

УДК 541.64:539.2

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И НАБУХАНИЯ СЕТОК, ПОЛУЧАЕМЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАКРОМОНОМЕРОВ¹

© 2003 г. В. В. Васильев, С. А. Дубровский

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 30.04.2003 г.
Принята в печать 20.08.2003 г.

Методом Монте-Карло в рамках трехмерной решеточной модели цепи с флюктуирующей длиной связи проведено моделирование процесса образования сеток из монодисперсных бифункциональных макромономеров, исследованы структура и набухание таких сеток. “Радикальная полимеризация” макромономера лимитируется диффузией, если каждое столкновение реакционных центров приводит к реакции, и переходит в режим, контролируемый элементарными реакциями, при снижении вероятности актов роста и гибели до 10^{-2} . Получаемые сетки отличаются высокой функциональностью узлов, роль которых играют цепи, образующиеся из концевых групп макромономера. Кроме того, они содержат значительно больше циклов, чем сетки, формирующиеся в аналогичных условиях при сшивании цепей по концам тетрафункциональным мономером. Цепи, соединяющие узлы сетки, растянуты по сравнению со своим исходным состоянием в растворе, тогда как цепи, вошедшие в состав циклов, напротив, скаты. При этом суммарное распределение цепей макромономера по размеру мало изменяется в ходе полимеризации. При набухании сетки размер межузловых цепей увеличивается аффинно с размером образца сетки как целого. Это свидетельствует о том, что набухание сетки определяется растяжением ее цепей, а не выпрямлением складок ее структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные сетки (системы сшитых взаимопроникающих полимерных цепей) уже давно привлекают внимание исследователей и находят широкое практическое применение. Важными свойствами полимерных сеток являются способность к большим обратимым деформациям и способность к значительному набуханию в растворителях.

Макроскопические свойства сеток (в частности, упругость) существенно связаны с их микроскопической структурой. Классическая теория упругости [1, 2] рассматривает сетки как совокупность фантомных цепей, в которой напряжение передается к цепям только через их концы. Современные модели принимают во внимание и топологические взаимодействия между цепями. Предложен целый ряд таких моделей (см., напри-

мер, обзор [3]), однако количественное теоретическое описание упругости полимерных сеток все еще остается нерешенной проблемой [4]. Эта задача усложняется тем, что структура сетки с трудом поддается прямому экспериментальному анализу.

Одним из дискуссионных вопросов теории высокоэластичности является соотношение между величинами деформации макроскопического образца сетки и составляющих ее индивидуальных цепей. В большинстве существующих моделей предполагается, что цепи сетки и образец в целом деформируются пропорционально друг другу (деформируются аффинно). Такое предположение, однако, плохо согласуется с результатами измерений деформации цепей сетки при набухании [5]. В связи с этим возникла гипотеза о том, что полимерные сетки имеют складчатую структуру и их набухание приводит к уменьшению степени взаимопроникновения цепей, при котором цепи почти не деформируются [6, 7].

В последнее время определенные успехи в изучении структуры и термодинамических свойств

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33099).

E-mail: sd@chph.ras.ru (Дубровский Сергей Александрович).

полимерных сеток достигнуты с помощью компьютерного моделирования, которое позволяет детально исследовать топологию сетки и проследить за смещениями каждого ее звена при набухании и других деформациях [8–13]. Этим методом довольно подробно исследованы сетки, образующиеся при сшивании полимерных цепей по концам тетрафункциональным сивающим агентом. Для таких сеток обнаружено существенно неаффинное поведение индивидуальных цепей при набухании и одноосном растяжении [8, 9, 13], дана характеристика складчатой структуры сетки [13].

В настоящей работе методом компьютерного моделирования изучаются сетки, узлы которых представляют собой полимерные цепи и могут иметь функциональность значительно выше четырех. Этот особый класс полимерных сеток, получаемых радикальной полимеризацией бифункциональных макромономеров в присутствии растворителя, представляет некоторый практический интерес. В частности, гидрогели на основе макромономеров ПЭО привлекают внимание как биосовместимые среды [14, 15]. С другой стороны, являющийся открытым вопрос о том, как влияет высокая функциональность узлов на свойства полимерных сеток, важен с фундаментальной точки зрения.

Эксперименты показали [16, 17], что полученные при определенных условиях гели из макромономеров ПЭО проявляют необычное упругое поведение. Несмотря на довольно большую длину и гибкость цепей сетки, они становятся более жесткими при набухании. Этот эффект может быть следствием высокой функциональности узлов сетки. Как предполагается в работах [16, 17], при высокой функциональности узлов важную роль должны играть топологические взаимодействия междуузловых цепей, подобные тем, которые существуют в полимерных гребнях с высокой плотностью прививки боковых цепей. Такие взаимодействия могут приводить к растяжению цепей макромономера при полимеризации (а значит, и к негауссовой упругости), а также к неаффинной (более сильной, чем аффинной) деформации цепей при набухании. Проверка этих предположений также является целью нашего моделирования.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерное моделирование проводили методом Монте-Карло на трехмерной простой ку-

бической решетке, применяя модель цепи с флюктуирующей длиной связи [18] и принцип клеточного автомата [19]. Поскольку нас интересовали общие аспекты структуры и набухания сеток, рассматривался атермический случай, хотя модель позволяет, в принципе, учесть энергетические взаимодействия звеньев. Таким образом, принимались во внимание только объемные эффекты. Кроме этого, модель учитывала нефантомность цепей и сохранение топологии сетки.

Основные идеи подхода состоят в следующем. Полимерная цепь представляется последовательностью звеньев, каждое из которых занимает элементарную ячейку кубической решетки, т.е. восемь узлов решетки. Никакие два звена не могут занимать одну ячейку и иметь точки соприкосновения (условие исключенного объема), поэтому наименьшее разрешенное расстояние между центрами любых пар звеньев равно двум постоянным решетки. Требование отсутствия пересечений цепей (нефантомности) ограничивает сверху длину связи между двумя соседними звеньями одной цепи. Максимальная длина связи составляет $\sqrt{10}$; здесь и далее за единицу длины принимается постоянная решетки. Дополнительное ограничение состоит в запрете связи с длиной $\sqrt{8}$. На трехмерной решетке таким условиям удовлетворяют 108 связей, которые можно получить из шести базисных связей $(2, 0, 0)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, 1)$, $(2, 2, 1)$, $(3, 0, 0)$ и $(3, 1, 0)$, используя операции симметрии на решетке [20].

Ограничения, налагаемые на длину связи, обеспечивают как нефантомность цепей, так и сохранение топологической структуры сетки. В пределах этих ограничений каждое звено способно двигаться с единичной скоростью в направлении одной из шести соседних ячеек решетки. Хаотичные локальные движения звеньев приводят к реалистичной диффузионной динамике системы цепей на масштабах, превышающих постоянную решетки.

Движения в системе происходили по следующему алгоритму. Сначала случайным образом выбирали звено i , имеющее набор координат и скоростей $\{\mathbf{x}, \mathbf{v}\}_i$. С вероятностью² $\omega \approx 0.1$ направ-

² Такое значение ω является оптимальным с точки зрения эффективности прохождения фазового пространства, а при $\omega = 1$ реализуется стандартная схема Монте-Карло с флюктуирующей длиной связи [19].

ление его скорости изменяли на некоторое новое, что эквивалентно упругому столкновению звена с виртуальной частицей термостата. После этого осуществлялась попытка перемещения звена на одну постоянную решетку в соответствии с его скоростью.

Звено перемещали в новое положение при выполнении трех условий: если новые расстояния между любыми парами звеньев системы были не меньше двух постоянных решетки; если длина новых связей находилась в пределах наложенных ограничений; если звено не сталкивалось с границами решетки, имевшей конечный размер. В противном случае считалось, что произошло упругое столкновение, и звено оставалось в старом положении. При столкновении двух звеньев они обменивались своими скоростями. Если попытка перемещения звена приводила к множественным столкновениям, случайным образом выбирали одно из парных столкновений. При столкновении звена с границами решетки его скорость изменяла свой знак (происходило упругое отражение от твердой стенки).

