

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

КУРСОВАЯ РАБОТА

«Компьютерное моделирование эмульсионной поликонденсации и образования пленок на их основе»

Выполнил студент
207 группы
Шупанов Руслан Магерамович

Научный руководитель:
К.ф-м.н., н.с. Чертович Александр Викторович

Москва 2016

Постановка задачи.

В работе представлена методика создания и изучения мицелл, состоящих из диблоксополимеров и триблоксополимеров, для образования данных мицелл использовался простейший вид полимеризации — поликонденсации. Приведены графики блочно-массового распределения, изображения полученных мицелл и распределения для дибло- и триблоксополимеров. В будущем, планируется использовать полученные нами мицеллы для образования тонких полимерных пленок.

I. Введение.

Для дальнейшего ознакомления с работой введем некоторые базовые понятия :

1) **Полимеры** — неорганические и органические, аморфные и кристаллические вещества, состоящие из «мономерных звеньев», соединённых в длинные макромолекулы химическими связями. Сами же полимеры состоят из большого числа повторяющихся звеньев одинакового строения , эти звенья представляют собой определенный «структурный фрагмент», включающий в себя несколько атомов. Для получения полимеров используются реакции **полимеризации** или **поликонденсации**, в данной работе речь пойдет о последнем методе.

2) **Мицеллы** — это частица (средний размер мицелл от 10^{-5} до 10^{-7} см.) , состоящая из молекул или ионов, в которой гидрофобный радикал связан с полярной гидрофильной группой.

К настоящему моменту методика получения мицелл посредством поликонденсации пока никем не была реализована методами компьютерного моделирования . Однако, и работ о получении мицелл посредством поликонденсации буквально единицы и все они осуществлены на примере двумерного пространства . Интерес представляет, как и изучение данного направления моделирования, так и последующее практическое использование мицелл для создания полимерных пленок. В данной работе я смоделировал образование мицеллы при различных параметрах системы и получил распределения для дибло- и триблоксополимеров.

II. Эмульсионная полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация в эмульсии (эмульсионная полимеризация) – один из распространенных промышленных способов получения полимеров, осуществляемый в среде с поверхностью раздела между несмешивающимися фазами, одна из которых содержит мономер. Инициаторами эмульсионной полимеризации служат радикалы.

При проведении эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды чаще всего используют воду. Для стабилизации эмульсии используют поверхностно- активные вещества **ПАВ** (в нашем случае ПАВом служат диблоксополимеры ,**20А-1В** , **20А-2В** , **20А-3В**). При достаточно высоких концентрациях ПАВ в водных растворах образуются мицеллы эмульгатора. Мономер остается в системе в виде достаточно крупных капель (диаметр порядком 10^{-4} см), стабилизированных эмульгатором.

Сам процесс эмульсионной полимеризации происходит в мицелле и начинается при попадании в нее свободного инициатора (т.е. радикала), и заканчивается после полного израсходования мицеллярного эмульгатора, либо при попадании в эту же мицеллу второго радикала. Важно подчеркнуть, что мицеллы, а затем и образующиеся из них латексные частицы (**латексные частицы — это заподимеризовавшаяся полимерная частица**) служат эффективными ловушками для радикалов, также нужно сказать о том, что обратный выход радикалов из частиц в водную среду невозможен в виду нерастворимости полимера в воде, а значит можно значительно ускорить реакцию полимеризации, просто увеличив концентрацию свободных радикалов.

К преимуществам данного метода следует отнести скорость самой реакции полимеризации и простоту использования данного метода в промышленности. Недостатки метода в основном связаны с дополнительными затратами на очистку конечного продукта от эмульгатора.

В данной задаче я использовал более простой вид полимеризации, а именно реакцию **поликонденсации**.

Реакция поликонденсации— это процесс образования высокомолекулярных веществ (т.е. полимеров) из низкомолекулярных, зачастую идущих с выделением побочных продуктов (воды, аммиака, хлороводорода и других веществ). Для реакции поликонденсации также необходимо, чтобы молекулы исходного вещества могли реагировать не менее чем с двумя другими молекулами.

Крайне важно, что поликонденсация— это **ступенчатый процесс**, т.е. при реакции поликонденсации все цепи растут постепенно: сначала взаимодействуют между собой исходные мономеры, далее образовавшиеся соединения поочередно реагируют с молекулами тех же мономеров, образуя в итоге полимерное соединение.

В нашем случае к преимуществам выбранного для подобного исследования реакции поликонденсации следует отнести то, что:

- 1) Блочное-массовое распределение при гомополиконденсации, крайне точно описывается распределением Флори, что упрощает анализ полученных данных.
- 2) Простота моделирования (В моем случае мне был дан готовый исходный код ([dpdnanov1.25.F90](#)), который и был использован для моделирования поликонденсации мицелл).

III. Компьютерное моделирование. Метод DPD.

Прежде чем мы перейдем к описанию метода DPD, нужно разобраться для чего нужно компьютерное моделирование. Основная задача любой модели, в том числе компьютерной—это получить данные об объекте исследования, используя определенные теоретические выкладки и компьютерные расчеты, не проводя при этом дорогостоящие эксперименты. Хотя полученная модель может быть точной копией оригинала, но чаще всего в моделях воссоздаются какие-нибудь важные для данного исследования элементы,

а остальными пренебрегают. Это упрощает модель. Но с другой стороны, создать модель – точную копию оригинала – бывает абсолютно нереальной задачей.

Особенности компьютерного моделирования

Совершенствование вычислительной техники и широкое распространение персональных компьютеров открыло перед моделированием огромные перспективы для исследования процессов и явлений окружающего мира. Компьютерное моделирование – это в определенной степени, то же самое, описанное выше моделирование, но реализуемое с помощью компьютерной техники.

Обычно в компьютерном моделировании различные виды моделирования дополняют друг друга. Так, если математическая формула очень сложна, что не дает явного представления об описываемых ею процессах, то на помощь приходят графические и имитационные модели. Компьютерная визуализация может быть намного дешевле реального создания натуральных моделей. Теперь перейдем к методу использованному в данной задаче, методу **DPD**.

