

УДК 541.64:539.3

ДАВЛЕНИЕ НАБУХАНИЯ И УПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМАКРОМОНОМЕРНЫХ СЕТОК С РАЗЛИЧНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬЮ УЗЛОВ

© 2006 г. С. А. Дубровский, В. В. Васильев

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

Поступила в редакцию 28.02.2006 г.
Принята в печать 10.04.2006 г.

Методом компьютерного моделирования исследованы сетки с разной функциональностью узлов, полученные полимеризацией макромономера (состоящего из 20 звеньев) при одинаковых концентрациях. Функциональность, определяемую длиной цепей, образующихся из концевых звеньев макромономера, варьировали в широких пределах, изменения кинетические параметры полимеризации. По числу соударений звеньев со “стенками” решетки на разных стадиях набухания определены давление набухания сетки и осмотическое давление раствора ее фрагментов, получающихся при разрезании пополам межузловых цепей. Из этих данных найдены осмотическая и упругая составляющие давления набухания: первая – как давление раствора, вторая – как разность давлений сетки и раствора. Осмотическая составляющая является степенной функцией концентрации полимера, показатель которой повышается от 2.7 до 3.9 при увеличении функциональности от 4.8 до 55 в соответствии с изменением топологии сетки. Упругое давление по-разному зависит от степени набухания Q при низкой и высокой функциональности узлов. В первом случае его абсолютная величина уменьшается с ростом Q в соответствии с теорией упругости фантомных сеток ($\sim Q^{-1/3}$), тогда как во втором – увеличивается. Это согласуется с обнаруженным нами ранее влиянием функциональности на упругое поведение реальных полимакромономерных сеток и подтверждает, что различия в характере изменения модуля таких сеток при набухании связаны с различиями в функциональности их узлов. Обсуждаются возможные механизмы влияния мультифункциональных узлов на упругость полимерных сеток.

ВВЕДЕНИЕ

Сетки, получаемые из макромономеров, представляют значительный практический интерес. В большой степени он связан с гидрогелями на основе макромономеров ПЭО, которые интенсивно исследуются как среда для иммобилизации разных биологических объектов [1, 2] и биосовместимые материалы для различных медицинских применений [3]. Полимакромономерные сетки привлекают внимание и с фундаментальной точки зрения, в частности, в связи с их необычными упругими свойствами [4–6].

Измерения модуля сдвига показали, что гели, образующиеся при определенных условиях из макромономеров с довольно высокой ММ (2000–4000), становятся более жесткими при набухании.

Это неожиданно, поскольку увеличение модуля происходит при весьма низких степенях набухания, когда составляющие сетку геля гибкие и длинные цепи макромономера должны быть еще далеки от предельного растяжения.

Природа такого поведения в настоящее время не вполне понятна, хотя уже ясно, что оно связано с особой топологической структурой полимакромономерных сеток, для которых характерно наличие мультифункциональных узлов. На это указывает, в частности, переход к нормальной (убывающей) зависимости модуля упругости от степени набухания при достаточно сильном снижении функциональности узлов в гидрогелях, полученных фотополимеризацией макромономеров ПЭО [6].

Так как топология (и, в частности, функциональность узлов) полимерной сетки не поддается

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

прямому экспериментальному анализу, о ее влиянии на свойства материала можно судить лишь косвенными методами, привлекая молекулярные модели. Последние, однако, сами требуют экспериментальной проверки, и это сильно затрудняет понимание молекулярных механизмов высокоэластичности. В такой ситуации удобным выходом может оказаться применение компьютерного моделирования, которое позволяет не только получить необходимую информацию о топологии сетки, но и легко связать макроскопическое деформационное поведение с конформационными свойствами полимерных цепей [7–14].

С помощью компьютерного моделирования довольно подробно исследованы сетки с тетрафункциональными узлами, образующиеся при спшивании цепей по концам. Для этих сеток обнаружено существенно неаффинное поведение индивидуальных цепей при набухании и растяжении [7, 8, 12], подтверждающее идею о складчатой структуре сетки, и дана ее количественная характеристика [12]. Посредством анализа мод Рауза в недеформированном состоянии [13] или наблюдения за релаксацией сетки при малой деформации [14] рассчитан модуль упругости. В более реалистичном моделировании высокоэластичности получены кривые напряжение–деформация при растяжении сетки [8]. Исследовано одноосное набухание и сжатие сеток [10]. Проанализировано влияние зацеплений (начальной концентрации спицаемых цепей) на упругие свойства сеток [11].

Сетки с мультифункциональными узлами изучены гораздо слабее. В нашей предыдущей работе [15] исследованы сетки с узлами высокой функциональности, синтезированные радикальной полимеризацией макромономеров. С помощью трехмерной решеточной модели цепи с флюктуирующими связями показано, что для них характерно высокое содержание циклов и широкое распределение узлов по функциональности. Установлено также, что при набухании сетки размер межузловых цепей увеличивается практически аффинно с ее размером.

В настоящей работе методом компьютерного моделирования изучены сетки, полученные при фиксированной длине и одинаковом количестве цепей макромономера, в которых средняя функциональность узлов варьируется (за счет изменения кинетических параметров полимеризации) в

широком интервале, включающем достаточно низкие значения. Цель работы – анализ влияния топологической структуры сетки (функциональности узлов) на давление набухания, его осмотическую и упругую составляющие и степень свободного набухания, а также прояснение природы необычного упругого поведения реальных полимакромономерных сеток.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Компьютерное моделирование проводили методом Монте-Карло на трехмерной простой кубической решетке, применяя модель цепи с флюктуирующей длиной связей [16] и принцип клеточного автомата [17]. При этом энергетические взаимодействия звеньев не учитывались и, следовательно, принимались во внимание только объемные эффекты, нефантомность цепей и сохранение топологии сетки.

Основные идеи метода состоят в следующем. Каждое из звеньев полимерной цепи занимает элементарную ячейку (т.е. восемь узлов) кубической 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; здесь и далее за единицу длины принимается постоянная решетки. Требование отсутствия пересечений цепей (нефантомности) ограничивает сверху длину связи между звеньями цепи величиной $\sqrt{10}$. Для предотвращения самопересечений цепи дополнительно вводится запрет связи с длиной $\sqrt{8}$. Ограничения, налагаемые на длину связи, обеспечивают как нефантомность цепей, так и сохранение топологической структуры сетки. В их пределах каждое звено способно двигаться с единичной скоростью в направлении одной из шести соседних ячеек решетки. Такие движения случайным образом выбранных звеньев приводят к реалистичной диффузионной динамике системы цепей на масштабах, превышающих постоянную решетки. Подробно алгоритм, по которому происходили движения, описан ранее [15].