После завершения попытки перемещения звена случайным образом выбирали новое звено, и описанная выше последовательность операций повторялась. Каждый шаг вычислительной схемы включал столько актов выбора нового звена, сколько звеньев в системе. Многократное повторение таких шагов, принимаемых далее за единицу времени, обеспечивало эволюцию системы.

Исходными объектами в компьютерных экспериментах были системы из $n_M = 5000$ линейных цепей. Как показано в работе [21], при таком количестве цепей влиянием (непериодических) граничных условий на получаемые данные можно пренебречь. Каждая цепь состояла из N_M звеньев. Цепи размещали на решетке с размерами $L_{lat} \times L_{lat} \times L_{lat}$. Величины N_M и L_{lat} , а также другие условия экспериментов приведены в табл. 1. Номинальная плотность звеньев в системе ρ определяется степенью заполнения решетки. Однако из-за ограничений, налагаемых на связи, эффективная объемная доля полимера примерно вдвое выше [22].

Раствор монодисперсных цепей в объеме решетки приготавливали путем поочередного выращивания цепей. В случайно выбранной свободной ячейке решетки размещали первое звено це-

Таблица 1. Условия моделирования полимеризации макромономеров

Опыт, №	N_M	ρ	$k_i \times 10^6$	p	L_{lat}
1	20	0.1	1	1	200
2	20	0.2	1	1	159
3	20	0.3	1	1	139
4	20	0.2	2	1	159
5	20	0.2	0.5	1	159
6	20	0.2	1	0.01	159
7	30	0.1	1	1	229
8	30	0.2	1	1	182
9	30	0.3	1	1	159
10	30	0.2	2	1	182
11	30	0.2	0.5	1	182
12	30	0.2	1	0.01	182

пи, и затем каждую из ($N_M - 1$) связей цепи случайным образом выбирали из 108 разрешенных вариантов, учитывая условия исключенного объема и конечный размер решетки. После размещения всех цепей из системы удаляли первую цепь и размещали ее заново. Такую процедуру проводили поочередно со всеми n_M цепями и повторяли 2 раза. В результате реализовались условия, при которых все цепи входили в систему при одной и той же концентрации. Это обеспечивало приведение системы в состояние, близкое к равновесному.

После размещения цепей система релаксировала в течение 2×10^5 шагов, что на один-два порядка больше раузовского времени релаксации цепи. При дальнейшем сложении за динамикой системы ее состояния регистрировали в течение 5×10^5 шагов через равные промежутки времени для последующей статистической обработки и расчета требуемых характеристик.

Следующий этап эксперимента состоял в приготовлении сетки из раствора цепей. Процесс синтеза сетки отличался от обычного сшивания цепей по концам. В систему не добавлялся никакой мультифункциональный сшивющий агент. Вместо этого концевые звенья цепей приобретали способность к полимеризации по радикальному механизму. Иначе говоря, моделировали процесс полимеризации бифункциональных макромономеров, приводящий к образованию сетки. Процесс включал реакции инициирования, роста и обрыва цепей. Чтобы отличить эти новые цепи

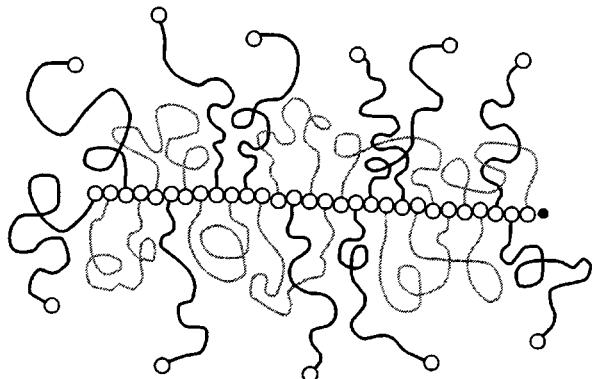


Рис. 1. Схематическое изображение радикала (вторичной цепи), растущего при полимеризации бифункционального макромономера. Кружки – полимеризуемые концевые звенья макромономера; звенья, не вошедшие в представленную вторичную цепь (отдельные кружки), принадлежат другим (непоказанным) вторичным цепям. Линии – цепи макромономера, состоящие из N_M звеньев; для упрощения внутренние звенья этих цепей явно не показаны. Темные линии – мостики, соединяющие разные узлы, серые линии – цепи, образовавшие циклы.

от исходных цепей (цепей макромономера), будем называть их вторичными; вторичные цепи играют роль узлов сетки (рис. 1).

Инициирование имело упрощенный механизм. “Молекулы” мономера (концевые звенья исходных цепей) превращались в радикалы со скоростью, пропорциональной концентрации мономера c_M . Соответственно время между двумя последовательными актами инициирования составляло $\Delta t = (k_i c_M V)^{-1}$, где V – объем решетки, k_i – константа инициирования (табл. 1). В каждом акте инициирования молекулу мономера, подвергающуюся превращению, выбирали случайным образом.

Рост вторичной цепи совершился при реакции радикалов с концами исходных цепей. В это время в системе происходили обычные, описанные выше, движения звеньев. Процесс роста цепи являлся результатом столкновений между звеньями, несущими “радикальную валентность”, и не-прореагировавшими концевыми звеньями исходных цепей. Такие столкновения с вероятностью p (табл. 1) приводили к реакции. Если акт роста цепи осуществлялся, то между сталкивающимися звеньями создавалась связь. Как и связи в исходных цепях, эта связь при каждой последующей попытке перемещения звеньев должна была входить в число разрешенных связей. Одновременно

с образованием связи радикальная валентность перемещалась на присоединившийся мономер, т.е. на конец растущей цепи. В результате радикал увеличивал свою степень полимеризации и сохранял способность к дальнейшему росту. Схематическое изображение растущего радикала представлено на рис. 1.

Обрыв цепи происходил при взаимодействии двух растущих радикалов. Столкновение пары звеньев, несущих радикальную валентность, с вероятностью p приводило к их рекомбинации. При этом между сталкивающимися звеньями создавалась связь, в результате чего в системе появлялась одна неактивная (вторичная) полимерная цепь с длиной, равной сумме длин прореагировавших радикалов.

Подчеркнем, что моделирование было проведено при одинаковой вероятности актов роста и обрыва цепи. Такое соотношение вероятностей этих реакций не отражает ситуацию, имеющую место в реальных процессах радикальной полимеризации обычных мономеров. Для макромономеров скорость реакции обрыва может, по-видимому, приближаться к скорости реакции роста. Так или иначе, моделирование реальной кинетики процесса не входило в задачи настоящей работы.

Процесс приготовления сетки продолжали до тех пор, пока концентрация мономера в реакционной системе c_M не становилась $< 1\%$ от ее исходной величины. После этого в течение 5×10^5 шагов проводили наблюдения за динамикой полученной сетки.

На следующем этапе эксперимента линейные размеры решетки L_{lat} увеличивали на 20% и образец сетки помещали в центр увеличенной решетки. В таких условиях сетка свободно набухала в течение 10^6 шагов. За это время достигалось сопоставление, близкое к равновесному, о чем свидетельствует отсутствие изменений степени набухания сетки при увеличении в 2 раза времени набухания в нескольких опытах. Отметим, что в последних опытах время набухания сетки превышало раузовское время релаксации ее цепей ($N_M = 20$) в ~ 1000 раз. В компьютерном эксперименте [13] такое соотношение этих времен также обеспечивало достижение равновесного набухания для сетки, цепи которой состояли в среднем из 20 звеньев.

На заключительном этапе моделирования в течение 5×10^5 шагов собирали информацию о состояниях набухшей сетки. Результаты моделирования воспроизводились при повторении опыта 2 в одинаковых условиях.