Диссипативная динамика частиц, DPD – метод компьютерного моделирования, позволяющий изучать динамические и реологические (т.е. изучение деформации и течения материалов) свойства жидкостей и полимерных расплавов. Объектами в DPD-моделировании являются точечные частицы, движущиеся в континуальном пространстве. Такие частицы представляют собой целые молекулы или группы молекул, внутренние степени свободы которых не рассматриваются.

С помощью DPD можно эффективно рассматривать поведение системы на существенно больших временных интервалах по сравнению с молекулярной динамикой, что позволяет изучать такие системы, как жидкости и полимерные расплавы. Кроме того, выбор случайных сил в методике DPD обеспечивают сохранение количества движения для каждой пары взаимодействующих частиц и поэтому корректно учитывает гидродинамические эффекты.

Данный метод впервые был предложен для моделирования простой жидкости в 1992 году, простыми жидкостями именуют жидкости, у которых нет химически связанных друг с другом атомов, образующих молекулы различной формы и размер. В 1995 году была предложена версия этого алгоритма, позволяющая моделировать связанные в цепь частицы. Система этих частиц представляет собой систему взаимодействующих точечных частиц, движение которых подчиняется второму закону Ньютона:

$$\frac{d \mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, m_i \frac{d \mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i, \quad (1)$$

где \mathbf{r}_i – координата частицы с номером i , \mathbf{v}_i – ее скорость, m_i – ее масса, \mathbf{f}_i – действующая сила. Как правило, для упрощения вычислений масса всех частиц принимается равной 1. Действующая на каждую частицу сила представляется в следующем виде:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^b + \mathbf{F}_{ij}^a + \mathbf{F}_{ij}^c + \mathbf{F}_{ij}^d + \mathbf{F}_{ij}^r) \quad (2)$$

где сумма берется по всем частицам, находящимся внутри радиуса обрезки потенциала r_c . Для системы с приведенными координатами этот радиус, как правило, принимается

равным $1.F_{ij}^c$ – это консервативная сила отталкивания, направленная вдоль линии, соединяющей центры частиц i и j . Оставшиеся силы являются диссипативной (F_{ij}^d) и случайной силой (F_{ij}^f).

В случае если в системе присутствуют связи (т.е. полимеры), то к консервативной силе отталкивания добавляется сила, описывающая взаимодействие связанных звеньев, которая не зависит от угла между связями:

$$F_{ij}^b = -K(r_{ij} - r_0)\hat{r}_{ij} \quad (3)$$

где K – жесткость связи, r_0 – равновесное расстояние между связанными звеньями.

Если у связей присутствует "изгиб" необходимо учесть силу F_{ij}^a , потенциал которой равен

$$U = K_a(\theta - \theta_0)^2 \quad (4)$$

Описанная модель была реализована в виде оригинального параллельного программного кода, который запускался на кластере "Ломоносов" Суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В.Ломоносов

IV. Другие работы по данной теме и их недостатки .

Работа 2011 года Jing-MingZhang

"Dissipative particle simulation study on controlling molecular weight distribution in emulsion polymerization" является одна из немногих работ посвященная эмульсионной полимеризации мицелл (полученных с помощью метода DPD в двумерном случае).

В результате данной работы Zhang пришел к нескольким важным выводам :

1) Концентрация мономера играет решающую роль в формировании полимеров с высокой молекулярным весом, т.е. при больших концентрациях мономера мы получаем полимеры больших размеров, это было наглядно показано на графиках блочно-массового распределения полученных Zhang при различных концентрациях мономера.

2) Повышение концентрации инициатора может существенно уменьшить молекулярный вес, однако коэффициент полидисперсности увеличивается, что видно из графиков, представленных ниже.

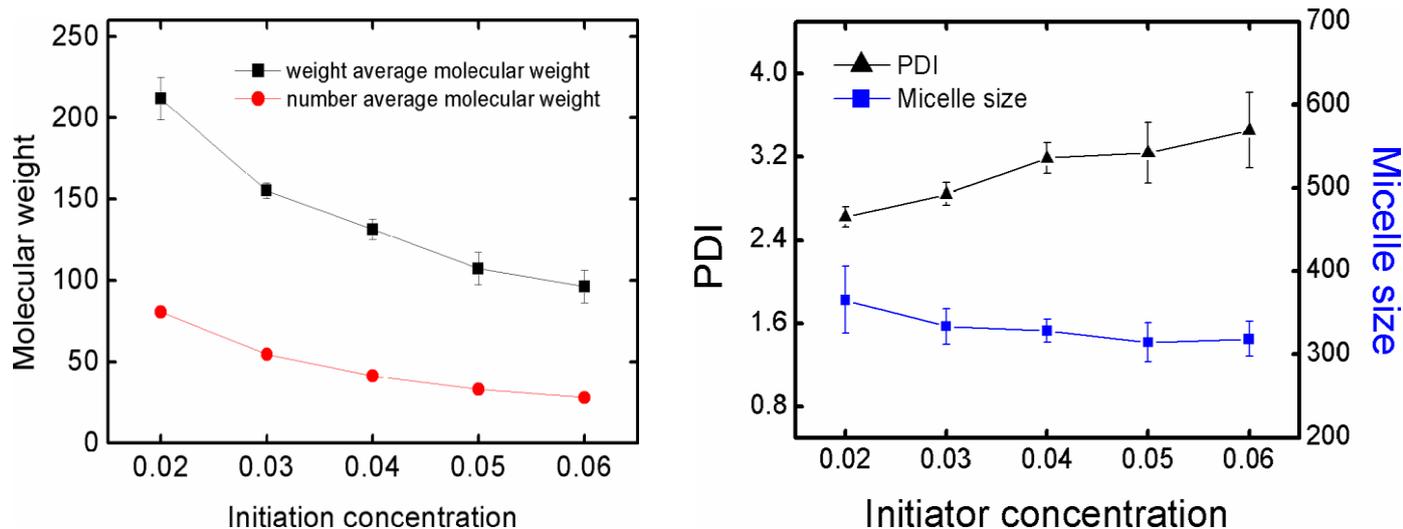


Рисунок 1. Данные графики были получены Jing-Ming Zhang в работе 2011 года "Dissipative particle simulation study on controlling molecular weight distribution in emulsion polymerization".