Исходными объектами в нашем моделировании были системы из 5000 линейных цепей, заключенных в ящик с абсолютно жесткими отталкивающими стенками. Такое количество цепей

достаточно велико, чтобы можно было пренебречь граничными эффектами [18]. Каждая цепь состояла из 20 звеньев. Цепи размещались на решетке с размерами $159 \times 159 \times 159$. Непериодические граничные условия были использованы для того, чтобы обеспечить возможность моделирования набухания. Средняя плотность звеньев в системе p (степень заполнения решетки с учетом исключенного объема) составляла 0.2. Раствор монодисперсных цепей в объеме решетки готовили путем поочередного выращивания цепей как описано в работе [15]. Процедура приготовления и последующая релаксация раствора в течение времени, значительно превышающего разумовое время релаксации цепи, гарантировали приведение раствора к равновесному состоянию.

Процесс синтеза сетки из раствора цепей существенно отличался от обычного сшивания цепей по концам; его детали можно найти в работе [15]. В систему не добавлялся (тетрафункциональный) сивающий агент. Вместо этого концевые звенья цепей приобретали способность к полимеризации по радикальному механизму, т.е. начинали участвовать в реакциях инициирования, роста, обрыва и передачи цепи. Продуктом данных реакций являются новые цепи, играющие роль узлов сетки. Среднечисленную степень полимеризации этих узловых цепей N_j (и, следовательно, функциональность узлов f) варьировали в широких пределах (таблица), изменяя скорости инициирования и передачи цепи.

Все реакции происходили в процессе обычно, описанного выше, движения звеньев. Инициирование имело упрощенный механизм. "Молекулы" мономера – концевые звенья исходных цепей – превращались в радикалы со скоростью, пропорциональной концентрации мономера и константе инициирования k_i (таблица). Рост узловых цепей совершался вследствие столкновений звеньев-радикалов с непрореагировавшими концевыми звеньями исходных цепей. Такие столкновения с вероятностью $p(1 - s)$ (таблица) приводили к созданию связи между сталкивающимися звеньями и переносу "радикальной валентности" на присоединившийся мономер, т.е. на конец растущей цепи. В результате радикал увеличивал свою степень полимеризации и сохранял способность к дальнейшему росту. Как альтернатива при указанных столкновениях с вероятностью ps протекала передача цепи на мономер, при которой рас-

Структурные характеристики и условия приготовления исследуемых образцов сетки

N_j	f	p_{sol}	$k_i \times 10^6$	p	s
5.9	3.9	0.039	1	1	0.25
6.4	4.8	0.006	1000	1	0
10.4	7.0	0.005	1	1	0.10
16.2	10.3	0.003	1	1	0.05
17.9	11.4	0.000	1	0.01	0
18.1	11.5	0.001	10	1	0
34.7	19.8	0.001	2	1	0
44.6	24.3	0.001	1	1	0
44.8	23.5	0.001	1	1	0
59.0	29.8	0.001	0.5	1	0
111	54.8	0.001	0.1	1	0

тущий радикал становился неактивной цепью без изменения своей длины. Обрыв цепи происходил при взаимодействии двух растущих радикалов. Столкновение пары звеньев-радикалов с вероятностью p приводило к их рекомбинации, вследствие чего между сталкивающимися звеньями создавалась связь и в системе появлялась одна неактивная (узловая) полимерная цепь с длиной, равной сумме длины прореагировавших радикалов. Процесс полимеризации продолжали до тех пор, пока концентрация мономера в реакционной системе не становилась меньше одного процента от ее исходной величины.

Набухание полученных образцов сетки проводили в несколько этапов. На каждом этапе увеличивали размеры решетки, добавляя вокруг находящегося в ней образца пустые ячейки, играющие роль атермического растворителя. Хаотичные движения звеньев в расширенной решетке приводили к диффузии растворителя внутрь образца и переносу сегментов сетки в противоположном направлении, т.е. к набуханию. В опытах по определению степени свободного набухания линейные размеры решетки увеличивали на каждом этапе на 20%. Максимальная степень набухания достигалась за 1–2 этапа. При измерении концентрационной зависимости давления набухания процесс набухания разбивали на большее число (5–10) этапов, каждый раз повышая размеры решетки на небольшую величину (4–8 ячеек). На каждом этапе сетка набухала в течение $(1–2) \times 10^6$ шагов моделирования (в соответствии с числом звеньев в системе один шаг состоял из 10^5 попы-

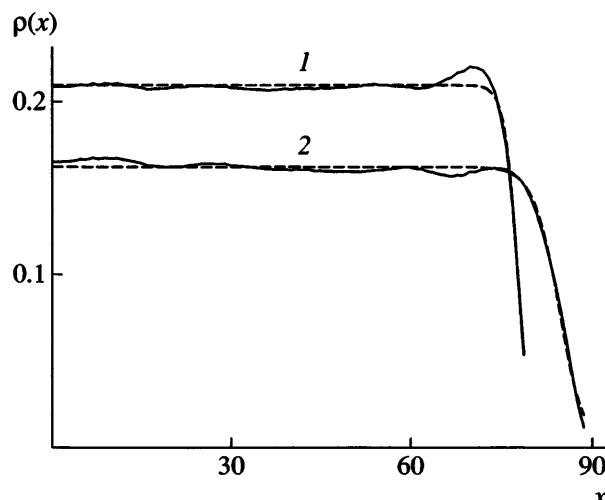


Рис. 1. Типичные профили плотности полимерных звеньев в решетке для исходной (1) и частично (на 29%) набухшей (2) сетки; образец с $N_J = 10.4$. Сплошные кривые – данные моделирования, штриховые – результат аппроксимации.

ток перемещения звеньев). Это время превышает раузовское время релаксации исходных цепей в 500–1000 раз и, согласно [12], практически обеспечивает достижение равновесия системы.

Концентрацию звеньев в объеме сетки и ее степень набухания находили, анализируя изменение плотности звеньев вдоль главных осей решетки. Для каждой оси определяли профиль плотности – среднюю плотность звеньев в (отдельном) слое решетки как функцию координаты слоя, отсчитываемой от центра решетки. Профили, соответствующие разным осям, усредняли. Учитывая требование симметрии профиля, дополнительно усредняли значения плотности ρ , относящиеся к равным по модулю положительным и отрицательным значениям координаты x . Полученный в итоге усредненный профиль, определенный при $x \geq 0$, аппроксимировали трехпараметрической функцией $\rho(x) = a/[1 + \exp((x - x_0)/b)]$. Как правило, аппроксимация была вполне удовлетворительной (рис. 1) и однозначной, так что подгоночные параметры, отвечающие наилучшему описанию, имели незначительный разброс. Из характеризующего ширину профиля параметра x_0 , определяемого с точностью ~0.1%, рассчитывали эффективные значения размера образца сетки ($L_p = 2x_0 + 1$) и плотности звеньев в образце ($\rho_p = 8 \times 10^5 / L_p^3$).