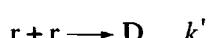
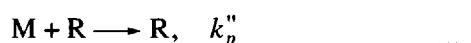
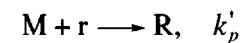
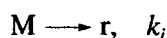
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика образования сетки

В проведенном компьютерном эксперименте, как указано в предыдущем разделе, сетка образуется из бифункциональных макромономеров по механизму радикальной полимеризации. Поскольку в данном случае в реакциях роста и обрыва цепи с самого начала полимеризации участвуют макромолекулы, можно ожидать, что в кинетике процесса существенную роль будут играть диффузионные факторы, вклад которых должен зависеть от соотношения между характерными временами диффузии и собственно реакции.

Первая из этих величин полностью определяется длиной N_M и концентрацией ρ цепей макромономера. Вторую можно варьировать, задавая различную вероятность реакций роста и обрыва цепи p . В ряде выполненных опытов $p = 1$. Это соответствует высоким константам скорости роста и обрыва цепи, т.е. "быстрой" полимеризации, при которой каждое столкновение реагирующих частиц приводит к реакции. В данном случае характерное время реакции меньше, чем время диффузии реагентов друг к другу, и процесс должен протекать в диффузионно-контролируемом режиме. В других опытах $p = 0.01$, т.е. характерное время реакции ($\sim 1/p$) значительно больше: необходимо в среднем 100 столкновений реагирующих частиц, чтобы между ними произошла реакция. В этих опытах ("медленная" полимеризация) диффузионные эффекты будут проявляться гораздо слабее.

В отсутствие диффузионных затруднений кинетика моделируемой полимеризации должна описываться системой кинетических уравнений, соответствующих элементарным стадиям процесса. Учитывая в простейшем виде возможную зависимость констант скорости роста и обрыва цепи от длины цепи, мы рассматривали следующую кинетическую схему:



где M – мономер (концевое звено исходной цепи), r и R – растущие радикалы со степенью полимеризации единица и больше единицы соответственно, D – неактивный димер, P – неактивная (вторичная) цепь. Считалось, что константы скорости роста и обрыва цепи уменьшаются при увеличении длины цепи: $k'_p > k''_p$, $k'_t > k''_t > k'''_t$. Это отвечает усилиению стерических ограничений и уменьшению подвижности системы вблизи активных центров. Кроме того, в соответствии с равной вероятностью актов роста и обрыва цепи в компьютерном эксперименте предполагалось, что константы скорости реакций равны в том случае, когда в них участвуют частицы одинакового размера: $k'_p = k'_t$ и $k''_p = k''_t$.

Схеме (1) отвечает следующая система дифференциальных уравнений для концентраций основных реагентов:

$$\begin{aligned} \dot{c}_M &= -(k_i + k'_p c_r + k''_p c_R) c_M \\ \dot{c}_r &= k_i c_M - k'_p c_M c_r - 2k'_p c_r^2 - k''_p c_r c_R \\ \dot{c}_R &= k'_p c_M c_r - k''_p c_r c_R - 2k''_p c_R^2 \\ \dot{c}_P &= k''_p c_r c_R + k'''_p c_R^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь c_X – концентрация частиц типа X . При заданных значениях констант скорости и начальном условии $c_M(0) = \text{const}$, $c_r(0) = c_R(0) = c_P(0) = 0$ решения системы (2) находили численным методом с помощью стандартных программ.

Как показано на рис. 2 и 3, для медленной полимеризации ($p = 0.01$) данные компьютерного эксперимента хорошо согласуются со схемой (1). Это относится и к кинетике расходования мономера (рис. 2), и к временным зависимостям концентраций первичных радикалов r , макрорадикалов R и неактивных цепей P (рис. 3). Указанное обстоятельство свидетельствует об однозначнос-

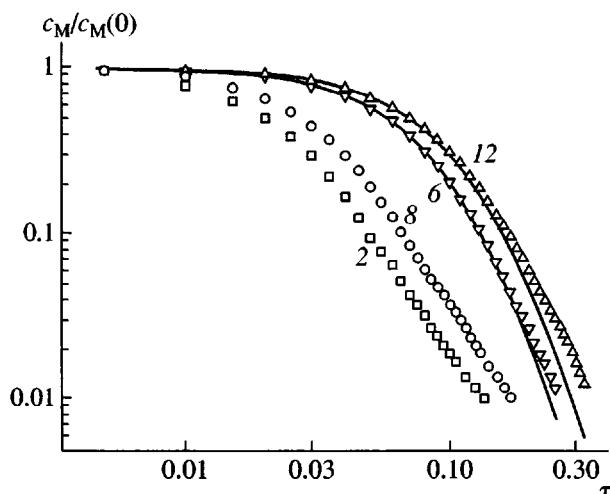


Рис. 2. Кривые расходования макромономера в ходе “быстрой” (2, 8) и “медленной” (6, 12) полимеризации. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1. Сплошные кривые – результат описания данных моделирования кинетической схемой (1). По оси абсцисс отложено безразмерное время $\tau \equiv k_i t$.

ти (корректности) описания эксперимента и не значительной роли диффузионных эффектов в медленной полимеризации.

Стоит отметить, что подгонку решения системы (2) к результатам эксперимента осуществляли с помощью всего лишь трех параметров (константа инициирования задавалась условиями моделирования и соблюдались условия $k'_p = k'_t$ и $k''_p = k''_t$). Важно также иметь в виду, что подгонку проводили только для одного из двух опытов по медленной полимеризации (табл. 1, опыт 6). При этом константы скорости, отвечающие наилучшему описанию этого эксперимента, обеспечивают вполне удовлетворительную подгонку и для другого опыта (рис. 2, кривая 12). Эти константы, нормированные на величину $k_i/c_M(0)$, имеют значения $k'_p = k'_t = 1300$, $k''_p = k''_t = 410$, $k'''_t = 20$. Следует еще упомянуть, что использованное число подгоночных параметров (три) является минимальным. При меньшем числе параметров (например, когда налагается ограничение $k'_p = k'_t = k''_p = k''_t$) не удается добиться совпадения решения системы (2) и данных моделирования для всей совокупности реагирующих частиц.

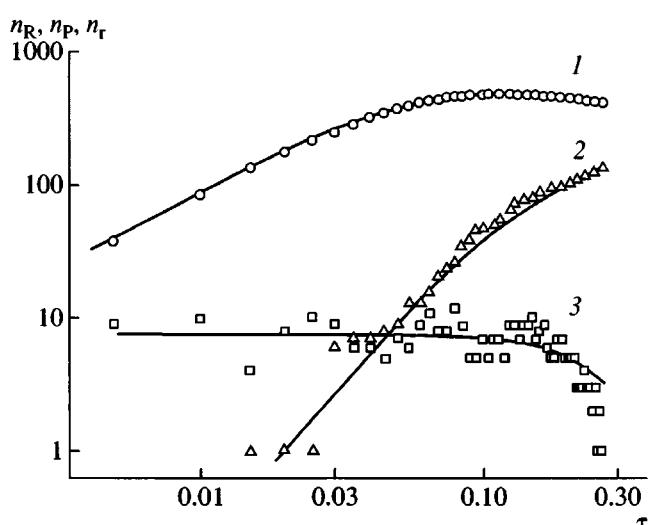


Рис. 3. Изменение количества макрорадикалов R (1), неактивных цепей P (2) и первичных радикалов t (3) в ходе “медленной” полимеризации макромономера (табл. 1, опыт 6). Сплошные кривые – результат описания данных моделирования кинетической схемой (1). Безразмерное время $\tau \equiv k_i t$.

Кинетику быстрой полимеризации ($p = 1$) невозможно описать в рамках схемы (1). Ни приведенный выше набор констант, ни какой-либо другой не дают удовлетворительного согласия между схемой (1) и экспериментом. Это соответствует ожиданиям и указывает на диффузионно-контролируемый режим быстрой полимеризации. Повидимому, для данного процесса предположение о равномерном распределении реагентов в системе, а значит, и закон действующих масс, лежащий в основе кинетических уравнений (2), перестает выполняться. В такой ситуации важную роль должны играть локальные флуктуации концентраций реагентов [23].