3) Увеличение скорости полимеризации может слегка сузить блочно-массовое распределение.

Также Zhang предположил, что с помощью варьирования длины цепей поверхностно-активного вещества, возможно получить оптимальное блочно-массовое распределение при эмульсионной полимеризации.

Однако, в работе Zhang есть один важный **недостаток**: в его работе рассматривается двумерный случай, а значит данная модель **возможно** не корректно описывает наблюдаемые в трехмерном случае реакцию эмульсионной полимеризации.

В моей же работе рассматривается поликонденсация в трехмерном случае, однако во многом эти системы сопоставимы и в дальнейшем мы сравним результаты, полученные мною и Zhang.

V. Результаты моделирования поликонденсации мицелл.

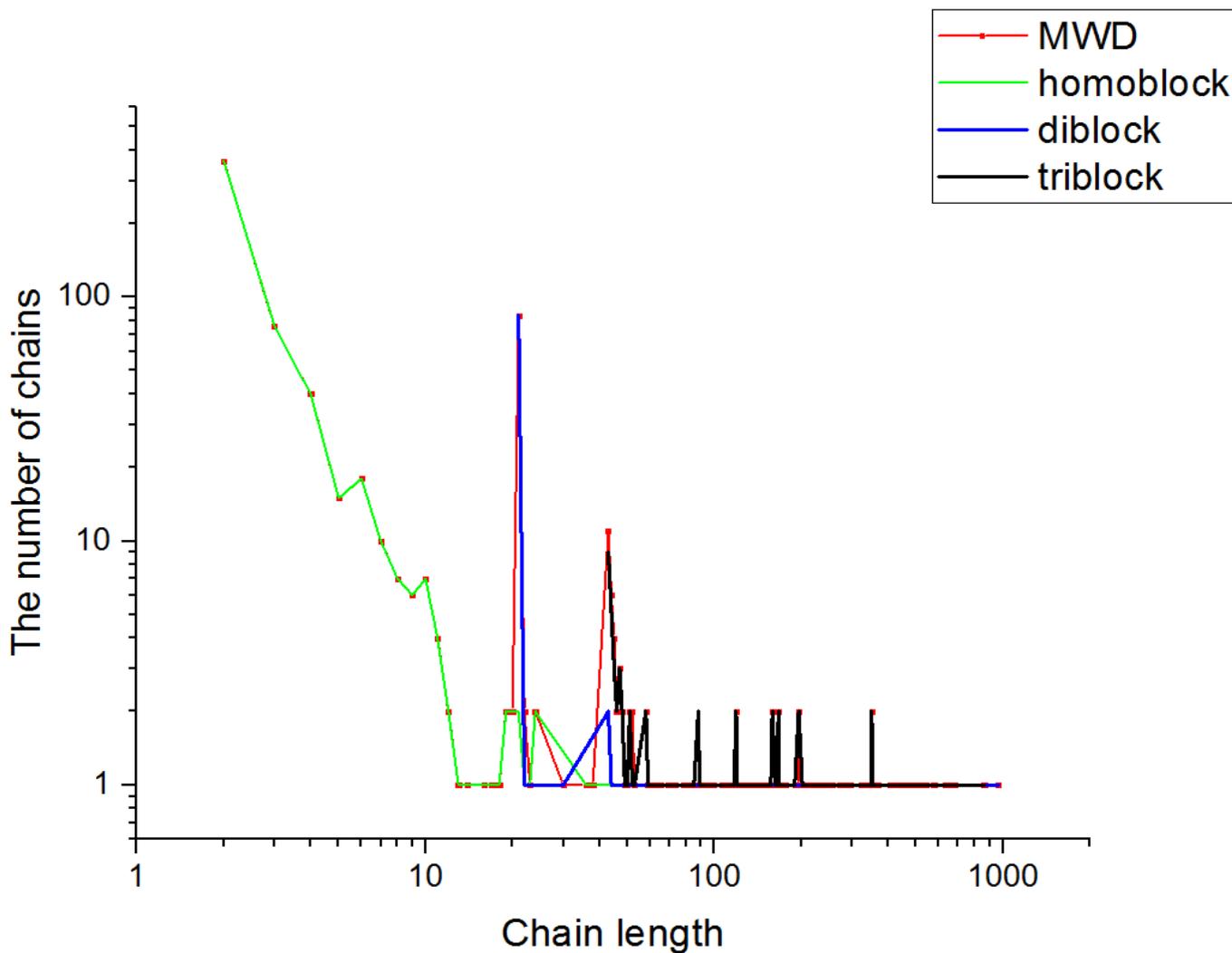


Рисунок 2. График блочно-массового распределения для системы с диблоксополимером 20А-1В, когда весь эмульгатор помещен в шар (количество шагов моделирования 10 млн.)

Для данного расчета была взята система с диблоксополимером 20А-1В; для данного диблока было произведен расчет при различных стартовых конформациях, о чем говорилось выше, в итоге были получены следующие значения :

Таблица 2.

Радиус мицеллы	% diblock	% triblock	% homoblock
Одна мицелла	33,89	60,29	5,82
Несколько мицелл	22,03	71,48	6,49

Таблица 1.

Радиус мицеллы	<n>diblock	<n>triblock	<n>homoblock
Одна мицелла	281	242	93
Несколько мицелл	172	238	92

Где % - это процент от количества образованных связей.

<n> - средняя длина цепи, зависящая от типа цепи.