Объемную долю полимера в сетке определяли как $\phi = 2\rho_p$, учитывая то обстоятельство, что из-за ограничений, налагаемых на длину связи между звеньями, расплаву полимера в используемой модели соответствует степень заполнения решетки $\rho \approx 0.5$ [19]. Степень набухания сетки вычисляли обычным образом как $Q = 1/\phi$.

Для нахождения давления набухания π (давления звеньев сетки на стенки решетки) измеряли число соударений звеньев со стенками в единицу времени (в качестве которой были взяты 100 шагов моделирования). Число соударений определяли отдельно для каждой из шести стенок и затем усредняли. Давление рассчитывали как отношение среднего числа соударений к площади L_p^2 грани образца, контактирующей со стенкой.

Процедуру измерения давления апробировали на растворах монодисперсных линейных цепей. Как и в основном моделировании, брали 5000 цепей. Цепи состояли из 20 или 30 звеньев. Номинальную концентрацию полимера ($\rho = 0.1, 0.2$ и 0.3) регулировали, изменяя линейные размеры (число ячеек) решетки от 139 до 229. Найденное в этих опытах давление имеет смысл осмотического давления раствора. Оно увеличивается с концентрацией полимера ρ_p (определенной из профиля плотности) по степенному закону. Показатель степени составляет 2.26 ± 0.07 для цепей из 20 звеньев и 2.36 ± 0.07 для цепей из 30 звеньев. Приведенные значения хорошо согласуются с величиной 2.25, предсказываемой скейлинговой теорией полуразбавленных растворов в хорошем растворителе [20], что свидетельствует о корректности измерения давления.

Для выделения осмотической и упругой составляющих давления набухания сетку разделяли (на каждом этапе набухания после достижения равновесия) на части – отдельные гребнеобразные молекулы, содержащие по одному мультифункциональному узлу, разрезая пополам межузловые цепи. После релаксации полученного раствора (в течение 10^6 шагов) измеряли, как описано выше, его профиль плотности, концентрацию и давление на стенки решетки. Найденное давление отождествляли с осмотической составляющей π_{osm} давления набухания сетки π , а разность $\pi - \pi_{\text{osm}}$ – с упругой составляющей π_{el} .

Информацию о требуемых характеристиках системы собирали на каждом этапе моделирования в течение 5×10^5 шагов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При радикальной полимеризации цепи макромономера сшиваются по концам, образуя сетки с необычной топологической структурой. Своеобразие сеток состоит в том, что узлами в них являются полимерные цепи, к которым с высокой плотностью "привиты" цепи макромономера. Поскольку такие узлы – продукт радикальной полимеризации, их среднюю функциональность (определенную длиной узловых цепей N_j) можно варьировать в широких пределах, изменения кинетические параметры процесса. При этом распределение узлов по функциональности всегда остается довольно широким [15]. Как будет показано ниже, при разной длине узловых цепей N_j исследуемые сетки имеют разные свойства, несмотря на то, что они получены из одинаковых по концентрации растворов одних и тех же линейных цепей.

Структура сетки

Вошедшая в сетку цепь макромономера может быть либо мостиком, соединяющим два узла, либо частью цикла, замыкаемого отрезком одной узловой цепи, либо висящей цепью. Соотношение между данными структурными элементами сильно зависит от длины узловых цепей. Как видно из рис. 2, в исследуемых сетках доля мостиков p_B всегда меньше единицы и снижается с ростом N_j . Вследствие этого средняя функциональность узлов f меньше их степени полимеризации N_j (таблица). Доля циклов при увеличении N_j возрастает (с $p_L \approx 0.16$) и выходит на постоянный уровень (~0.5), а содержание висящих цепей падает до очень малой величины (~0.02). Таким образом, при низкой функциональности узлов доминируют мостики (хотя имеются также заметные количества циклов и висящих цепей), а при высоких значениях f – мостики и циклы, присутствующие в примерно равных количествах. Отметим, что в большинстве образцов почти все исходные цепи входят в состав сетки, т.е. золь-фракция p_{sol} пре-небрежимо мала (0.001–0.006) (таблица). В таких случаях состав сетки практически однозначно определяется величиной N_j и не зависит от кине-

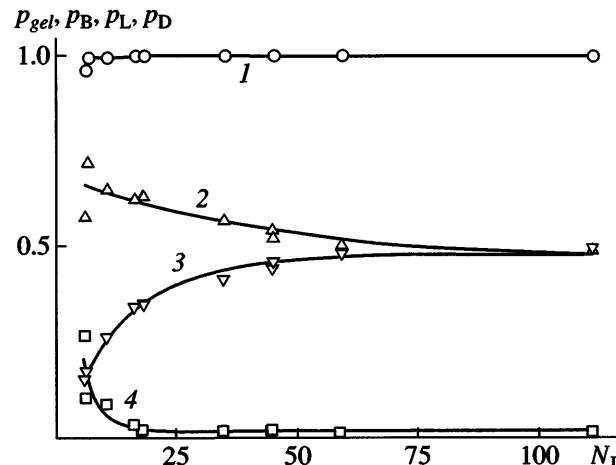


Рис. 2. Доля цепей макромономера, вошедших в сетку, p_{gel} (1), доля мостиковых цепей p_B (2), доля цепей, образовавших циклы, p_L (3) и доля висящих цепей p_D (4) в зависимости от средней степени полимеризации узловых цепей N_j .

тических параметров синтеза сетки. Вместе с тем, при самом низком значении N_j доля растворимой фракции не так мала, и состав сетки отклоняется от данной закономерности.

Представляет интерес сравнить структурные характеристики моделируемых нами сеток и сеток, получаемых спшиванием цепей по концам с помощью тетрафункционального мономера. Сопоставление данных рис. 2 с результатами работы [11] показывает, что при сравнимой золь-фракции (а также концентрации и длине исходных цепей) полимакромономерные сетки имеют гораздо более высокое содержание циклов, более низкое содержание межузловых цепей и близкое содержание висящих цепей. Количество циклов в этих сетках уменьшается с уменьшением длины узловых цепей, но остается более высоким, чем в обычных тетрафункциональных сетках даже при самом низком значении N_j , где средняя функциональность узлов ($f \approx 3.9$) близка к четырем. Повышенное количество циклов в данном случае может быть следствием полидисперсности узлов и более высокого числа циклов у более длинных узловых цепей. Так или иначе, оно, по-видимому, связано с особенностями механизма формирования сетки из макромономера.