При медленной полимеризации ($p = 0.01$) кинетика расходования мономера после индукционного периода приблизительно следует экспонциальному закону. В случае быстрой полимеризации c_M снижается на больших временах значительно медленнее: пропорционально $t^{-\alpha}$, где α изменяется от 1.9 до 2.8 в зависимости от величины $c_M(0)$. Такое различие в скоростях расходования мономера подтверждает вывод о том, что процессы быстрой и медленной полимеризации протекают в разных кинетических режимах. Переход из диффузионно-контролируемого режима в режим, контролируемый элементарными реак-

циями, происходит при уменьшении вероятности реакций роста и обрыва цепи p от 1 до 0.01. Аналогичный переход (при изменении p от 1 до 0.001) наблюдался ранее [8] для процесса сшивания цепей по концам тетрафункциональным сивающим агентом.

Структура сетки

В процессе полимеризации концевые группы исходных цепей соединяются друг с другом, образуя вторичные цепи (рис. 1). При этом противоположные концы многих исходных цепей входят в разные вторичные цепи, что приводит к сшиванию системы. Вторичные цепи играют, таким образом, роль узлов сетки. Функциональность этих узлов, определяемая числом первичных цепей, соединяющих данный узел с другими узлами, обычно весьма высока. Вошедшие в сетку первичные цепи могут либо соединять разные узлы, т.е. служить мостиками, либо оканчиваться в одном и том же узле, т.е. образовывать циклы, либо иметь один свободный конец, т.е. являться висящими. Состав и структура полученных сеток, молекулярно-массовые характеристики ее основных элементов рассматриваются ниже.

Из рис. 4 видно, что количество полимера в зародыше сетки максимального размера (гель-фракция) увеличивается в ходе сшивания и приближается к единице. При этом изменяется состав сетки: доли мостиков и циклов монотонно возрастают, а содержание висящих цепей проходит через максимум и стремится к нулю. При максимальной конверсии мономера, равной 0.990–0.991, практически все исходные цепи становятся цепями сетки: золь-фракция в разных опытах находится в интервале 0.001–0.003. Доля висящих цепей в полученных сетках пренебрежимо мала (0.015–0.020). Таким образом, эти сетки являются довольно совершенными. Однако их нельзя назвать идеальными (в отношении структуры), поскольку они содержат значительное количество циклов. Так или иначе, основными структурными элементами анализируемых сеток являются мостики, циклы и узловые цепи.

Как видно из табл. 2, среднечисленная степень полимеризации узловых цепей $\langle N_j \rangle_n$ значительно выше единицы (от 14 до 59). Их коэффициент полидисперсности $\langle N_j \rangle_w / \langle N_j \rangle_n$ составляет ~1.5, т.е. близок к тому, что ожидается для идеальной ра-

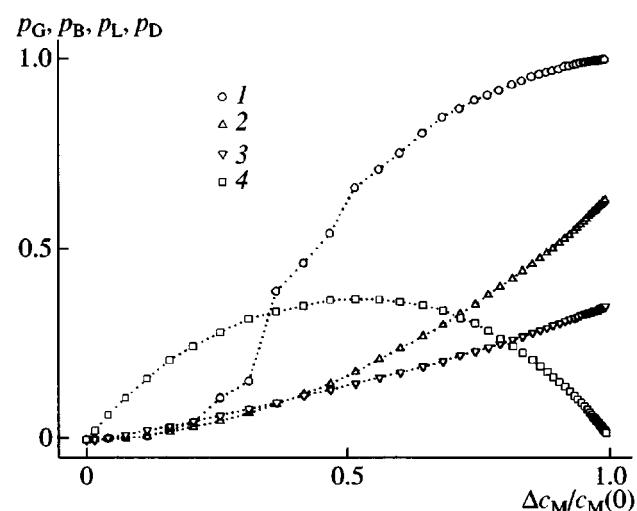


Рис. 4. Доля цепей макромономера, вошедших в сетку, – гель-фракция p_G (1), доля мостиковых цепей p_B (2), доля цепей, образовавших циклы, p_L (3) и доля висящих цепей p_D (4) в зависимости от глубины превращения по мономеру в опыте 6.

дикальной полимеризации при обрыве путем рекомбинации [24]. Длина узловых цепей закономерно изменяется при вариации условий полимеризации: увеличивается при росте начальной концентрации мономера $c_M(0)$, падает при повышении константы инициирования k_i , а также при уменьшении вероятности реакций роста и обрыва цепи p . Количество узлов в системе n , обратно пропорционально их степени полимеризации вследствие постоянства числа исходных цепей (а значит, и их концов) в экспериментах.

Если бы в сетке не было циклов, величина $\langle N_j \rangle_n$ характеризовала бы среднюю функциональность узлов f – число мостиков, выходящих из узла. Из-за наличия циклов $f < \langle N_j \rangle_n$. Тем не менее значение f (от 10 до 32) существенно выше функциональности узлов в обычных сетках ($f \approx 4$).

Из табл. 2 также следует, что число исходных цепей, вошедших в состав циклов, n_L сравнимо с количеством цепей, ставших мостиками, n_B . Число циклов уменьшается при увеличении длины цепи и концентрации макромономера, а также при переходе от быстрой полимеризации к медленной. Доля циклов p_L в разных образцах сетки изменяется от 0.3 до 0.6 (доля мостиков p_B равна примерно $1 - p_L$).

Таблица 2. Состав сетки и молекулярно-массовые характеристики ее элементов

Опыт, №	n_J	$\langle N_J \rangle_n$	$\langle N_J \rangle_w / \langle N_J \rangle_n$	n_B	n_L	$\langle N_L \rangle_n$	$\langle N_L \rangle_w / \langle N_L \rangle_n$
1	315	31	1.4	1987	2916	24	1.06
2	221	45	1.4	2602	2295	26	1.11
3	185	53	1.6	2973	1930	28	1.24
4	285	35	1.4	2827	2068	26	1.09
5	168	59	1.5	2507	2403	28	1.26
6	551	18	1.3	3146	1752	23	1.03
7	458	22	1.3	2565	2337	34	1.02
8	294	34	1.4	2984	1912	36	1.04
9	264	37	1.5	3109	1788	38	1.08
10	387	26	1.3	3130	1758	35	1.03
11	229	43	1.5	2796	2100	37	1.07
12	687	14	1.3	3444	1427	33	1.01

Интересно, что в исследованных ранее сетках с тетрафункциональными узлами содержание циклов гораздо ниже. Так, в сетках, полученных сшиванием по концам расплава цепей из 20 звеньев, доля циклов составляет 0.05 [25], а экстраполяция данных табл. 2 к соответствующей концентрации приводит к $p_L \approx 0.2$. Такое различие представляется вполне естественным. По-видимому, оно прямо связано с различием в функционально-

сти узлов. Ясно, что при формировании сетки из макромономера, когда образуются узлы с высокой функциональностью, у висящих цепей имеется больше возможностей для замыкания цикла, т.е. для реализации подходящей конформации и встраивания своего второго конца в тот же узел, в который входит их первый конец.

Наличие спектра возможностей для образования циклов проявляется и в полидисперсности циклов. Как видно из табл. 2, их среднечисленная степень полимеризации $\langle N_L \rangle_n$ несколько выше числа звеньев в исходной цепи N_M , а коэффициент полидисперсности находится в интервале 1.04–1.24. Это означает, что каждый цикл состоит из одной исходной цепи и некоторого фрагмента узловой (вторичной) цепи. Данный фрагмент может включать от одного звена до всей узловой цепи. Его средняя длина $(\langle N_L \rangle_n - N_M)$, однако, меньше длины исходной цепи.

