

Компьютерный синтез сверхсшитого полистирола: полноатомное моделирование

А.А. Лазутин¹, А.А. Глаголева¹, В.В. Василевская¹, А.Р. Хохлов^{1,2}

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
ул. Вавилова, 28, г. Москва, 119991, Россия

²Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, стр. 2, г. Москва, 119991, Россия

E-mail: vvas@polly.phys.msu.ru

Статья поступила в редакцию 15 августа 2016 г., опубликована онлайн 26 декабря 2016 г.

Впервые специальное силовое поле ReaxFF использовано для описания процесса синтеза полимерных сеток и проведено полноатомное моделирование межмолекулярного сшивания полистирола. В рамках полноатомных расчетов вычислены плотность полимера, удельная поверхность, коэффициент теплового расширения образцов сеток с различной степенью сшивки. Результаты расчетов находятся в согласии с экспериментальными данными.

Вперше спеціальне силове поле ReaxFF використано для опису процесу синтезу полімерних сіток та проведено повноатомне моделювання міжмолекулярного зшивання полістиролу. У рамках повноатомних розрахунків обчислено щільність полімеру, питома поверхня, коефіцієнт теплового розширення зразків сіток з різною мірою зшивання. Результати розрахунків знаходяться у згоді з експериментальними даними.

PACS: 82.20.Wt Компьютерное моделирование; имитация;
82.30.Cf Атом и основные реакции радикалов, цепные реакции, межмолекулярное взаимодействие;
82.35.Lg Физические свойства полимеров.

Ключевые слова: полноатомное компьютерное моделирование, сверхсшитый полистирол.

Введение

Полимерные сетки называют сверхсшитыми, если полное число сшивок в них сопоставимо с числом мономерных звеньев. В таких сетках практически каждое мономерное звено участвует в сшивках, более того, оно может быть соединено с несколькими мономерными звеньями других цепей. Например, фенильное кольцо сверхсшитого полистирола может иметь до пяти сшивок [1], мономерное звено сеток на основе полиэдральных олигомерных силесквioxанов (POSS) — до восьми сшивок [2].

Сверхсшитые сетки обладают огромной внутренней удельной поверхностью, но при этом относительно небольшим средним размером пор и узким распределением пор по размерам. Другим уникальным свойством сверхсшитых полимерных сеток является их способность набухать в растворителях с различным сродством к полимеру и адсорбировать практически любые вещества [1,3–5]. Первые образцы сверхсшитых сеток —

сверхсшитый полистирол, были получены в конце 1960-х годов в Институте элементоорганических соединений РАН [3]. С тех пор сверхсшитый полистирол нашел широкое применение в промышленности и научных исследованиях, а не так давно сверхсшитые сетки стали изготавливать на основе других макромолекул [1–6].

Один из способов получения сверхсшитых полимерных сеток — проведение быстрого сшивания по всему объему полимера, набухшего в хорошем растворителе. Быстрое образование большого числа сшивок фиксирует набухшее состояние макромолекул и препятствует релаксации этого состояния при изменении внешних условий. Вследствие этого в высушенном состоянии сверхсшитые сетки несут значительные внутренние напряжения, чтобы избавиться от которых они впитывают практически любые жидкости или газы [5]. Такое феноменологическое объяснение необычных свойств сверхсшитых сеток предложено М.П. Цюрипой и В.А. Даванковым [5], но на данный момент не подкреплено

теоретически, поскольку все существующие теоретические подходы разработаны для полимерных сеток с малой плотностью сшивок и длинными субцепями [7].

Строение сверхсшитых сеток изучают методом компьютерного моделирования с помощью различных вычислительных методик. Некоторые из них используют инструменты Material Studio и разработанные самостоятельно программы для создания предварительно заданных структур [8–10], в то время как другие имитируют, с различным уровнем детализации, процедуру химического синтеза сверхсшитых сеток [11–18].