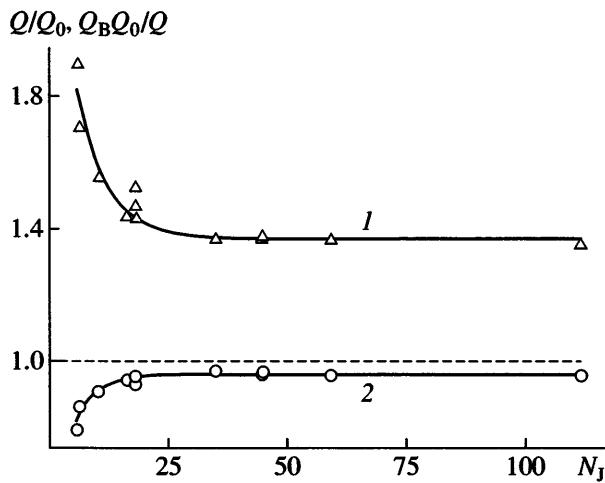


Рис. 3. Степень набухания сетки по отношению к ее состоянию приготовления Q/Q_0 (1) и отношение степеней набухания мостиков и сетки в целом $Q_B Q_0/Q$ (2) как функции средней длины узловых цепей N_j . Штриховая линия соответствует аффинной деформации мостиков.

Свободное набухание

Свободное набухание сетки, как хорошо известно, определяется балансом действующих на нее в растворителе осмотических и упругих сил. Считая, что эластически активными цепями сетки являются мостики, следует ожидать, что упругие силы будут уменьшаться при росте степени полимеризации узловых цепей N_j в соответствии с понижением количества мостиков. Если дополнительно предположить (как в теории Флори [21]), что осмотические силы определяются только концентрацией полимера и не зависят от структуры сетки, то следует ожидать, что степень набухания сетки будет повышаться при увеличении N_j .

Как видно из рис. 3, такое ожидание не оправдывается. Степень набухания полимакромономерной сетки уменьшается с ростом N_j и выходит на некоторый постоянный уровень при длине узловых цепей, близкой к длине цепей макромономера (20 звеньев). Следовательно, не все сделанные выше предположения выполняются. По-видимому, в действительности осмотические силы зависят от топологии сетки. На это указывают, в частности, исследования полиакриламидных гидрогелей [22, 23], согласно которым осмотическое давление в геле зависит от степени сшивания. Такая точка зрения подтверждается и нашими дан-

ными по осмотической составляющей давления набухания, которые рассматриваются в следующем разделе.

Сравним теперь степень набухания всей сетки со степенью набухания ее межузловых цепей и проследим, как изменяется соотношение между ними при вариации длины узловых цепей N_j (функциональности узлов f). Это представляет интерес в связи с проверкой одного из основных предположений теории упругости сеток. Определим объемную степень набухания мостиков как

$$Q_B = (\langle R_e^2 \rangle / \langle R_e^2 \rangle_0)^{3/2} \quad (1)$$

Здесь $\langle R_e^2 \rangle_0$ и $\langle R_e^2 \rangle$ – средние квадраты расстояния между концами мостиков в состоянии приготовления сетки и при равновесном набухании. Ей соответствует приведенная степень набухания сетки Q/Q_0 , где Q_0 – (абсолютная) степень набухания сетки в состоянии ее приготовления, взятом за начало отсчета деформации. Отношение величин Q_B и Q/Q_0 характеризует степень аффинности деформации межузловых цепей. Это отношение приведено на рис. 3 (кривая 2) в зависимости от длины узловых цепей N_j ; штриховая линия соответствует аффинной деформации.

Из рис. 3 видно, что в полимакромономерных сетках с высокой функциональностью узлов мостики деформируются почти аффинно. Уменьшение длины узловых цепей приводит к понижению степени аффинности (до ~0.8). Такая тенденция согласуется с неаффинным деформационным поведением, обнаруженным при моделировании набухания и растяжения сеток, сшитых с помощью тетрафункционального мономера [7, 8, 12].

Давление набухания и его составляющие

Давление набухания измеряли в состоянии приготовления сетки и на разных стадиях набухания. Результаты представлены на рис. 4 и 5а. Видно, что при изменении длины узловых цепей N_j давление набухания сетки ведет себя аналогично степени свободного набухания (рис. 3). Сначала оно уменьшается с ростом N_j , а затем выходит на постоянный уровень. Давление набухания складывается из двух частей – осмотического давления π_{osm} , вызывающего расширение сетки, и упру-

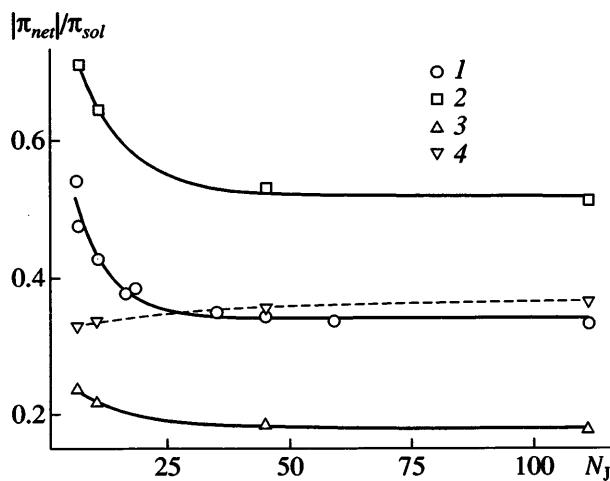


Рис. 4. Абсолютное значение характерного давления сетки в состоянии ее приготовления $|\pi_{\text{net}}|$, нормированное на осмотическое давление раствора исходных линейных цепей π_{sol} в зависимости от средней степени полимеризации узловых цепей N_J . 1 – давление набухания π , 2 – осмотический вклад π_{osm} , 3 – упругий вклад π_{el} , 4 – упругий вклад, нормированный на долю мостиков в сетке p_B .

гого давления π_{el} , ограничивающего набухание [21, 24]:

$$\pi = \pi_{\text{osm}} + \pi_{\text{el}} \quad (2)$$

Следовательно, чтобы выявить факторы, ответственные за наблюдавшее поведение, нужно разделить давление набухания на составляющие.

В некоторых случаях это можно сделать с помощью теоретических моделей, представляя зависимости π_{osm} и π_{el} от концентрации полимера ϕ в виде функций с параметрами, подбираемыми по экспериментальной кривой $\pi(\phi)$. В работах [22, 23, 25] составляющие давления набухания найдены в предположении, что они описываются степенными функциями $\pi_{\text{osm}} = B\phi^n$ и $\pi_{\text{el}} = -G_0\phi^m$, где n , m , B и G_0 – свободные параметры. Однако даже такая простейшая модель (основанная на скейлинговой теории полуразбавленных растворов полимеров [20] и фантомной модели высокоеэластичности [26]) не всегда приводит к определенным результатам вследствие большого числа параметров (некорректная обратная задача). В частности, наши попытки применения данной модели не были успешными; ошибки определения показателей степени n и m в лучшем случае составляли 0.4 и 0.8 соответственно.

