



Wiskundige theorieën om polymeernetwerken te beschrijven
V. Schamböck

Samenvatting

Het brede toepassingsbereik van hedendaagse polymeren is toe te schrijven aan de sterke aanpasbaarheid van hun fysieke en mechanische eigenschappen. Al in de beginjaren van de polymeerchemie werd ontdekt, dat de resulterende topologie van een polymeer een cruciale rol speelt in de gebruikseigenschappen van het materiaal. Het doel van dit onderzoek is om inzicht te verschaffen in de effecten van verschillen in polymerisatieprocessen op het ontstaan van de polymeertopologie en om modelleertechnieken te ontwikkelen om topologieën van polymeernetwerken te beschrijven en te voorspellen.

De moeilijke verkrijgbaarheid van experimentele gegevens betreffende topologische details is een sterke drijvende kracht voor de ontwikkeling en optimalisatie van wiskundige modellen. Tal van algemeen gebruikte theorieën in de modellering van polymeernetwerken zijn gebaseerd op reeds lang bestaande concepten afkomstig uit network-theorie, maar inzichten in complexe netwerken werden slechts recent opgenomen in het gebied van de polymeerchemie. Deze studie heeft mede tot doel een fundamenteel verband te leggen tussen de twee onderzoeksgebieden en bij te dragen aan hun verdere symbiose.

Onze modeleringsaanpak ziet polymeren gerepresenteerd als netwerken: de knooppunten vertegenwoordigen de monomeereenheden, de verbindingen staan voor de covalente bindingen tussen monomeereenheden en het geheel van deze verbonden componenten zijn de polymeermoleculen. In dit proefschrift worden diverse fenomenen van polymeersystemen beschreven met equivalente kenmerken uit de network-theorie. Het begin van geling, het gelpunt van het polymeer-systeem, valt samen met het percolatiepunt (percolation threshold) van het netwerk, terwijl het gel-molecuul dat het hele volume beslaat, overeenkomt met de gigant-component (giant component) in het netwerk. De verbindingsgraad (degree) van een knooppunt definieert het aantal burens waarmee een monomeereenheid is verbonden. Terwijl de distributie van verbindingsgraden in polymeernetwerken wordt bepaald door de chemie en typisch beperkt is tot slechts enkele verbindingen, vaak minder dan 10, gebruiken we het uit de network-theorie afkomstige configuratiemodel in de thermodynamische limiet om de topologieën van polymeernetwerken met veel talrijkere verbindingen in hun ontstaansproces te modelleren. Het configuratiemodel is een random grafische representatie van netwerken geldig voor elke distributie van verbindingsgraden.

Er worden twee hoofdtypen polymerisatieprocessen onderscheiden: stap- en keten-polymerisatie. In hoofdstuk 2 presenteren we een generiek model voor elk AB-type polymerisatiesysteem. We laten zien dat AB-stap-polymerisatie precies het omgekeerde is van een percolatieproces startend bij de uiteindelijke netwerktopologie en we ontwikkelen analytische uitdrukkingen voor verschillende topologische eigenschappen, zoals het percolatiepunt.

In tegenstelling tot stap-polymerisatie, waarbij het polymeervormingsproces neerkomt op een willekeurige combinatie van monomeren, vormt keten-polymerisatie een kinetisch-gecontroleerde aaneenrijging van monomeereenheden, hetgeen tot aanmerkelijk andersoortige polymeer-topologieën kan leiden dan die verkregen door stap-polymerisatie. Omdat in het geval van keten-polymerisatie topologieën bepaald worden door hun ontstaansgeschiedenis, is het expliciet volgen van de globale eigenschappen van de polymeren gedurende het hele proces nodig. In hoofdstuk 3 passen we het configuratiemodel toe op keten-polymerisatie van een polymeernetwerk met hoge crosslink-dichtheid door een kinetisch model te gebruiken dat het gedrag op het niveau van lokale monomeereenheden beschrijft. Zo'n model voorziet wel in de distributie van de monomeerverdelingsgraad op elk moment. Op het globale niveau van het polymeer worden de topologische eigenschappen verkregen op basis van de puur lokale informatie beschikbaar via de monomeerverdelingsgraad, hetgeen tot verrassend goede resultaten leidt van dit configuratiemodel in vergelijking met conventionele modellen op basis van populatiebalansen. Om het configuratiemodel toe te kunnen passen op keten-polymerisatie en rekening te houden met het effect van de ontstaansgeschiedenis, breiden we het configuratiemodel uit met de theorie van gekleurde netwerken. Door het tijdstip, waarop een verbinding ontstaat, met een kleur weer te geven, konden we het effect van de ontstaansgeschiedenis op de netwerktopologie verdisconteren. In hoofdstuk 4 beschrijven we de succesvolle toepassing van gekleurde netwerken op levende polymerisatie en radicaal-polymerisatie van lineaire polymeerketens en van licht- en zwaar-vertakte polymeernetwerken.

De bekendste bezwaren tegen het door ons gebruikte configuratiemodel, maar ook tegen andere vaak gebruikt modellen in de polymeerchemie, hebben te maken met de beperkingen voortkomend uit de grove model-beschrijving van monomeren en voorts uit de onmogelijkheid om de voorspelde topologieën in de reële ruimte te plaatsen. In hoofdstuk 5 voeren we moleculaire simulaties (Molecular Dynamics) uit voor verschillende di(methyl)-acrylaten met uiteenlopende moleculaire afstand tussen de vinylgroepen. Met deze moleculaire simulaties konden we de effecten analyseren van diffusie, sterische hindering en de flexibiliteit van monomeer-moleculen op polymerisatiekinetiek

en polymeerstructuren. Ondanks het feit, dat de chemische structuur van de monomeren de polymerisatiekinetiek sterk blijkt te beïnvloeden, vinden we toch dat monomeerstructuur niet sterk bepalend is voor de topologische eigenschappen, wanneer we ze beschouwen als functie van conversie. Wel speelt de monomeerstructuur een belangrijke rol bij de vorming van kleine moleculaire lussen, die uit één of twee monomeereenheden bestaan. In hoofdstuk 6 bespreken we de kwestie van de volumetrische groei van gemodelleerde polymeernetwerken en het effect daarvan op verschillende topologische eigenschappen. Ook al bleek het rekening houden met volumetrische groei het netwerk aanzienlijk te veranderen qua structuur, we konden toch wiskundig bewijzen, dat het percolatiepunt niet verandert, wanneer we volumetrische groei aannemen.

Dit proefschrift heeft bijgedragen aan een dieper begrip van polymerisatieprocessen en hun effecten op polymeernetwerk-topologieën. Verder demonstreren we de vruchtbaarheid en het grote potentieel van het combineren van polymeermodellering met tools uit de netwerktheorie. Hoofdstuk 7 sluit dit proefschrift af met een overzicht van nog bestaande uitdagingen, die het toekomstig onderzoek op het snijvlak van polymeerchemie en netwerktheorie kunnen inspireren en aanmoedigen.