В работах [11–15] компьютерный синтез сверхсшитых макромолекул проводился в рамках модели объединенного атома, в которой (как следует уже из названия) атомы, составляющие макромолекулы, объединяются по определенным правилам в группы («объединенные атомы») и при расчетах взаимодействия внутри группы не рассматриваются, а учитываются исключительно эффективные взаимодействия между группами атомов. Работы [11–13] посвящены формированию внутримолекулярных сшивок в одиночной макромолекуле в вакууме (для полистирола [11,13] и сополимера полистирола с бензоциклобутеном [12]). В работе [14] алгоритм компьютерного «синтеза» сверхсшитых сеток полидихлороксилену с одновременным образованием полимерных цепей и сшивок был реализован путем повторяющихся циклов формирования связей и уравнивания системы. Этот же алгоритм был использован в два этапа, чтобы сначала получить линейные макромолекулы сополимера стирола с винилбензилхлоридом, а затем сшить их в набухшем состоянии [15].

Детальное мультимасштабное моделирование синтеза сверхсшитого полистирола и исследование свойств полученных сеток проведено в работах [16–18]. Вычисления начинались с атомистического моделирования раствора полистирола в дихлорэтаноле. Результаты этих вычислений были использованы для создания огрубленной мезоскопической модели, которая применялась для моделирования процесса сшивания. После сшивания было проведено обратное картирование в полноатомную структуру. Этот подход позволил провести компьютерный синтез достаточно крупных образцов, а затем проанализировать их микроструктуру и вычислить макроскопические свойства. Отметим, что, несмотря на то, что результаты расчетов [16–18] находятся в хорошем согласии с экспериментом, то обстоятельство, что непосредственно синтез проводился для специальным образом сконструированных, но мезоскопических моделей, может оказаться существенным, поскольку такого рода синтез не учитывает естественные ограничения, связанные с возможными сверхнапряжениями в цепях при столь высокой плотности сшивания.

В настоящей работе методом молекулярной динамики проведено полноатомное моделирование межмолекулярного сшивания полистирола с частично хлормети-

лированными мономерными звеньями в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса [1,3–5]. Было использовано силовое поле ReaxFF [19], разработанное для молекулярно-динамического моделирования больших систем, в которых протекают реакции. ReaxFF основывается на понятии о соотношении между порядком связи и длиной связи, впервые введенном Tersoff [20] и расширенном для углеродной химии Brenner [21]. Порядок связей рассчитывали с помощью оригинального выражения [19], содержащего межатомные расстояния, равновесные длины связей, валентности атомов и различные эмпирические параметры.

Параметры для ReaxFF выбирают так, чтобы наиболее точно описать исследуемую реакцию. Исходные математические выражения для данного поля были разработаны для описания газофазных реакций с участием углеводородов [19]. На сегодняшний день ReaxFF расширен для исследования многих систем и процессов: окисление углеводородов [22], образование углеродных нанотрубок, катализируемое металлом [23], гидриды металлов [24], катализ на металлах [25] и оксидах металлов [26], коррозия меди в водной среде [27], высокоэнергетические материалы [28], ионы хлора и хлорида меди в водной фазе [29], самосборка SbCl_3 и 1,4-диоксана [30]. Решение каждой из этих задач сопровождалось подбором параметров ReaxFF и квантово-химическими расчетами. Таким образом, параметры ReaxFF детально разработаны для углерода, водорода и кислорода [19,22,23], а также представлены для Sb и Cl [30].

Преимущество ReaxFF состоит в том, что порядки связей в данной модели изменяются непрерывно и выражения для энергий межатомных взаимодействий не зависят от присутствия связей, что позволяет моделировать довольно большие реакционно-способные системы на атомистическом уровне.

Модель и техника эксперимента

В соответствии с поставленными целями были проведены реакции сшивания полистирола с частично хлорметиловыми мономерными звеньями, растворенного в дихлорэтаноле [16]. Это реакция Фриделя–Крафтса, и она проходит в присутствии катализатора, в роли которого могут выступать хлориды различных металлов SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_3 , ZnCl_2 и т.п. В настоящей работе в качестве катализатора был выбран довольно редко применяемый на практике хлорид сурьмы (III) SbCl_3 . Причина такого выбора обусловлена тем, что в оригинальном виде [19] силовое поле ReaxFF не включает параметры потенциала для всех перечисленных атомов металлов и хлора, а в работе [30] эти параметры были рассчитаны для атомов хлора Cl и сурьмы Sb . Расчеты для других катализаторов Фриделя–Крафтса нами не были найдены.