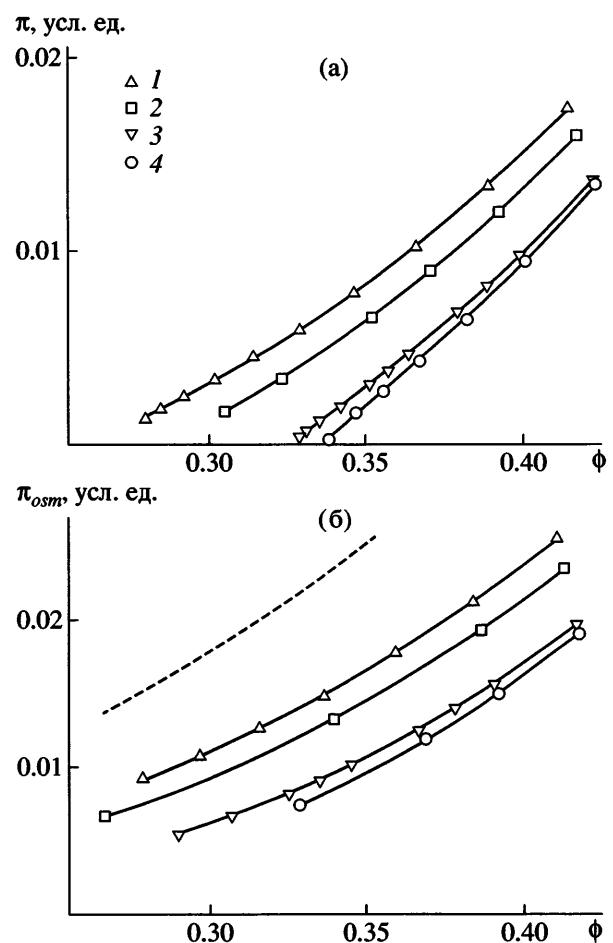


Рис. 5. Давление набухания сетки π (а) и его осмотическая составляющая (давление раствора фрагментов сетки, образующихся при разрезании мостиков) π_{osm} (б) как функции концентрации полимера в геле. $N_J = 6.4$ (1), 10.4 (2), 44.8 (3) и 111 (4). Данные по π_{osm} аппроксимированы степенными функциями (сплошные кривые), штриховая кривая – осмотическое давление раствора исходных линейных цепей (степенная аппроксимация данных моделирования).

Другой способ разделения давления набухания на составляющие основан на предложенном Флори [21, 24] определении величины π_{osm} как осмотического давления полуразбавленного раствора линейного полимера. Последнее, однако, во многих случаях значительно отличается от π_{osm} [22, 23, 27], что ставит под сомнение результаты, получаемые данным методом. Мы предполагаем, что различие в осмотических свойствах линейного и сшитого полимера обусловлено прежде всего различием в топологии этих систем. Отсюда следует, что рассматриваемый подход можно улучшить, если для нахождения π_{osm} использовать не

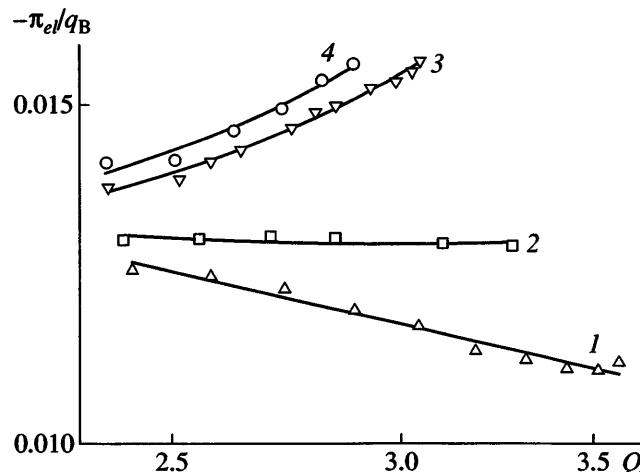


Рис. 6. Упругая составляющая давления набухания π_{el} в зависимости от степени набухания Q в логарифмических координатах. $N_J = 6.4$ (1), 10.4 (2), 44.8 (3) и 111 (4). Линии – степенная аппроксимация с показателем -0.35 ± 0.02 (1) и описание в рамках трехцепочечной модели сетки при $\gamma_0 = 0.59$ (2), 0.76 (3) и 0.77(4).

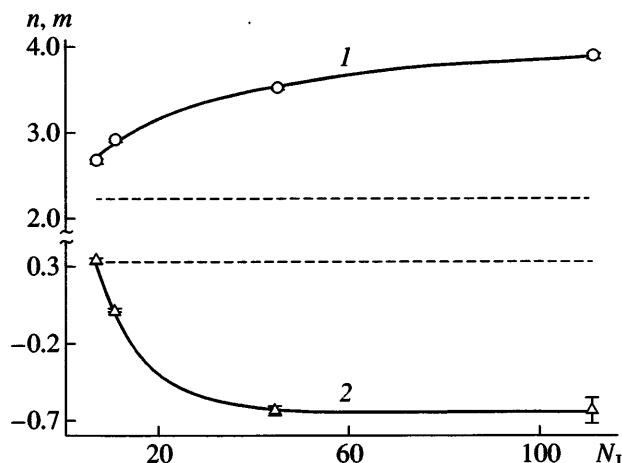


Рис. 7. Показатель n в зависимости $\pi_{osm} \sim \phi^n$ (1) и показатель m в зависимости $\pi_{el} \sim \phi^m$ (2) как функции средней степени полимеризации узловых цепей N_J . Штриховые линии отвечают предсказаниям скейлинговой теории полуразбавленных растворов полимеров [20] ($n = 9/4$) и фантомной модели высокоэластичности [26] ($m = 1/3$).

раствор линейного полимера, а раствор фрагментов сетки, образующихся при разрезании посередине межузловых цепей. Такой раствор будет иметь те же, что и сетка, осмотические свойства (при одинаковой концентрации), поскольку составляющие его макромолекулы имеют разветвленную структуру, точно соответствующую строению узлов сетки. Вместе с тем разница между давлением набухания сетки π и осмотическим давлением такого раствора будет непосредственно связана с упругой реакцией сетки π_{el} , создаваемой межузловыми цепями. Хотя предложенный метод нахождения составляющих давления набухания нельзя осуществить в реальном эксперименте, его можно реализовать в компьютерном моделировании. Полученные этим методом результаты показаны на рис. 4, 5б и 6.

Как видно из рис. 4 и 5б, обе составляющие давления набухания уменьшаются по абсолютной величине при увеличении степени полимеризации узловых цепей N_J . (Отметим, что составляющая π_{el} отрицательна.) При этом осмотическая составляющая π_{osm} изменяется значительно сильнее. Таким образом, именно она (т.е. объемное взаимодействие сегментов) определяет поведение давления набухания π и степени свободного набухания Q , которые понижаются при повышении N_J , несмотря на уменьшение сил, препятствующих набуха-

нию (абсолютной величины π_{el}). Заметим, что влияние N_J на π_{el} в состоянии приготовления сетки связано в основном с изменением содержания межузловых цепей (рис. 2). Действительно, как видно из рис. 4 (кривая 4), упругое давление, нормированное на долю мостиков в сетке, практически не изменяется при вариации длины узловых цепей. А наблюдаемое небольшое (~10%) изменение отношения π_{el}/p_B указывает на то, что некоторый вклад в изменение упругого давления вносит уменьшение флуктуаций положений узлов сетки и/или повышение степени растяжения мостиков с ростом N_J (см. следующий раздел).