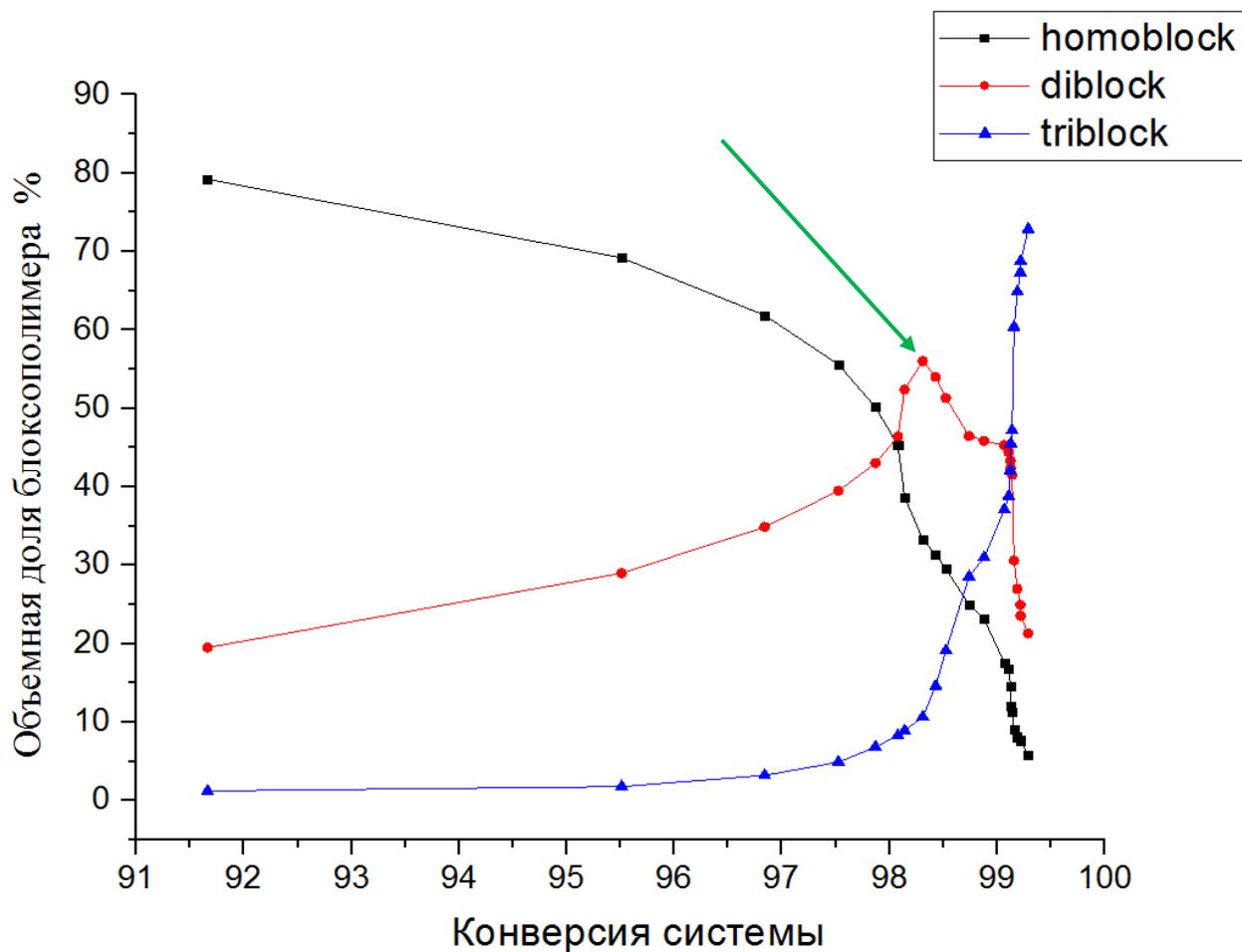


Рисунок 3. Влияние конверсии

График получен для диблоксополимера 20А-1В, когда весь эмульгатор находится в шаре. Как видно из графика при больших конверсиях системы (>99.2%) доля триблоков возрастает, доля же диблоков и гомоблоков наоборот убывает.

Данный пик будет изучаться в дальнейшем, так как измерения были проведены лишь единожды и мы не можем оценить ошибку полученных экспериментальных данных.

В результате выполнения данной работы, прежде всего было установлено что при разных длинах полимера , а именно 18А-3В , 19А-2В и 20А-1В получаются не только разные размеры мицелл , но и ПАВа, что совпадает с результатами, полученными Zhang. В отличие же от работы Zhang , здесь была использована поликонденсация , как и отмечалось ранее. Однако, в данной работе были использованы два способа получения мицелл при помощи поликонденсации:

1) Весь эмульгатор , который впоследствии и образует ядро мицеллы, помещен в шар , сами же диблоксополимеры распределены случайным образом в кубе моделирования размером : 60х60х60. Спустя некоторое время (3 млн. шагов моделирования) полимеры образуют корону над ядром мицеллы. Когда данная стартовая конформация системы собралась запускается процесс поликонденсации . В итоге мы получаем одну большую мицеллу , корону которой образуют диблоксополимеры.

2) Эмульгатор , как и полимеры распределен случайным образом в кубе моделирования, в результате стартовая конформация данной системы представляет собой несколько мелких мицелл. После процесса полимеризации система также представляет собой несколько мелких мицелл.

Также количество полимеров было выбрано равным 400, так как при таком числе диблоксополимеров у нас формируется достаточно плотная опушка и мицеллы, образованные любым из способов представленных выше , сохраняют свою форму. Таким образом, описанная здесь методика получения мицелл является одним из возможных способов их получения , так как к настоящему времени их фактически нет. Далее будут представлены несколько систем , полученных разными способами.

Дальнейшее использование мицелл.

Конечно , смоделировать получение мицелл интересный и полезный процесс, однако намного бóльший интерес представляет именно практическое применение данных мицелл, коим является полимерная пленка. Для полного описания метода получения необходимо ввести определение полимерной пленки, так в "общем" определении это сплошные слои полимеров толщиной до 0,2-0,3 мм. В данной работе будет предложен один из возможных способов формирования структурированных полимерных пленок, Таким способом является изготовление пленок из заранее сформированных в растворе структурных блоков. Такими блоками могут быть, например, сферические или цилиндрические мицеллы диблоксополимера в селективном растворителе, в нашем случае растворитель является «хорошим» для блоков оболочки мицеллы и «плохим» для блоков ядра мицеллы. После полива пленки и аккуратного удаления растворителя (вакуумированием или обычным испарением) такие пленки будут сохранять в своей толще структуру и форму отдельных «строительных блоков». При этом такая структура уже будет находиться в локальном минимуме. Более того, если этот минимум будет достаточно устойчивым (т.е. степень несовместимости будет высокой, а растворитель будет удален быстро), то можно ожидать получить нестандартные фазы, такие как