Схема реакции показана на рис. 1. Катализатор SbCl_3 отрывает хлор у CH_2Cl -группы и образует отрицательно заряженный комплекс SbCl_4^- . Атом углерода фенильного кольца депротонируется под действием активированной CH_2 -группы. В результате образуется химическая связь, так называемый метиленовый мостик, высвобождается HCl и восстанавливается катализатор. На рис. 1 показан дифенилметиленовый мостик, соединяющий фенильные кольца в пара-положении (*p*). Однако мостики могут формироваться и в мета-положении фенильного кольца (*m*).

Компьютерное моделирование состоит из трех этапов. На первом, предварительном этапе происходит подготовка раствора полистирола с заданными свойствами. На втором этапе — синтез сверхсшитой сетки. На заключительном этапе система уравнивается, а затем вычисляются макроскопические свойства сетки.

Предварительный этап. Исходная система содержит 16 макромолекул полистирола и 16 молекул катализатора SbCl_3 . Каждая макромолекула состоит из $N = 20$ мономерных звеньев. Половина мономерных звеньев хлорметилована либо в пара- (50%), либо в мета- (50%) положении. Положение заместителя и положение хлорметилованного мономерного звена в цепи выбиралось случайно для каждой макромолекулы. Растворитель (дихлорэтан) учитывался неявно заданием размера ячейки таким образом, чтобы концентрация полимера была такой же, как в 70% г/мл растворе полистирола в дихлорэтане (подробнее см. [16,31]).

Для приготовления требуемой системы макромолекулы сначала помещаются в большую кубическую ячейку со стороной 78 Å и перемешиваются в NVT ансамбле. Затем ячейку сжимают в NPT ансамбле при высоком давлении $P = 100$ атм ($T = 373$ К). При достижении требуемого размера ячейки — сторона ячейки 45,9 Å и концентрация полимера 70 % г/мл — сжатие останавливается. Затем молекулы еще раз перемешиваются в NVT ансамбле при температуре 373 К.

Реакция сшивания. Моделирование реакции сшивания проводилось с помощью силового поля ReaxFF. Потенциальный барьер реакции был снижен значительным увеличением температуры (до 1000 К) и модификацией некоторых параметров взаимодействия по сравнению с основным силовым полем ReaxFF и силовым

полем из [30]. А именно, для сохранения в столь агрессивных условиях геометрии хлорметилованных звеньев (длин связи и величин углов) были значительно (в два раза) увеличены соответствующие энергии. Энергия взаимодействия атомов хлора с атомом углерода в хлорметилованной группе CH_2Cl была значительно уменьшена, тогда как притяжение между атомами сурьмы и хлора было, напротив, увеличено. Так что первая часть реакции (удаление атома хлора из хлорметилованной группы и его присоединение к SbCl_3), показанная на рис. 1, была полностью устранена. Для ускорения второго этапа реакции притяжение атома углерода в бензольном кольце в пара- и мета-положениях с атомами углерода хлорметилованного звена было увеличено, в то время как их притяжение к атомам водорода было уменьшено. Такого рода изменения параметров системы позволяют значительно ускорить реакцию, провести ее для достаточно большого числа молекул и исследовать полученные системы при явном учете всех атомов, они могут быть рассмотрены как частный случай так называемой ускоренной молекулярной динамики (accelerated molecular dynamics) [32].

Реакция проходила при постоянном объеме (в каноническом ансамбле), когда согласно протоколу ReaxFF, порядок связи между хлорметилованной группой и одним из углеродов фенильного кольца становился больше, чем граничное значение 0,3. Процесс связывания приостанавливался при достижении доли прореагировавших хлорметилованных групп Δ заданных значений (от $\Delta = 0,2$ до Δ_{max}), и был остановлен полностью при достижении максимального значения $\Delta = \Delta_{\text{max}}$, когда на протяжении значительного времени (1 нс) не было образовано ни одной связи.

