and V. N. Korotkov

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

Abstract—The effect of topological features of the network polymers on their elastic properties in tension was studied by the methods of computer simulation. The study was performed on the structures of two topological types obtained by simulation on the lattice models. The first structure was based on the well-known random bond percolation model corresponding to the ideal polycondensation process. The second structure was based on the kinetic gel formation model qualitatively describing some laws of the radical polymerization. The elastic properties were calculated using a rubberlike elasticity model, whereby the links between chemical network junctions were modeled by phantom entropy springs. The results of calculations showed that this model leads with high precision to a principal defining relationship of the classical theory of rubberlike elasticity in both structures. The kinetics of equilibrium modulus variation in the course of curing is markedly different for the reactions of two types studied. The kinetics of the equilibrium modulus variation are compared to evolution of the parameters characterizing the network topology.