Осмотический вклад в давление набухания поликромономерных сеток заметно ниже осмотического давления раствора исходных линейных цепей макромономера (рис. 4 и 5б). Таким же является соотношение между указанными давлениями в реальных полимерных растворах и гелях с узлами низкой функциональности [23, 27]. Зависимость осмотического вклада от концентрации полимера в образце сетки подчиняется степенно-му закону $\pi_{osm} \sim \phi^n$ (сплошные линии на рис. 5б). Показатель степени n повышается от 2.69 ± 0.03 до 3.91 ± 0.04 при увеличении длины узловых цепей от 6.4 до 111 (рис. 7, кривая 1). Наблюдаемый эффект соответствует изменению топологиче-

ской структуры сетки. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим структуру характерных фрагментов сетки, определяющих ее осмотические свойства. Согласно сделанному выше предположению, такие фрагменты образуются при разрезании межузловых цепей пополам. Как видно из рис. 8, они представляют собой гребнеобразные молекулы, в которых оставшими являются узловые цепи, а боковыми цепями – половинки мостиков и целые цепи макромономера, образующие циклы. В случае коротких узловых цепей, т.е. низкой функциональности узлов, характерные фрагменты сетки являются слабо разветвленными. Соответственно их осмотические свойства не сильно отличаются от свойств линейных цепей, которым, согласно скейлинговой теории [20], отвечает $n = 2.25$ (хороший растворитель). В случае длинных узловых цепей они разветвлены сильнее, и их свойства аналогичны свойствам обычных разветвленных макромолекул, для которых характерны более высокие, чем для линейных цепей, значения показателя n (от 3 до 6 [28]).

Упругое давление π_{el} по-разному зависит от степени набухания сетки Q при низкой и высокой функциональности ее узлов (рис. 6). В первом случае (при $f=4.8$) оно уменьшается (по абсолютной величине) с ростом Q , тогда как во втором (при $f \geq 23.5$) – увеличивается. При низкой функциональности узлов зависимость упругого давления от степени набухания хорошо описывается степенной функцией $\pi_{el} \sim Q^{-m}$, показатель которой ($m = 0.35 \pm 0.02$) близок к теоретическому предсказанию $m = 1/3$ для фантомных сеток [26]. При более высоких значениях f зависимость $\pi_{el}(Q)$ изменяет свой вид и лишь грубо аппроксимируется степенной функцией. Все найденные показатели степени приведены на рис. 7. Видно, что подобно другим характеристикам сетки (рис. 2–4) величина m закономерно изменяется при вариации средней длины узловых цепей N_j . При повышении N_j она сначала резко понижается и меняет свой знак, а затем (при $N_j \approx 20$) выходит на постоянный уровень ($m \approx -0.6$), отвечающий росту абсолютной величины π_{el} со степенью набухания. Наблюдаемое поведение аналогично поведению показателя степени в концентрационной зависимости модуля сдвига реальных полимакромономерных сеток [6]. Это подтверждает вывод (сделанный в работе [6] на основании косвенных данных) о том, что различия в характере изменения модуля та-

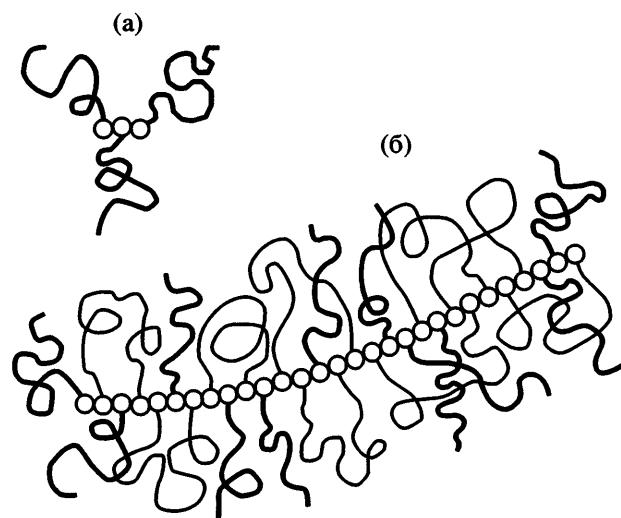


Рис. 8. Схематическое изображение фрагментов сетки, образующихся при разрезании мостиков посередине, в случае коротких (а) и длинных (б) узловых цепей. Кружки – звенья узловых цепей (концевые звенья исходных цепей макромономера), полужирные линии – половинки межузловых цепей (цепей макромономера без концевых звеньев), тонкие линии – цепи макромономера (без концевых звеньев), образующие циклы. (Внутренние звенья цепей макромономера не показаны явно с целью упрощения рисунка.)

ких сеток при набухании связаны с различиями в функциональности их узлов.

Результаты, представленные на рис. 6 и 7, свидетельствуют о том, что для компьютерных моделей полимакромономерных сеток с узлами низкой функциональности фантомная теория высокоэластичности [26] адекватно описывает изменение упругого давления π_{el} при набухании. Поэтому для таких сеток можно ожидать, что их модуль сдвига G (равный в рамках фантомной теории $-\pi_{el}$) будет уменьшаться при росте степени набухания как $Q^{-1/3}$. Это предположение согласуется с результатами измерений модуля сдвига для реальных полимакромономерных сеток с узлами низкой функциональности [6]. Отметим, что одинаковые зависимости модуля сдвига и упругого давления от степени набухания, предсказываемые фантомной теорией ($G \sim Q^{-1/3}$ и $\pi_{el} \sim Q^{-1/3}$), характерны и для другого вида реальных сеток с низкой функциональностью узлов – сеток на основе акриламида и N,N'-метиленбисакриламида [25, 27].