Уравнивание. Системы с фиксированной долей прореагировавших звеньев (от $\Delta = 0,2$ до Δ_{max}) уравнивались в NPT ансамбле при давлении $P = 1$ атм и температуре $T = 300$ К. Для подавления дальнейшей реакции катализатор удалялся из этих систем до начала уравнивания, удалялись также молекулы HCl , а все вышеописанные модификации силовых параметров ReaxFF, призванные снизить барьер реакции и максимально при этом сохранить геометрию связей, отменялись. Уравнивание продолжалось до тех пор, пока не достигался равновесный объем системы [16]. Полученные образцы соответствуют высушенным (без растворителя) образцам полистирола, молекулы которого связаны между собой различным числом дифенилметиленовых мостиков.

Для каждого из полученных образцов были определены плотность полимера ρ , удельная поверхность S_{app} и коэффициент теплового расширения α_V .

Плотность образца ρ была вычислена как отношение массы всех атомов образца к равновесному объему ячейки, удельная поверхность S_{app} — как площадь, доступная для пробной частицы с радиусом атома

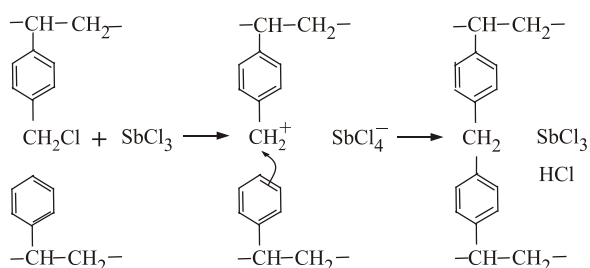


Рис. 1. Схема синтеза сверхсшитого полистирола.

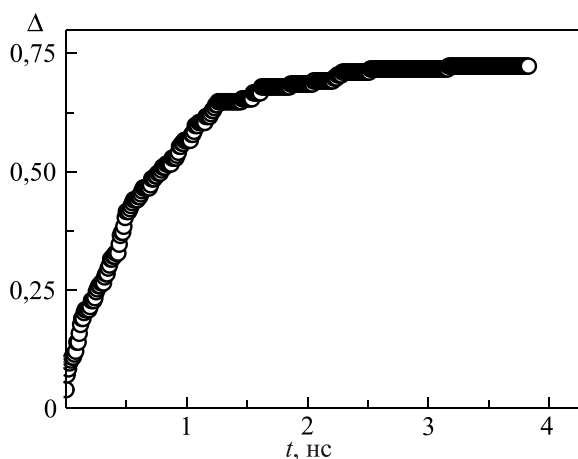


Рис. 2. Доля Δ прореагировавших хлорметильных групп как функция времени реакции t .

гелия $r = 1,29 \text{ \AA}$, отнесенная к массе образца [18,33,34]. Для определения коэффициента объемного теплового расширения α_V , температура системы была плавно увеличена до 400 К, система уравновешена и определен ее равновесный объем.

Коэффициент объемного теплового расширения $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ вычислен согласно формуле:

$$\alpha_V = \frac{1}{V_{300}} \frac{V_{400} - V_{300}}{100},$$

где V_{300} и V_{400} — это объем системы при давлении $P = 1 \text{ атм}$ и температуре $T = 300$ и 400 К соответственно.

Компьютерные эксперименты проводились с использованием пакета LAMMPS для молекулярной динамики [35] и вычислительных ресурсов Суперкомпьютерного центра МГУ им. М.В. Ломоносова [36].

Результаты представлены в следующем разделе.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 изображена зависимость доли Δ прореагировавших хлорметильных групп от времени реакции t .