Соотношение между циклами и мостиками в пределах одной узловой цепи отличается от их среднего соотношения во всей сетке и зависит от длины узловой цепи N_J . На рис. 5 показаны средние доли циклов δ_L и мостиков δ_B , связанных с узловыми цепями определенной длины. Видно, что среднее количество циклов, приходящееся на одно звено узловой цепи, весьма мало для коротких узлов и растет при увеличении N_J , выходя на плато (кривая 1). При этом величина δ_B (которую можно рассматривать как плотность “прививки” мостиков) падает в приблизительном соответствии с условием материального баланса $\delta_B + 2\delta_L = 1$.

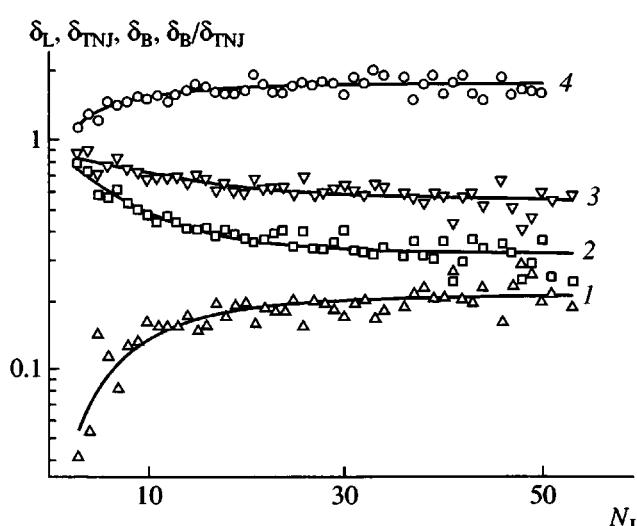


Рис. 5. Количество циклов δ_L (1), топологически соседних узлов δ_{TNJ} (2) и мостиков δ_B (3), приходящиеся на одно звено узловой цепи, а также среднее число мостиков между двумя топологически соседними узловыми цепями δ_B/δ_{TNJ} (4) как функции степени полимеризации узловой цепи N_J . Данные опыта 6, усредненные для узлов фиксированной длины N_J .

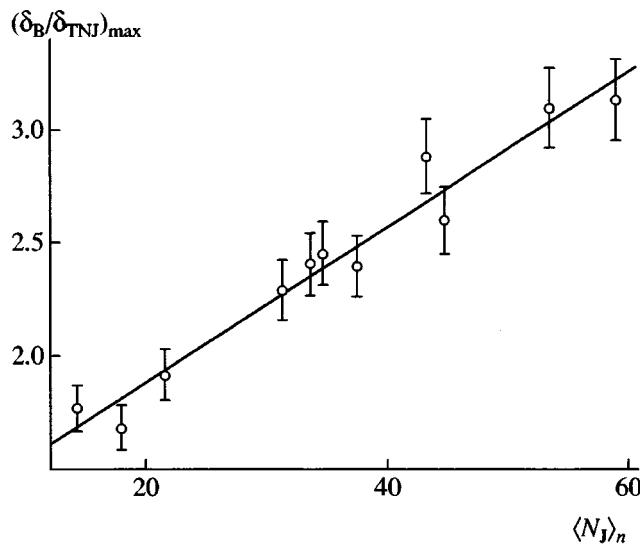


Рис. 6. Максимальное число параллельных мостиков между двумя соседними узлами в зависимости от средней степени полимеризации узловых цепей сетки.

(кривая 3). Характерное для длинных узлов соотношение между циклами и мостиками устанавливается при N_J в интервале 20–50. Такое поведение согласуется с отмеченным выше различием в среднем содержании циклов в сетках с низкой и высокой функциональностью узлов.

При увеличении длины узловой цепи изменяется и среднее количество топологически соседних узлов в расчете на одно звено узловой цепи δ_{TNJ} (рис. 5, кривая 2). Для коротких узлов оно почти совпадает со средним числом мостиков, выходящих из узла, но затем падает быстрее, чем δ_B . Это означает, что среднее число мостиков между двумя топологически соседними узловыми цепями, определяемое отношением δ_B/δ_{TNJ} , увеличивается (рис. 5, кривая 4). Иначе говоря, длинные узлы соединяются более чем одним мостиком, причем число “параллельных” мостиков возрастает с N_J . Максимальное число параллельных мостиков (соответствующее большим N_J) выше для сеток, в которых выше средняя длина узловых цепей $\langle N_J \rangle_n$ (рис. 6).

Конформация цепей сетки

Соотношение между конформационными свойствами цепей сетки и исходных цепей представляет интерес с точки зрения теории упругости сеток. Обычно считается, что сшивание не из-

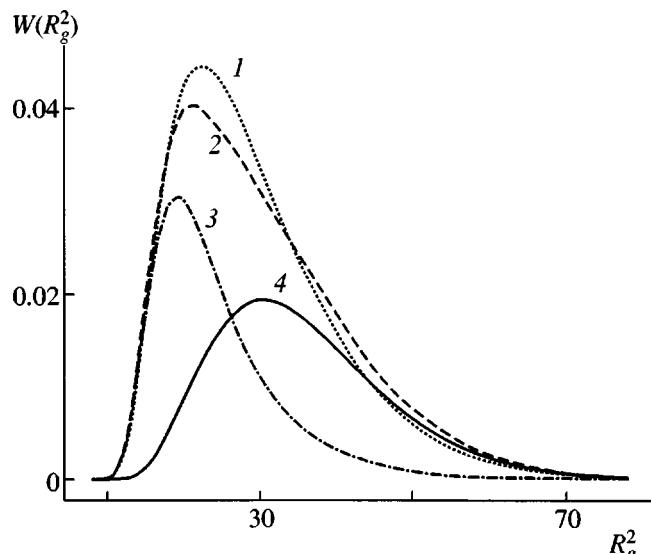


Рис. 7. Типичные функции распределения по квадрату радиуса инерции для свободных цепей макромономера (1), всех первичных цепей, вошедших в состав сетки (2), цепей, образовавших циклы (3), и цепей, ставших мостиками (4). $W(R_g^2)$ – доля цепей, соответствующая интервалу размеров от R_g^2 до $R_g^2 + 1$. Сетка находится в состоянии приготовления.

меняет размер цепей. Для сшивания цепей по концам тетрафункциональным мономером это предположение подтверждено с помощью компьютерного моделирования [13]. При сшивании цепей путем полимеризации их концевых групп ситуация может быть иной [16, 17]. Как упоминалось во Введении, топологические ограничения, возникающие вблизи узлов с высокой функциональностью, могут приводить к растяжению цепей макромономера при полимеризации. Выполненное моделирование позволяет прямо сравнить размеры цепей до и после сшивания и проанализировать этот вопрос.

На рис. 7 сопоставлены функции распределения по размерам для цепей бифункционального макромономера в исходном и сшитом состояниях. Как видно, распределения для исходных цепей (кривая 1) и всех цепей, вошедших в состав сетки (кривая 2), не имеют значительных различий. Следовательно, полимеризация макромономера мало изменяет суммарное распределение его цепей по размерам. В этом отношении она ничем не отличается от изученного ранее [13] сшивания цепей тетрафункциональным мономером.