«инвертированные» мицеллы и цилиндры. Однако сейчас достоверно определить тенденции и закономерности стабильного получения структурированной пленки из мицеллярной дисперсии блоксополимера пока не удается. Кроме того, количество варьируемых параметров при синтезе весьма обширно, и исследовать все варианты и зависимости очень трудоемко. В этом случае на помощь может прийти компьютерное моделирование, с помощью которого можно попытаться определить границы устойчивости пленок из мицелл. Также в работе П.И.Коса, А.В.Чертовича " Концентрированные дисперсии и расплавы из блок-сополимерных мицелл: компьютерное моделирование" было показано, что :

- 1) Одними только гидрофобно-гидрофильными взаимодействиями реализовать устойчивые мицеллы в пленке невозможно, требуются дополнительные механизмы и взаимодействия .
- 2) При формировании пленки из мицелл желательно иметь заряженные группы на гидрофильных блоках: либо за счет диссоциации, либо путем добавления дополнительных ионогенных групп. Это может привести к дополнительному связыванию остаточного растворителя и формированию ионных пар и мультиплетов.
- 3) Не следует стремиться к очень маленьким мицеллам в эмульсии: чем больше размер мицеллы, тем более длинные гидрофобные блоки она будет содержать, а значит тем сложнее гидрофобным блокам будет распутаться и значит , что стабильность мицелл повысится.

Исходя из данных выводов логично предположить, что мицеллы, полученные при выполнении данной работы могут быть "достаточно" устойчивыми, однако эта задача требует дополнительных вычислений , которые в рамке данной задачи не проводились.

V.Заключение.

В данной работе представлена оригинальная методика создания мицелл из блоксополимеров, которая может быть использована в дальнейшем при создании полимерных пленок. Исходя из результатов поликонденсации системы при длине блоксополимера 20А-1В можно сделать следующие выводы :

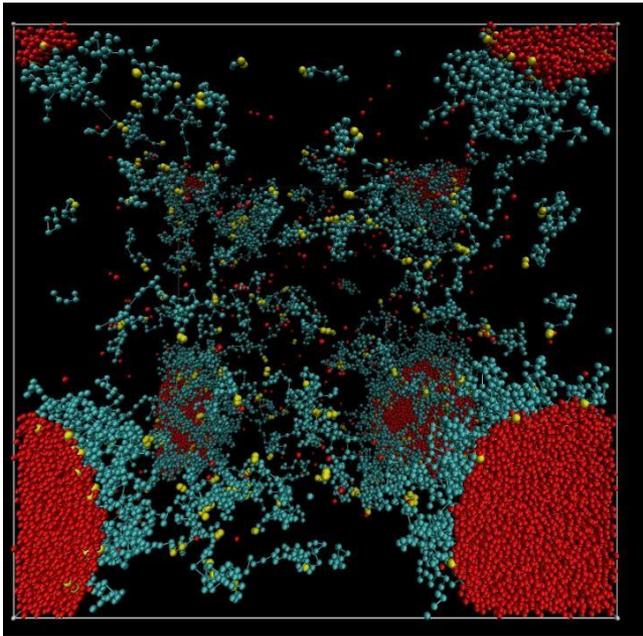
- 1) При очень высокой степени конверсии системы (>99.2%) количество триблоков резко возрастает , а значит возможно устойчивость мицелл возрастает, что еще не было проверенно и требует дополнительных расчетов.
- 2) С помощью варьирования длины цепей поверхностно-активного вещества, можно получить различные размеры мицелл и концентрации свободного ПАВ , значит возможно получить оптимальное блочно-массовое распределение при эмульсионной поликонденсации .

Литература

1. Groot R. D., Warren P. B. // *J. Chem. Phys.* – 1997 – V. 107, 4423.
2. Chertovich A., Kos P. // *J. Chem. Phys.* – 2015 – Structure and stability of block-copolymer films from micellar dispersions: computer simulation
3. JING-MING ZHANG et al, *J. Theor. Comput. Chem.* **10**, 615 (2011)
4. Stuart C. Thickett and Robert G. Gilbert. Commissioned by A. Müller Volume 48, Issue 24, 16 November 2007, Pages 6965-6991
5. Физика в мире полимеров, Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., 1989.

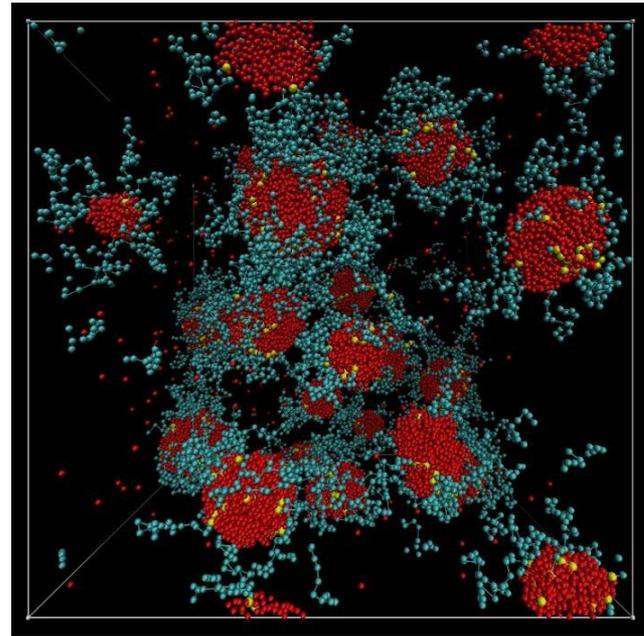
1. Формирование мицелл и поликонденсация. Приложение.