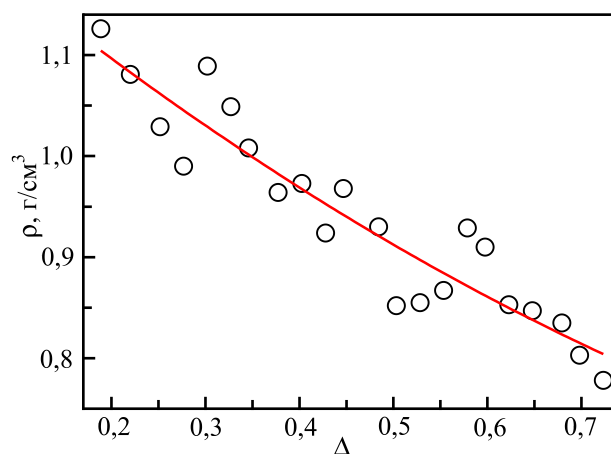


Рис. 3. Зависимость удельной плотности полимера ρ от доли прореагировавших звеньев Δ . $T = 300 \text{ К}$.

Видно, что приблизительно 50% хлорметильных групп реагирует в течение первой наносекунды. Затем реакция замедляется и задолго до полной конверсии при $\Delta < 1$ практически останавливается. Действительно, видно, что в интервале от $t = 3$ до 4 нс не образовалось ни одной связи. Отметим, что плотность сшивок весьма велика уже при $\Delta \sim 0,2$, когда одна сшивка в среднем приходится на каждые десять звеньев. При $\Delta \sim 0,75$ на каждые восемь звеньев приходится три сшивки.

Вычисления показали, что чем выше плотность сшивки, тем меньше сокращаются размеры образца при высушивании и тем, соответственно, ниже плотность ρ полимера в сухих образцах. Зависимость плотности «высушенных» образцов от доли прореагировавших звеньев показана на рис. 3. Видно, что при $\Delta = 0,2$ плотность полимера ρ еще близка к плотности расплава полистирола [31,37] при $T = 300 \text{ К}$. По мере увеличения Δ величина ρ уменьшается и при $\Delta \sim 0,7$ становится значительно, почти на 30%, меньше плотности полистирола в расплаве.

На рис. 4 представлены мгновенные снимки образцов с различной плотностью сшивок после «высушивания». Видно, что при $\Delta = 0,2$ образец довольно однородный и

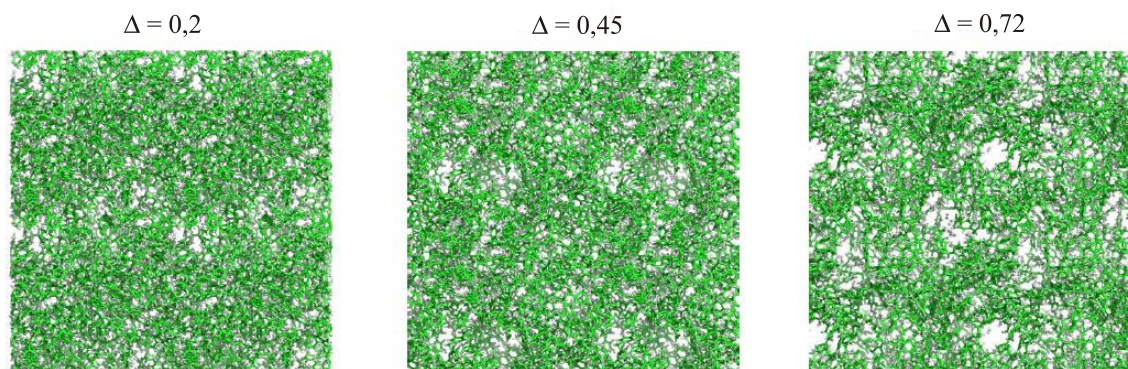


Рис. 4. Мгновенные снимки ячейки моделирования при различной доле прореагировавших звеньев Δ .