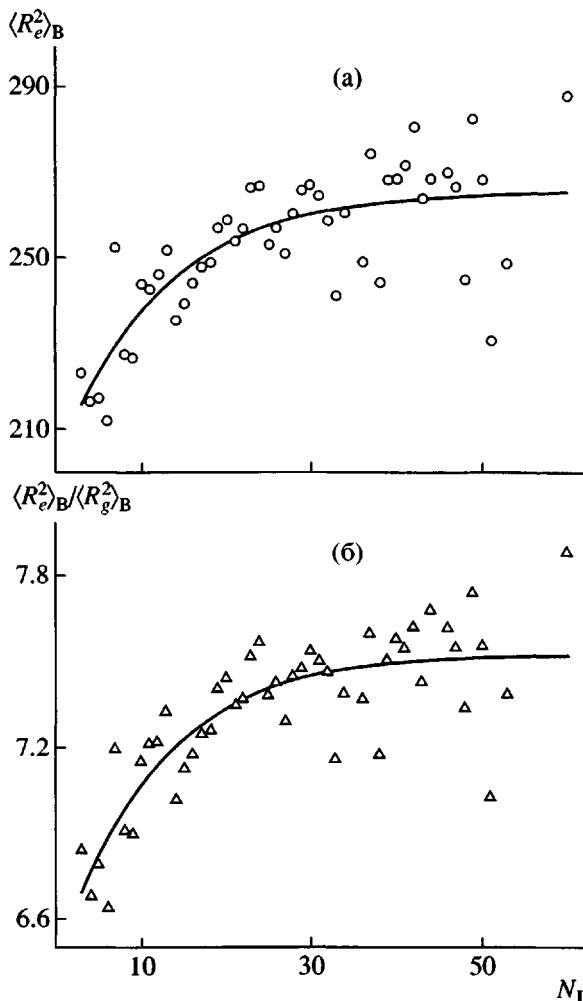


Рис. 8. Средний квадрат расстояния между концами мостиковых цепей (а) и его отношение к среднему квадрату радиуса инерции (б) как функции степени полимеризации узловой цепи N_j . Данные опыта 6, усредненные по мостикам, выходящим из узла фиксированной длины N_j . Сетка находится в состоянии приготовления. Кривые – аппроксимации исходных данных моделирования функцией $y = y_0 + a(1 - e^{-bx})$.

Различия между данными процессами тем не менее существуют. Они выявляются, если вместо суммарного распределения цепей сетки рассмотреть его составляющие, соответствующие циклам и мостикам. Из рис. 7 видно, что составляющая, относящаяся к циклам (кривая 3), гораздо уже распределений для исходных цепей и всех цепей сетки и смешена по сравнению с ними в сторону меньших размеров. Распределение, соответствующее мостикам (кривая 4), напротив, смешено в сторону больших размеров. Отсюда следует, что цепи, включенные в циклы, сжаты, а цепи,

ставшие мостиками, растянуты по сравнению со своим исходным состоянием. Это в свою очередь предполагает, что полимеризация макромономера существенно изменяет конформацию сшиваемых цепей в отличие от процесса сшивания с участием тетрафункционального мономера.

Цепи, вошедшие в циклы, не должны оказывать значительного влияния на упругость сетки (по крайней мере, если считать их фантомными). В связи с этим при дальнейшем анализе конформационных свойств сетки мы ограничимся рассмотрением мостиков и узловых цепей.

Растяжение цепей, обусловленное их превращением в мостики, характеризовали величиной $\lambda^{prep} = (\langle R_e^2 \rangle_B / \langle R_e^2 \rangle_l)^{1/2}$, где $\langle R_e^2 \rangle_l$ и $\langle R_e^2 \rangle_B$ – средние квадраты расстояний между концами исходных цепей и мостиков соответственно. Значения λ^{prep} для разных опытов находятся в диапазоне 1.2–1.3, причем они возрастают при уменьшении концентрации макромономера и увеличении его длины. Эти величины свидетельствуют об ощутимом растяжении цепей и представляют интерес для обсуждения негауссовой упругости, которое мы проведем в следующем разделе.

Конформационное состояние (анизотропию) линейной макромолекулы можно описать с помощью отношения $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$, где $\langle R_g^2 \rangle$ – средний квадрат радиуса инерции. Для цепей макромономера в исходном состоянии (полуразбавленный раствор) это отношение равно 6.0 ± 0.1 , что соответствует конформации гауссова клубка. Для мостиков величина $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ заметно выше (от 7.2 до 8.2). Это подтверждает вывод о вытянутом состоянии мостиков, а следовательно, и заключение о растяжении цепей макромономера при сшивании.

Согласно развиваемой нами концепции [16, 17], топологические ограничения, существующие вблизи узла сетки, а значит, и растяжение мостиков, должны усиливаться при увеличении функциональности узла. Для проверки этой идеи мы усреднили размеры мостиков не по всей сетке, а отдельно по выборкам, отвечающим узлам определенного размера. Полученные результаты показаны на рис. 8. Отсюда видно что, длина узла N_j действительно влияет на размер и степень анизотропии мостиков. В соответствии с ожиданиями,

обе величины имеют минимальное значение при наименьшем размере узла и увеличиваются с N_j , выходя на плато.

Зависимости $\langle R_e^2 \rangle_B$ от N_j для всех изученных сеток описываются функцией вида $y = y_0 + a(1 - e^{-bx})$, где y_0 , a и b – свободные параметры. Значения параметра b , отвечающие наилучшему описанию, показывают, что характерная для длинных узлов вытянутая конформация мостиков устанавливается при $N_j \approx N_m$.

Минимальные значения $\langle R_e^2 \rangle_B$, определяемые параметром y_0 , являются более высокими, чем величины $\langle R_e^2 \rangle_B$ для исходных цепей. Это различие, на первый взгляд, противоречит ожиданиям. Однако следует иметь в виду, что данные на рис. 8 характеризуют мостики, у которых один конец входит в узел фиксированной длины N_j , а другой – в некоторый усредненный узел (с длиной порядка $\langle N_j \rangle_n$). Поскольку растяжение мостика обусловлено возмущениями, действующими со стороны двух узлов, и один из узлов (усредненный) всегда достаточно велик и вносит возмущение, минимальное значение $\langle R_e^2 \rangle_B$ на рис. 8 (соответствующее $N_j = 3$) должно быть выше, чем у свободных исходных цепей. По этой же причине минимальная степень анизотропии $\langle R_e^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ на рисунке выше шести. Таким образом, результаты, представленные на рис. 8, подтверждают идею о том, что влияние сшивания на конформацию сшиваемых цепей усиливается при увеличении функциональности образующихся узлов.

Что же касается конформации узловых цепей, то о ней можно судить по зависимости размера цепи от ее степени полимеризации. Как видно из рис. 9, в логарифмических координатах типичная зависимость $\langle R_e^2 \rangle_j$ от N_j описывается гладкой выпуклой кривой. Наклон кривой уменьшается от 1.80 ± 0.08 при $N_j \leq 10$ до 1.24 ± 0.16 при $30 \leq N_j \leq 100$. Это означает, что короткая цепь почти не изгибается, а длинная цепь запутывается в клубок.

Показатель степени в скейлинговой зависимости $\langle R_e^2 \rangle_j \sim N_j^{2v}$ для длинных цепей ($v = 0.62 \pm 0.08$) близок критическому показателю размера полимерного клубка $v = 3/5$ [26]. Следовательно, дли-

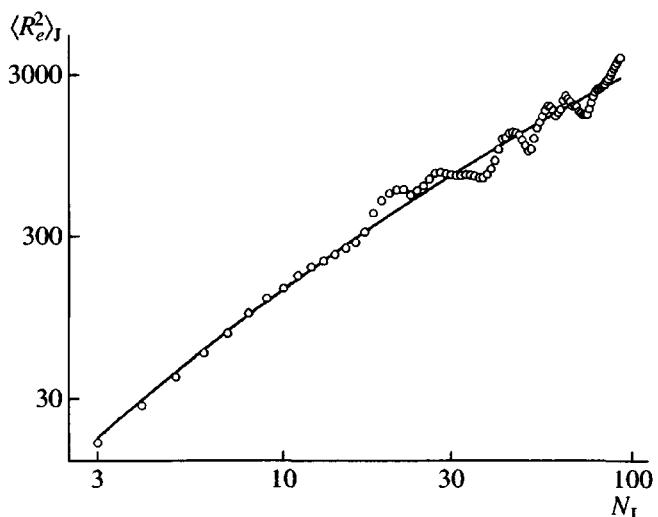


Рис. 9. Средний квадрат расстояния между концами узловой цепи в зависимости от ее степени полимеризации. Данные опыта 2 для сетки в состоянии приготовления. Сплошная кривая – парабола, проведенная по методу наименьших квадратов.