Анализ необычного упругого поведения

Отклонения от поведения фантомных сеток, наблюдаемые при увеличении длины узловых цепей, могут быть обусловлены разными причинами. Одна из вероятных причин – растяжение цепей макромономера при сшивании (присоединение их концов к узловой цепи) и вызванное этим растяжением отклонение от гауссовой статистики. (Как и в гребнеобразных макромолекулах, растяжение является следствием высокой плотности “прививки” цепей.) Чтобы проанализировать такую возможность, мы провели учет негауссовых эффектов с помощью трехцепочечной модели сетки [29]. Упругое давление вычисляли по следующему уравнению (полученному из выражения для упругой свободной энергии сетки F_{el} в трехцепочечной модели):

$$\pi_{\text{el}} = -\partial F_{\text{el}}/\partial V = \pi_G \frac{\beta}{3\gamma}, \quad (3)$$

Здесь π_G – упругое давление, отвечающее гауссовой статистике, γ – степень растяжения цепей сетки, определяемая как отношение расстояния между концами цепи к ее контурной длине, $\beta = \beta(\gamma)$ – обратная функция Ланжевена (задаваемая соотношением $\gamma = \text{cth} \beta - 1/\beta$). Величины π_G и γ связаны со степенью набухания сетки Q соотношениями $\pi_G = \pi_0(Q_0/Q)^{1/3}$ и $\gamma = \gamma_0(Q/Q_0)^{1/3}$, в которых $\pi_0 = -RTn_0\alpha_0^2$ и $\gamma_0 = N^{-1/2}\alpha_0$ – константы, упругое давление и степень растяжения цепей сетки в состоянии ее приготовления; n_0 – концентрация цепей, N – число статистических сегментов в цепи, α_0 – коэффициент растяжения цепей при сшивании.

Величину α_0 определяли как $\alpha_0 = ((\langle R_e^2 \rangle_B / \langle R_e^2 \rangle_I)^{1/2}$, где $\langle R_e^2 \rangle_I$ и $\langle R_e^2 \rangle_B$ – измеряемые в компьютерном эксперименте средние квадраты расстояний между концами исходных цепей и мостиков. Она возрастает (от 1.12) с увеличением длины узловых цепей и выходит на постоянный уровень (1.25) при $N_I \approx 30$. Величину N находили по обычной формуле $N = (N_b b)^2 / \langle R_e^2 \rangle_0$, в которой $N_b = 19$ и $b = 2.7$ – число и средний размер связей в цепи макромономера, $\langle R_e^2 \rangle_0$ – средний квадрат расстояния между концами этой цепи в невозмущенном состоянии. При этом использовали оценку $\langle R_e^2 \rangle_0 \approx 159$, полученную экстраполя-

цией значений $\langle R_e^2 \rangle$, измеренных для раствора цепей при $\phi = 0.2, 0.4$ и 0.6 , к концентрации $\phi = 1$, отвечающей расплаву. Расчет дает $N \approx 16.6$. Отсюда следует, что начальная степень растяжения межузловых цепей γ_0 изменяется от 0.28 до 0.31. Подстановка данных значений в уравнение (3) показывает, что они слишком малы, чтобы объяснить рост $-\pi_{\text{el}}$ при набухании. Соответствующий максимальному значению γ_0 расчетный показатель степени в зависимости $\pi_{\text{el}} \sim Q^{-m}$ ($m = 0.286$) практически не отличается от предсказания фантомной модели $m = 1/3$.

Рассматривали также обратную задачу: начальные степени растяжения мостиков γ_0 оценивали путем описания наблюдаемой зависимости $\pi_{\text{el}}(Q)$ теоретической функцией (3). При этом одновременно с величиной γ_0 варьировали параметр π_0 . Расчетные зависимости $\pi_{\text{el}}(Q)$, наилучшим образом описывающие данные моделирования, показаны сплошными линиями на рис. 6. Они хорошо согласуются с результатами моделирования, однако согласие достигается при нереальных значениях параметра γ_0 (0.59–0.77), сильно отличающиеся от величин γ_0 , найденных в компьютерном эксперименте; рассчитанные из них числа сегментов в межузловой цепи ($N = 2.7$ –3.9) весьма далеки от того, что есть на самом деле ($N = 16.6$).

Проведенный анализ показывает, что конечная растяжимость цепей вносит незначительный вклад в упругое давление. Такой вывод, однако, предполагает, что в исследуемых сетках отсутствуют зацепления цепей, поскольку последние не учитываются в трехцепочечной модели [29]. Здесь следует заметить, что вопрос о зацеплениях в рассматриваемых сетках является непростым. С одной стороны, в растворе цепей, из которого получены данные сетки, зацеплений быть не должно. Это объясняется тем, что концентрация раствора $\phi \approx 0.4 < 1$ и длина цепей (20 звеньев) почти вдвое меньше, чем длина цепи между зацеплениями в расплаве $N_e \approx 38$ для используемой модели с флюктуирующими длиной связей [7, 30]. Учитывая данное обстоятельство, можно ожидать, что и в самих сетках зацеплений практически нет. С другой стороны, в сетках, несомненно, существуют топологические взаимодействия между цепями, по крайней мере вблизи мультифункциональных узлов. Эти взаимодействия обусловлены тополо-

гическими ограничениями, возникающими в результате сшивания, и проявляются, в частности, в растяжении цепей. Указанное обстоятельство может влиять на упругие свойства сетки.

Мы рассмотрели также возможность объяснения роста абсолютной величины π_{el} при набухании сетки в рамках гауссовой статистики цепей. Была проанализирована модель, в которой упругая свободная энергия сетки учитывает изменение конформационной энтропии цепей при их сжатии, как предложено в работе [31]. В рамках этой модели упругое давление сетки имеет вид

$$\pi_{el} = -G_0 \frac{\phi}{\phi_0} \left[\left(\frac{\phi_0}{\phi} \right)^{2/3} - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{2/3} \right], \quad (4)$$

где первое слагаемое в скобках соответствует фантомной сетке, а второе – вкладу, обусловленному нефантомностью цепей, ϕ_0 и G_0 – объемная доля полимера и модуль сдвига в состоянии начала отсчета. При надлежащем выборе параметров ϕ_0 и G_0 функция (4) позволяет описать возрастающие зависимости $-\pi_{el}(Q)$, приведенные на рис. 6. Такое описание, однако, автоматически приводит к убывающей зависимости модуля сдвига от степени набухания, поскольку модуль определяется формулой (4), в которой оба знака минус заменены знаком плюс [32]. Модуль в рассматриваемой модели понижается при повышении степени набухания сильнее, чем это предсказывается фантомной моделью, что находится в противоречии с экспериментальными данными работы [6]. Отметим, что такой же результат получается и для модели нефантомной сетки, которую предложили Rubinstein и Panyukov [33].