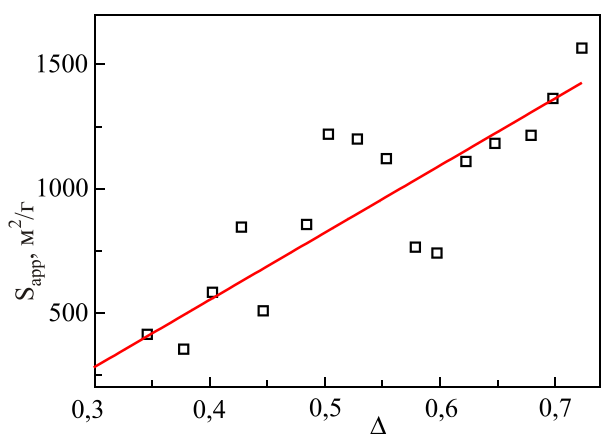


Рис. 5. Внутренняя удельная поверхность S_{app} в зависимости от доли прореагировавших звеньев Δ .

макромолекулы относительно гомогенно распределены по всей ячейке. При $\Delta = 0,72$ образец существенно неоднороден, в нем области, содержащие полимер, сосуществуют с довольно обширными пустыми полостями. Размеры таких областей изменяются от 5 до 10 нм.

На рис. 5 представлена зависимость внутренней удельной поверхности S_{app} образца сетки от Δ .

Видно, что по мере увеличения Δ величина S_{app} существенно растет. В интервале от $\Delta = 0,4$ до $0,7$ значение S_{app} увеличивается в несколько раз. Эти данные находятся в соответствии с визуальным анализом, а также литературными экспериментальными данными, согласно которым удельная поверхность сверхсшитого полистирола S_{app} достигает $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ [3,5].

Расчитанный согласно описанной выше методике коэффициент теплового расширения плотно сшитых полимерных сеток составил $\alpha_V (\Delta = 0,72) = \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, что на порядок меньше, чем коэффициент теплового расширения расплава линейного полистирола [38].

Таким образом, с целью максимально близкого описания в компьютерном эксперименте реальных процессов нами впервые проведен «компьютерный синтез» сверхсшитого полистирола в рамках полноатомной модели с использованием специального силового поля ReaxFF. Можно заключить, что, несмотря на высокий уровень детализации, модель позволяет проводить исследования достаточно больших систем, а определенные в рамках компьютерного эксперимента значения удельной плотности, внутренней поверхности, коэффициента теплового расширения находятся в хорошем (как качественном, так и количественном) согласии с литературными экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 14-03-00073). Авторы выражают благодарность профессору, д.х.н. В.А. Даванкову, д.х.н. М.П. Цюрупе и д.х.н. А.В. Пастухову за плодотворные обсуждения.