ная узловая цепь ведет себя как изолированная линейная макромолекула в хорошем растворителе. Отметим, что для исходных цепей макромономера в изученном интервале концентраций значение v ниже $3/5$ и уменьшается от 0.57 до 0.53 с ростом ρ . Таким образом, по сравнению с этими цепями узлы несколько вытянуты.

Величину v , найденную для узловых цепей, можно сопоставить также с критическим показателем для размера остова гребнеобразной макромолекулы, который равен $3/5$ независимо от качества растворителя [27]. Такое сравнение представляется логичным вследствие сходства строения гребнеобразной молекулы и фрагмента сетки вблизи узла (рис. 1). Это сходство наводит на мысль о близости конформационных свойств данных структур. Поскольку рассматриваемые показатели близки, по-видимому, можно говорить о том, что узловые цепи ведут себя как остовы гребнеобразных молекул. Следует, однако, иметь в виду, что скейлинговый показатель $v = 3/5$ выведен в работе [27] для гребней, длина которых значительно превышает их толщину, а в нашем случае средняя длина узла намного выше длины “привитых” цепей макромономера.

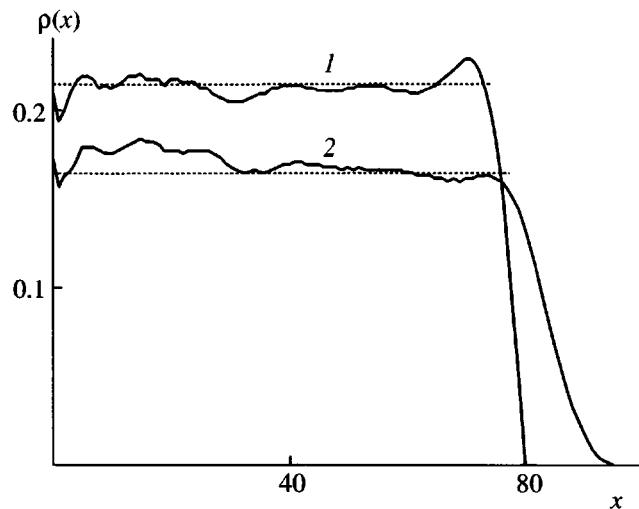


Рис. 10. Распределение плотности полимерных звеньев в решетке $\rho(x)$ для исходной (1) и набухшей (2) сетки (табл. 1, опыт 2). Пунктирные прямые соответствуют средней плотности звеньев ρ^* , определенной в тексте.

Набухание сетки на разных масштабах

Моделирование набухания сетки в атермическом растворителе – наиболее простой способ реализации однородной деформации сетки. Для проведения такого моделирования образец сетки помещается в центр решетки, размер которой больше размера образца. При этом пустые ячейки решетки, соответствующие растворителю, диффундируют внутрь образца, а звенья сетки движутся в противоположном направлении. Сопоставление макроскопической деформации сетки и деформации ее цепей при набухании представляет значительный интерес в связи с проверкой одного из основных предположений теории упругости сеток.

Растяжение мостиков и узловых цепей при набухании характеризовали параметром $\lambda \equiv (\langle R_e^2 \rangle / \langle R_e^2 \rangle_0)^{1/2}$, где $\langle R_e^2 \rangle_0$ и $\langle R_e^2 \rangle$ – средние квадраты расстояния между концами цепей до и после набухания. Макроскопический (линейный) коэффициент набухания сетки Λ находили из распределения плотности полимерных звеньев в решетке $\rho(x)$. Величина $\rho(x)$ представляет собой плотность звеньев в слое единичной толщины на поверхности куба с ребром $2x$ и центром, совпадающим с центром решетки. Типичный профиль плотности в решетке показан на рис. 10. Как

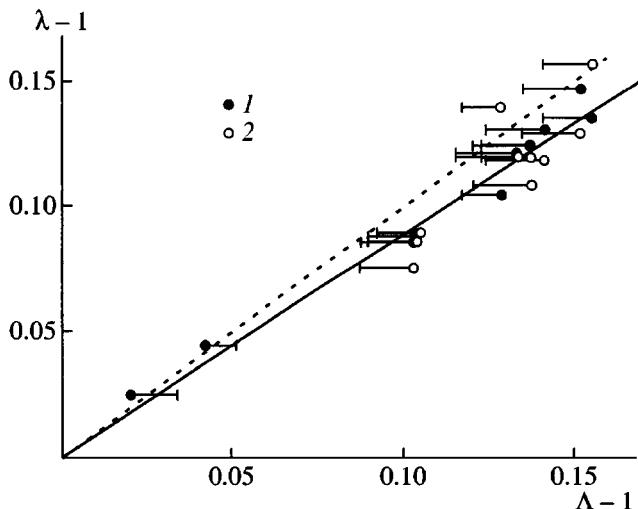


Рис. 11. Корреляция между микроскопическим λ и макроскопическим Λ коэффициентами набухания сетки: 1 – мостики, 2 – длинные узловые цепи. Сплошная прямая – линейная аппроксимация данных. Пунктирная линия отражает условие аффинности $\lambda = \Lambda$.

видно, $\rho(x)$ не является ступенчатой функцией, а плавно спадает на границе образца, особенно в случае набухшей сетки. Это затрудняет определение макроскопического коэффициента набухания.

При расчете Λ использовали два подхода. В одном из них находили координату решетки $x = x_{1/2}$, при которой локальная плотность $\rho(x)$ составляет 50% от $\rho_{av}(x)$ – средней плотности звеньев в кубе с ребром $2x$ и центром в центре решетки. Величину Λ вычисляли как отношение значений $x_{1/2}$, соответствующих набухшему и исходному гелю. В другом случае определяли координату решетки $x = x^*$, при которой начинается резкий спад $\rho(x)$ и рассчитывали отвечающую этой координате среднюю плотность $\rho^* = \rho_{av}(x^*)$. Макроскопический коэффициент набухания вычисляли по формуле $\Lambda = (\rho_0^* / \rho^*)^{1/3}$, где ρ_0^* и ρ^* – средняя плотность звеньев в исходной и набухшей сетке. Описанные подходы дают близкие результаты.

Коэффициенты набухания мостиков и всего образца сетки сопоставлены на рис. 11. Здесь же показана корреляция (пунктирная линия), соответствующая аффинному набуханию. Как видно, мостики деформируются при набухании почти в той же степени, что и сетка в целом. Для большинства опытов в пределах погрешности опреде-

ления Λ коэффициент набухания мостиков удовлетворяет условию аффинности $\lambda = \Lambda$. Это наблюдение согласуется с классическими теориями упругости сеток [1, 2]. Вместе с тем, оно существенно отличается от результатов моделирования, полученных ранее [8, 13] для сеток с узлами низкой функциональности.

Из рис. 12 видно, что коэффициент набухания узловых цепей зависит от их длины. Как и следует ожидать, для самых коротких цепей он близок к единице. Такие узловые цепи ведут себя как обычные "точечные" узлы. Они не деформируются, а значит, и не вносят вклад в упругость сетки. При увеличении длины узловой цепи ее коэффициент набухания в среднем возрастает, выходя на плато при $N_j \approx 1.5N_m$. Соответствующая плата величина λ близка к макроскопическому коэффициенту набухания сетки Λ (рис. 11). Это означает, что длинные узловые цепи деформируются при набухании почти пропорционально деформации сетки в целом.

Результаты, приведенные на рис. 11 и 12, показывают, что не очень короткие узловые цепи растягиваются при набухании, а следовательно, вносят вклад в упругость сетки. Такие цепи, однако, составляют небольшую часть эластически активных цепей, и упругость сетки должна определяться мостиками.