Рост абсолютной величины упругого давления со степенью набухания можно качественно объяснить, если предположить, что упругие свойства полимакромономерной сетки подобны таковым для “мицеллярного” геля, исследованного теоретически в работе [34]. Данное предположение основано на том, что структура полимакромономерной сетки с высокой функциональностью узлов (рис. 8) во многих отношениях аналогична структуре мицеллярного геля. В соответствии с теорией [34], мы полагаем, что напряжения в сетке с длинными узловыми цепями передаются не только мостиками, но и циклами и висящими цепями. Последние образуют вокруг узловых цепей “короны”, взаимодействие между которыми со-

зает добавочное упругое давление. В сетках с низкой функциональностью узлов такой вклад отсутствует, поскольку полимерные цепи, выходящие из узла, слабо перекрываются и не образуют единую систему (щетку). Исходя из теории растворов гребнеобразных макромолекул [35], мы считаем, что упругое давление, обусловленное взаимодействием корон, имеет минимальное значение в состоянии приготовления сетки, где короны частично проникают друг в друга; упругое давление увеличивается при набухании вследствие повышения степени сегрегации корон. В состоянии приготовления сетки это давление мало по сравнению с вкладом мостиков, поскольку суммарное упругое давление практически пропорционально доле мостиков (см. раздел “Давление набухания и его составляющие”). При набухании сетки оно, по-видимому, становится сравнимым с вкладом мостиков и определяет рост абсолютной величины π_{el} , обнаруженный в компьютерном эксперименте.

Наблюдаемое поведение упругого давления может быть также связано с деформацией узловых цепей при набухании сетки. Благодаря объемным взаимодействиям цепей в короне узловые цепи имеют повышенную изгибную жесткость, и их распрямление при набухании сетки должно приводить к росту внутренних напряжений. Данный эффект усиливается из-за того, что распрямление каждой узловой цепи сопряжено с деформацией соседних корон. Таким образом, узловые цепи со своими коронами, вероятно, играют роль упрочняющих элементов сетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненного моделирования показывают, что осмотические и упругие свойства полимакромономерных сеток сильно изменяются при вариации средней функциональности их узлов. При низких значениях f такие сетки слабо отличаются от обычных сеток, полученных сшиванием цепей по концам или сополимеризацией низкомолекулярного мономера и тетрафункционального сивающего агента (например, акриламида и N,N'-метиленбисакриламида). Как и в обычных сетках, их межузловые цепи неаффинно деформируются при набухании, а упругое давление подчиняется фантомной теории упругости. При высокой функциональности узлов (когда длина уз-

ловых цепей превышает длину цепей макромономера) свойства полимакромономерных сеток становятся существенно иными. Это касается прежде всего упругого давления, которое вопреки фантомной модели повышается при набухании сетки. Поведение упругого давления согласуется с обнаруженным нами ранее аномальным поведением сдвигового модуля реальных полимакромономерных сеток. Данный факт подтверждает, что необычные упругие свойства таких сеток связаны с высокой функциональностью их узлов. Необычные упругие свойства полимакромономерных сеток можно качественно объяснить, предполагая, что мультифункциональные узлы, окруженные коронами из циклов и висящих цепей, играют роль упрочняющих элементов сетки. Однако количественное описание этих свойств остается пока нерешенной задачей. Для ее решения необходимы дальнейшие исследования и, в частности, моделирование неизотропного набухания сетки и определение модуля сдвига.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kazanskii K.S. // Macromol. Symp. 2001. № 174. P. 373.
2. Lutz P.J. // Macromol. Symp. 2001. № 164. P. 277.
3. Nguyen K.T., West J.L. // Biomaterials. 2002. V. 23. № 22. P. 4307.
4. 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.
5. Dubrovskii S.A., Lagutina M.A., Vasiljev V.V. // Macromol. Symp. 2003. № 200. P. 147.
6. Дубровский С.А., Харитонова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1505.
7. Trautenberg H.L., Sommer J.-U., Goritz D. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1995. V. 91. № 16. P. 2649.
8. Hözl T., Trautenberg H.L., Göritz D. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. № 12. P. 2293.
9. Escobedo F.A., de Pablo J.J. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 2. P. 793.
10. Gilra N., Panagiotopoulos A.Z., Cohen C. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 17. P. 6090.
11. Chen Z., Cohen C., Escobedo F. A. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 8. P. 3296.
12. Sommer J.-U., Lay S. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 26. P. 9832.
13. Duering E.R., Kremer K., Grest G.S. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. № 9. P. 8169.
14. Everaers R., Kremer K. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 21. P. 7291.
15. Васильев В.В., Дубровский С.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2063.
16. Carmesin I., Kremer K. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2819.
17. Khalatur P. G., Shirvanyanz D. G., Starovoitova N. Yu., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 3. P. 141.
18. Leung Y.-K., Eichinger B.E. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 8. P. 3877.
19. Paul W., Binder K., Kremer K., Heermann D. W. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 23. P. 6332.
20. Де Женн П. Концепция скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
21. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 521.
22. Horkay F., Hecht A.-M., Geissler E. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 4. P. 2007.
23. Cohen Y., Ramon O., Kopelman I.J., Mizrahi S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 9. P. 1055.
24. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
25. Horkay F., Geissler E., Hecht A.-M., Zrinyi M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 8. P. 2589.
26. James H.M., Guth E. // J. Polym. Sci. 1949. V. 4. № 2. P. 153.
27. Horkay F., Hecht A.-M., Zrinyi M., Geissler E. // Polym. Gels Networks. 1996. V. 4. № 5–6. P. 451.
28. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
29. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
30. Paul W., Binder K., Heermann D. W., Kremer K. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 1. P. 37.
31. Бирштейн Т.М., Прямицин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1858.
32. Dubrovskii S. A., Ilavsky M., Arkhipovich G.N. // Polym. Bull. 1992. V. 29. № 5. P. 587.
33. Rubinstein M., Panyukov S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 25. P. 8036.
34. Semenov A.N., Joanny J.-F., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 4. P. 1066.
35. Борисов О.В., Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1413.

Swelling Pressure and Elastic Behavior of Polymacromonomer Networks with Different Functionalities of Junctions

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

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: sd@chph.ras.ru*

Abstract—Networks with different junction functionalities as obtained by polymerization of a macromonomer (composed of 20 units) at identical concentrations were studied by computer simulation. The functionality determined by the length of chains produced from the end units of the macromonomer was varied over a wide range by varying the kinetic parameters of polymerization. From the number of collisions of units with the lattice walls at different swelling stages, the network swelling pressure and the osmotic pressure of solution of its fragments obtained by cutting in half interjunction chains were determined. From these data, the osmotic and elastic components of swelling pressure were found, the former was defined as a pressure of solution and the latter was defined as the difference of the network and solution pressures. The osmotic component is a power function of the polymer concentration with the power index increasing from 2.7 to 3.9 with an increase in functionality from 4.8 to 55 in accordance with a change in network topology. The elastic pressure depends on the swelling ratio Q in different manners at a low and a high functionality of junctions. Its absolute value decreases with a growth in Q in the former case, in agreement with the theory of elasticity of phantom networks ($\sim Q^{-1/3}$), but increases in the latter case. This behavior is consistent with the familiar effect of functionality on the elastic behavior of real polymacromonomer networks and confirms that differences in the character of change in the modulus of such networks during swelling are due to a difference in the functionality of their junctions. Possible mechanisms of the influence of multifunctional junctions on the elasticity of polymer networks are discussed.