1. M.P. Tsyurupa, Z.K. Blinnikova, Yu.A. Davidovich, S.E. Lyubimov, A.V. Naumkin, and V.A. Davankov, *React. Funct. Polym.* **72**, 973 (2012).
2. S. Neyertz, D. Brown, M.J.T. Raaijmakers, and N.E. Benes, *Comp. Mater. Sci.* **117**, 338 (2016).
3. S.V. Rogozhin, V.A. Davankov, and M.P. Tsyurupa, *Patent USSR 299165* (1969).
4. A.V. Pastukhov, M.P. Tsyurupa, and V.A. Davankov, *J. Pol. Sci. B: Polym. Phys.* **37**, 2324 (1999).
5. V.A. Davankov and M.P. Tsyurupa, *React. Funct. Polym.* **66**, 181 (2006).
6. J. Germain, J.M.J. Frechet, and F. Svec, *Small* **5**, 1098 (2009).
7. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.* **66**, 5720 (1977).
8. C.D. Wood, B. Tan, A. Trewin, H. Niu, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, Y.Z. Khimiyak, N.L. Campbell, R. Kirk, E. Stockel, and A.I. Cooper, *Chem. Mater.* **19**, 2034 (2007).
9. A. Trewin, D.J. Willock, and A.I. Cooper, *J. Phys. Chem. C* **112**, 20549 (2008).
10. S.A. Hall, B.J. Howlin, I. Hamerton, A. Baidak, C. Billaud, and S. Ward, *PLoS ONE* **7**, e42928 (2012).
11. J.W. Liu, M.E. Mackay, and P.M. Duxbury, *Europhys. Lett.* **84**, 46001 (2008).
12. J.W. Liu, M.E. Mackay, and P.M. Duxbury, *Macromolecules* **42**, 8534 (2009).
13. F. Ferrante, F.L. Celso, and D. Duca, *Colloid Polym. Sci.* **290**, 1443 (2012).
14. L.J. Abbott and C.M. Colina, *Macromolecules* **44**, 4511 (2011).
15. L.J. Abbott and C.M. Colina, *Macromolecules* **47**, 5409 (2014).
16. A.A. Lazutin, M.K. Glagolev, V.V. Vasilevskaya, and A.R. Khokhlov, *J. Chem. Phys.* **140**, 134903 (2014).
17. M.K. Glagolev, A.A. Lazutin, and V.V. Vasilevskaya, *Macromol. Symp.* **348**, 14 (2015).
18. M.K. Glagolev, A.A. Lazutin, V.V. Vasilevskaya, and A.R. Khokhlov, *Polymer* **86**, 168 (2016).
19. A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **105**, 9396 (2001).
20. J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
21. D.W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
22. K. Chenoweth, A.C.T. van Duin, and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1040 (2008).
23. K.D. Nielson, A.C.T. van Duin, J. Oxgaard, W.Q. Deng, and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **109**, 493 (2005).
24. S. Cheung, W.Q. Deng, A.C.T. van Duin, and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* **109**, 851 (2005).
25. J. Ludwig, D.G. Vlachos, A.C.T. van Duin, and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. B* **110**, 4274 (2006).
26. K. Chenoweth, A.C.T. van Duin, P. Persson, M.-J. Cheng, J. Oxgaard, and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. C* **112**, 14645 (2008).
27. B. Jeon, S.K.R.S. Sankaranarayanan, A.C.T. van Duin, and S. Ramanathan, *J. Chem. Phys.* **134**, 234706 (2011).
28. A. Strachan, E.M. Kober, A.C.T. van Duin, J. Oxgaard, and W.A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **122**, 054502 (2005).

29. O. Rahaman, A.C.T. van Duin, V.S. Bryantsev, J.E. Mueller, S.D. Solares, W.A. Goddard III, and D.J. Doren, *J. Phys. Chem. A* **114**, 3556 (2010).
30. J. Kua, R.C. Daly, K.M. Tomlin, A.C.T. van Duin, T.B. Brill, R.W. Beal, and A.L. Rheingold, *J. Chem. Phys. A* **113**, 11443 (2009).
31. A.A. Krishnaiah and P.R. Naidu, *J. Chem. Eng. Data* **25**, 135 (1980).
32. D. Hamelberg, J. Mongan, and J.A. McCammon, *J. Chem. Phys.* **120**, 11919 (2004).
33. A. Shrake and J.A. Rupley, *J. Mol. Biol.* **79**, 351 (1973).
34. L. Sarkisov and A. Harrison, *Mol. Simul.* **37**, 1248 (2011).
35. S.J. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
36. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, Vl. Voevodin, and V. Opanasenko, "Lomonosov": *Supercomputing at Moscow State University*, in: *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*, J.S. Vetter (ed.), Boca Raton, USA, CRC Press (2013), p. 283.
37. W. Patnode and W. J. Scheiber, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 3449 (1939).
38. T.G. Fox, Jr., and P.J. Flory, *J. Appl. Phys.* **21**, 581 (1950).

Computer synthesis of hypercrosslinked polystyrene: all-atom simulations

A.A. Lazutin, A.A. Glagoleva,
V.V. Vasilevskaya, and A.R. Khokhlov

For the first time, special force field ReaxFF was applied for describing the process of polymer networks synthesis and all-atom computer simulation of intermolecular polystyrene crosslinking was carried out. Also in the framework of all-atom simulations density, specific inner surface area, thermal expansion coefficient of the network specimens with different crosslinking degree were calculated. Results are in agreement with experimental data.

PACS: 82.20.Wt Computational modeling; simulation;
82.30.Cf Atom and radical reactions; chain reactions; molecule-molecule reactions;
82.35.Lr Physical properties of polymers.

Keywords: all-atom computer simulations, hypercrosslinked polystyrene.