400x20A2B+10%B



Одна мицелла, много
свободного ПАВ и немного
мономера

400x20A2B+ 10%B

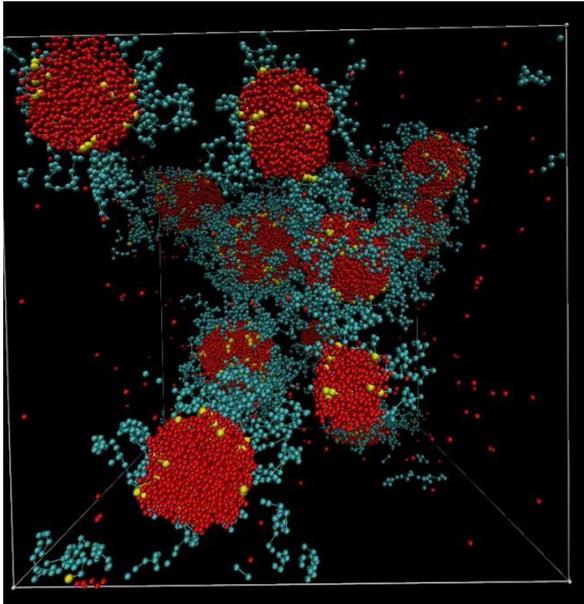


Несколько небольших мицелл,
нет свободного ПАВ и немного
мономера

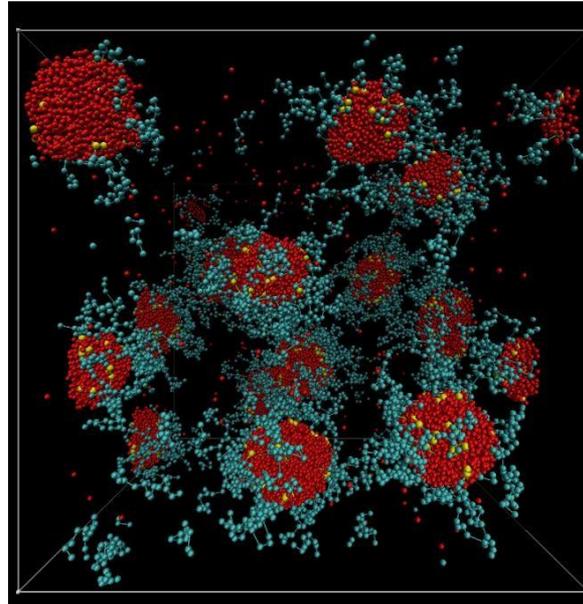
Параметры моделирования: $\alpha_{WA} = 25$, $\alpha_{AB} = 45$, $\alpha_{WB} = 45$, $\alpha_{WM} = 45$

1. Формирование мицелл и поликонденсация. Приложение.

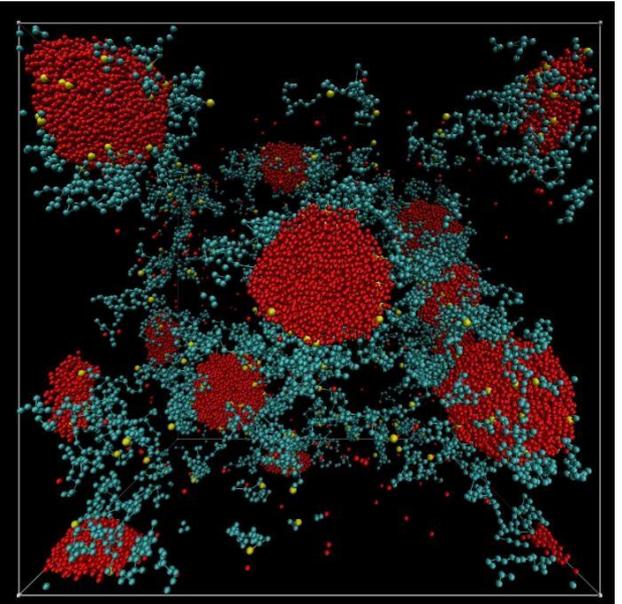
400x18A3B + 10%
B



400x19A2B + 10%B



400x20A1B + 10%B



Средние мицеллы, весь
ПАВ на мицеллах

Мелкие мицеллы, весь
ПАВ на мицеллах

Крупные мицеллы,
заметная концентрация
свободного ПАВ

Во всех случаях концентрация мономера в растворителе примерно одинаковая.

График блочно-массового распределения для системы с диблоксополимером 19А-2В, когда весь эмульгатор помещен в шар (количество шагов моделирования 3 млн.)