Поскольку мостики еще до начала набухания находятся в вытянутом состоянии, на их упругость могут влиять отклонения от гауссовой статистики. Чтобы оценить этот эффект, мы определили степень растяжения мостиков γ , т.е. отношение расстояния между концами мостика к его контурной длине. Оказалось, что в набухшем состоянии мостики с числом звеньев 20 и 30 имеют степень растяжения около 0.35 и 0.30 соответственно. Эти величины заметно выше, чем значения γ для исходных цепей макромономера (0.26 и 0.21). Вместе с тем, как показывают расчеты, учитывающие конечную растяжимость цепей [16], при таких величинах γ мостики все еще должны иметь упругость, близкую к гауссовой. В частности, при максимальном значении γ (равном 0.35) показатель степени в зависимости модуля упругости от степени набухания m становится равным -0.22. Это выше классического предска-

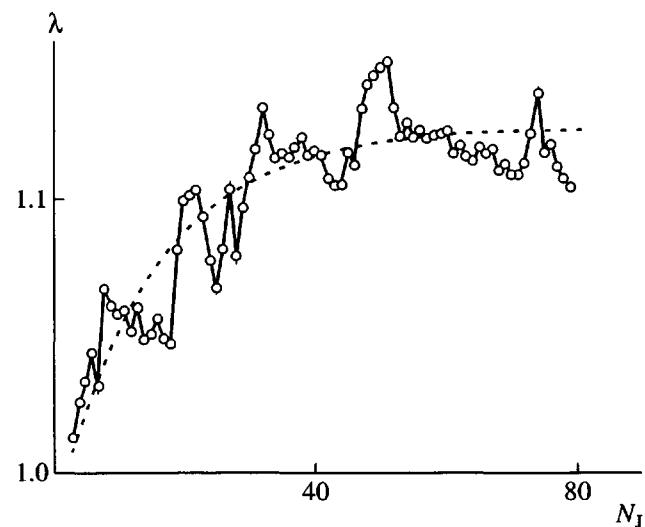


Рис. 12. Коэффициент набухания узловых цепей как функция степени полимеризации этих цепей. Сглаженная зависимость для опыта 9. Пунктирная кривая – аппроксимация исходных данных функцией $y = y_0 + a(1 - e^{-bx})$.

зания $m = -1/3$ [1, 2], но не может объяснить наблюдавшиеся для гелей из макромономеров значения $m \geq 0$ [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При моделировании полимеризации бифункциональных макромономеров получены сетки, отличающиеся высокой функциональностью узлов (средняя функциональность от 10 до 32). Роль узлов в этих сетках играют цепи, образующиеся в процессе полимеризации из концевых звеньев макромономера. Средняя длина таких вторичных цепей (14–59 звеньев) сравнима с длиной исходных цепей (20 или 30 звеньев) или даже превышает ее. Приготовленные сетки являются довольно совершенными. Вместе с тем они содержат значительное количество циклов. Доля исходных цепей, вошедших в состав циклов (от 0.3 до 0.6), в этих сетках значительно выше, чем в исследованных ранее модельных сетках, получаемых сшиванием цепей по концам тетрафункциональным мономером. В работе показано, что повышенное содержание циклов является характерной особенностью сеток с высокой функциональностью узлов.

Установлено, что цепи макромономера заметно вытягиваются при встраивании их концов в узлы с высокой функциональностью. Это подтверждает высказанное нами ранее предположе-

ние о том, что цепи, выходящие из таких узлов, ведут себя подобно боковым цепям гребнеобразных молекул, т.е. растягиваются. В то же время наши оценки показывают, что при наблюдаемых степенях растяжения цепи макромономера все еще имеют статистику, близкую к гауссовой. Отсюда следует, что конечная растяжимость цепей вносит незначительный вклад в упругость сетки.

Мы обнаружили, что сетки с узлами высокой функциональности деформируются при набухании иначе, чем обычные сетки. Их деформация является аффинной на масштабах порядка размежа межузловых цепей, тогда как в тетрафункциональных сетках индивидуальные цепи деформируются гораздо слабее, чем сетка в целом [8, 13]. По-видимому, сетки с узлами высокой функциональности не являются складчатыми структурами. Соответственно их набухание связано с растяжением межузловых цепей, а не с уменьшением их степени взаимопроникновения.

Результаты нашего моделирования свидетельствуют о том, что для сеток из бифункциональных макромономеров выполняются основные допущения классической теории упругости [1, 2] – предположения о гауссовой статистике и аффинности деформации межузловых цепей. Поэтому описанное в работах [16, 17] аномальное упругое поведение реальных сеток из макромономеров нельзя объяснить негауссовыми эффектами или неаффинностью деформации. Чем же тогда оно может быть обусловлено? Объяснение, как нам кажется, следует искать в высокой концентрации циклов в рассматриваемых сетках. Хотя в модели фантомных цепей циклы не оказывают значительного влияния на упругость сетки, они в действительности могут образовывать зацепления, которые будут вносить вклад в упругость. Роль циклов в упругости сеток на основе макромономеров требует, таким образом, специального анализа.

Авторы благодарят К.С. Казанского за ценные обсуждения работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.

2. James H.M., Guth E. // J. Polym. Sci. 1949. V. 4. № 2. P. 153.
3. Gottlieb M., Gaylord R.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2024.
4. Rubinstein M., Panyukov S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 8036.
5. Bastide J., Picot C., Candau S. // J. Macromol. Sci., Phys. 1981. V. 19. № 1. P. 13.
6. Daoud M., Bouchaud E., Jannink G. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1955.
7. Bastide J., Leibler L., Prost J. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1821.
8. Trautenberg H.L., Sommer J.-U., Göritz D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. № 16. P. 2649.
9. Hözl T., Trautenberg H.L., Göritz D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 12. P. 2293.
10. Escobedo F.A., de Pablo J.J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 2. P. 793.
11. Chen Z., Cohen C., Escobedo F.A. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 8. P. 3296.
12. Gilra N., Panagiotopoulos A.Z., Cohen C. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 17. P. 6090.
13. Sommer J.-U., Lay S. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 26. P. 9832.
14. Kazanskii K.S. // Macromol. Symp. 2001. № 174. P. 373.
15. Lutz P. J. // Macromol. Symp. 2001. № 164. P. 277.
16. Дубровский С.А., Ракова Г.В., Лагутина М.А., Антощенко Н.В., Васильев В.В., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 527.
17. Dubrovskii S.A., Lagutina M.A., Vasiljev V.V. // Macromol. Symp. 2003. № 200. P. 147.
18. Carmesin I., Kremer K. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2819.
19. Khalatur P.G., Shirvanyanz D.G., Starovoitova N.Yu., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 3. P. 141.
20. Meirovitch H., Livne S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 7. P. 4507.
21. Leung Y.-K., Eichinger B. E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 8. P. 3877.
22. Paul W., Binder K., Kremer K., Heermann D. W. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 23. P. 6332.
23. Kang K., Redner S. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. № 1. P. 435.

24. Берлин А.Л., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
25. Trautenberg H.L., Sommer J.-U., Göritz D. // Macromol. Symp. 1994. № 81. P. 152.
26. Де Женн П. Концепция скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
27. Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Ходлов А.Р., Юрлова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.

Computer Simulation of Structure and Swelling for Networks Obtained by Polymerization of Bifunctional Macromonomers

V. V. Vasil'ev and S. A. Dubrovskii

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—A Monte-Carlo simulation within the three-dimensional bond-fluctuation lattice model is performed for the process of network formation from monodisperse bifunctional macromonomers. The structure and swelling of such networks are studied. The “free radical polymerization” of the macromonomer is diffusion-limited if each collision of reaction centers leads to a reaction; as the probabilities of the propagation and termination acts decrease to 10^{-2} , it becomes controlled by elementary reactions. Junctions of the resultant networks, represented by chains formed from terminal groups of the macromonomer, have a high functionality. In addition, these networks have a much higher content of loops than networks formed under similar conditions via end-linking of chains by a tetrafunctional monomer. Chains connecting the network junctions are stretched in comparison with their original state in solution, whereas, on the contrary, chains included in loops are compacted. The overall size distribution of the macromonomer chains does not notably change in the process of polymerization. During network swelling, the size of interjunction chains affinely increases with the size of the network sample as a whole. Hence, the swelling of the network is determined by the stretching of its chains rather than by the unfolding of its structure.