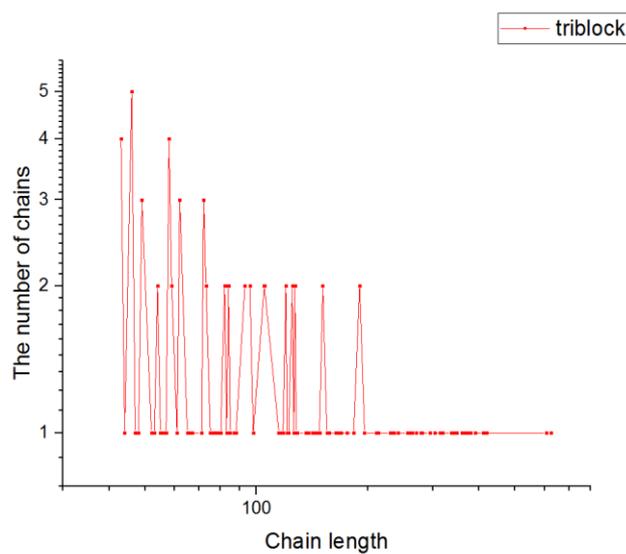
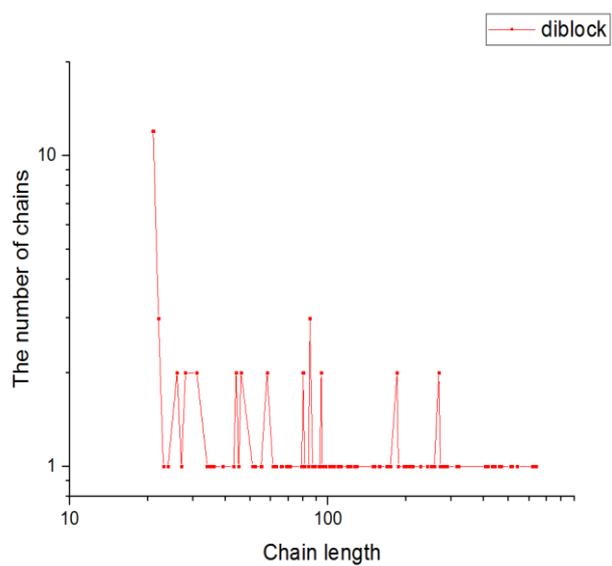
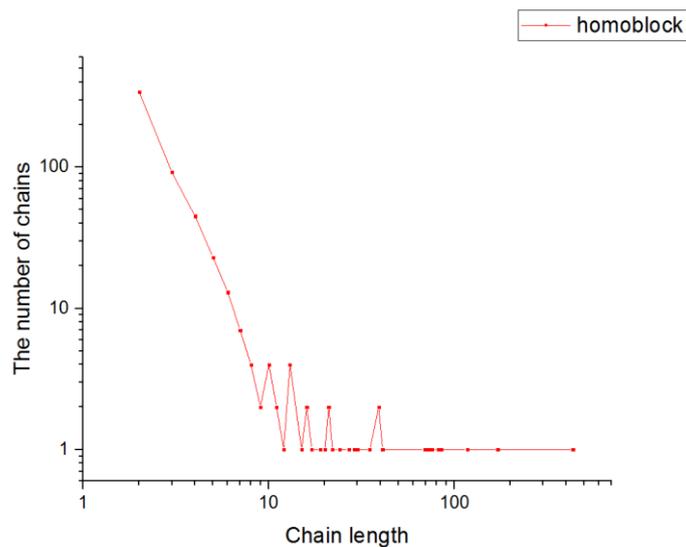
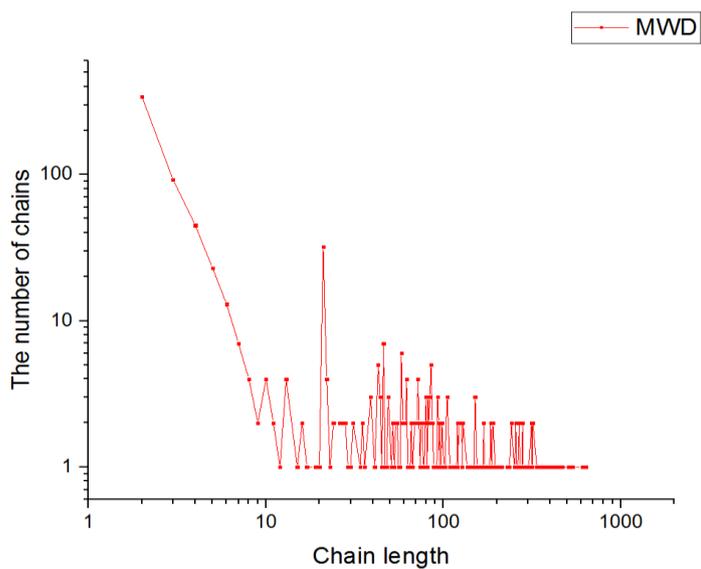


График блочно-массового распределения для системы с диблоксополимером 20А-1В, когда весь эмульгатор помещен в шар (количество шагов моделирования 3 млн.)

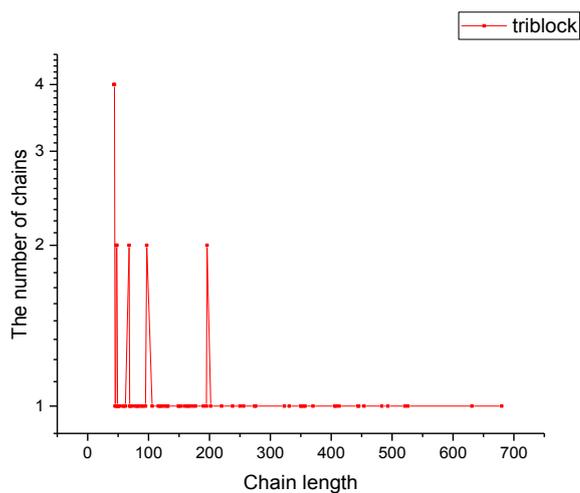
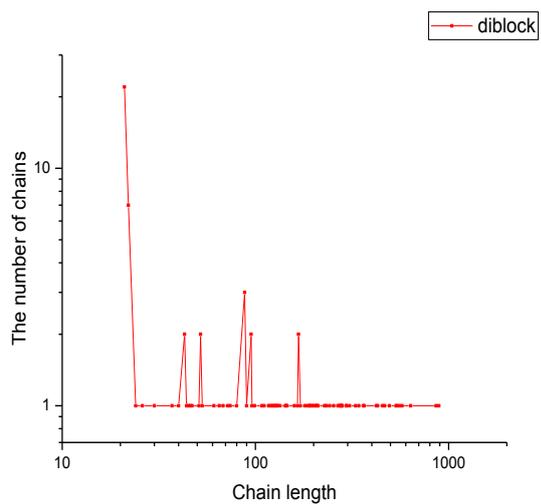
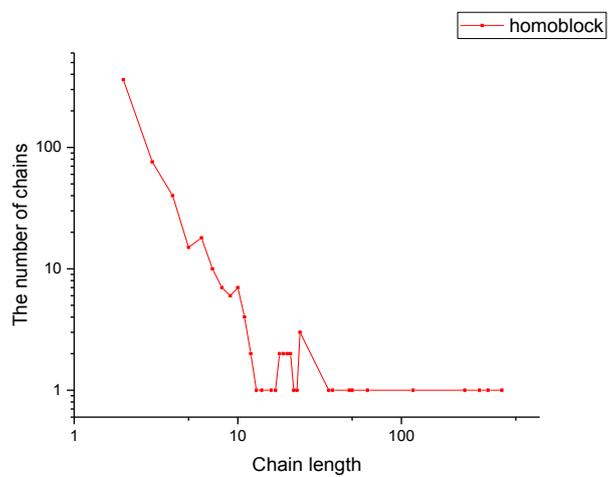
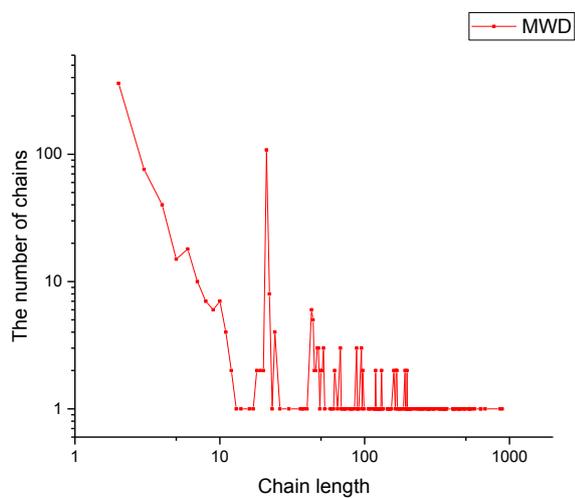


График блочно-массового распределения для системы с диблоксополимером 20А-1В, когда весь эмульгатор распределен случайным образом (количество шагов моделирования 6 млн.).

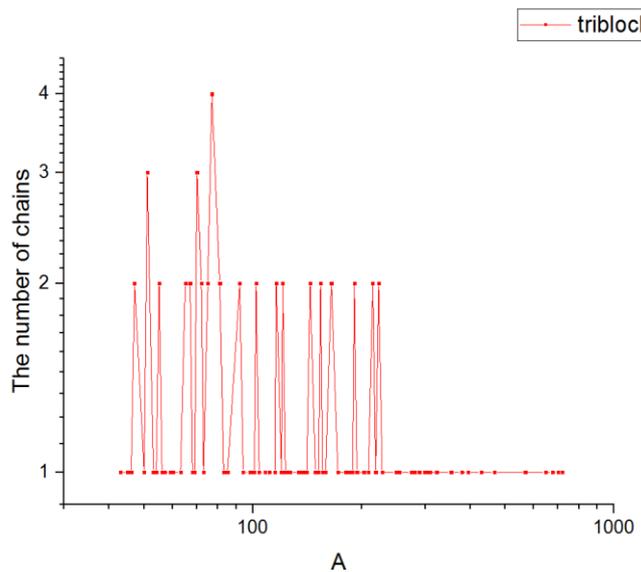
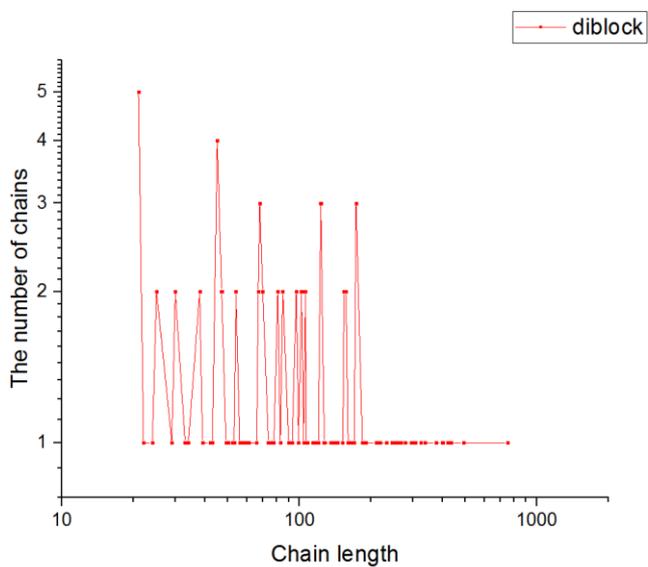
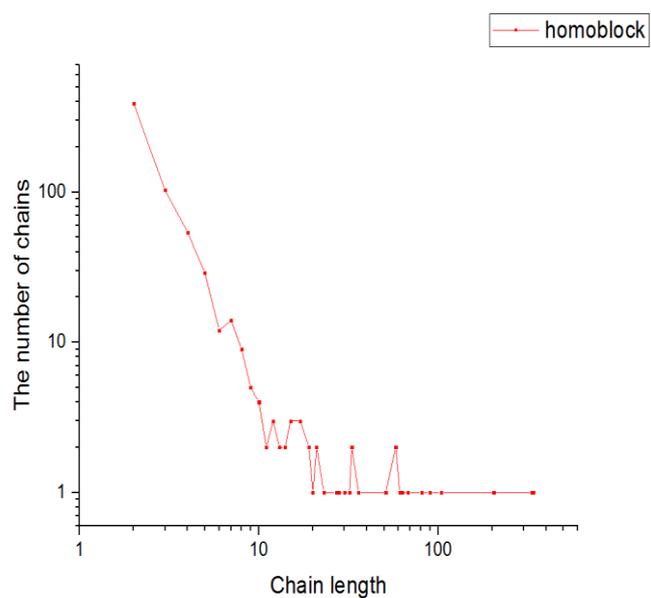
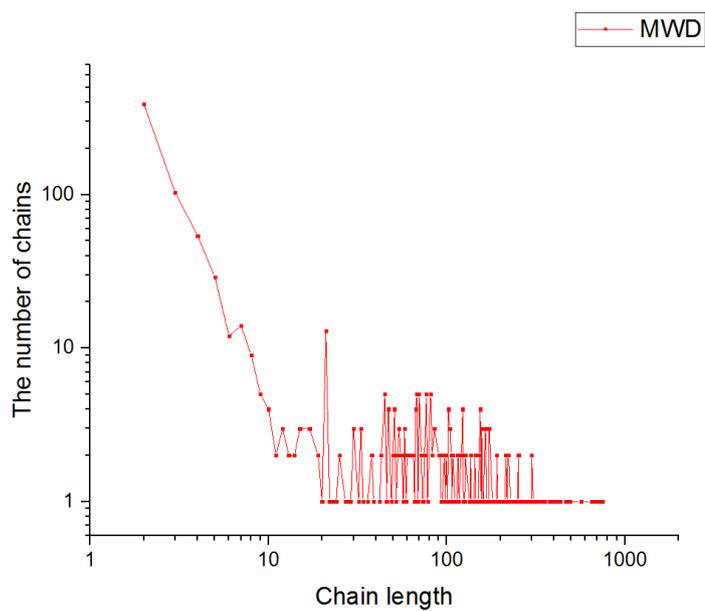


График блочно-массового распределения для системы с диблоксополимером 19А-2В, когда весь эмульгатор распределен случайным образом (количество шагов моделирования 3 млн.).

