

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАКРОФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В БИНАРНЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ

© 2011 О. Е. Сидоренко, А. С. Шестаков, Б. Л. Оксенгендлер, Е. С. Никоненко

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 29.11.2010 г.

Аннотация. В работе проводится компьютерное моделирование макрофазового разделения в бинарных полимер-полимерных смесях с использованием метода самосогласованного поля для полимерных систем, для того чтобы определить насколько согласуются результаты компьютерного моделирования с теоретическими расчетами и экспериментальными данными.

Ключевые слова: бинарные полимер-полимерные смеси, макрофазовое разделение, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, полимерное изделие представляет собой сложную, многокомпонентную систему, в которую помимо полимера может входить наполнитель, пластификатор, армирующие элементы и т.д. При этом часто используются полимер-полимерные композиции, изменяя качественный и количественный состав которых, можно варьировать механические и физико-химические свойства системы [1].

Интересно отметить, что процессы фазового разделения, происходящие в полимерном изделии, могут играть как положительную, так и отрицательную роль. Если состав наполненной полимер-полимерной смеси подобран так, что механические напряжения приводят к фазовому разделению и возникновению поверхности раздела фаз вблизи частиц наполнителя, то это приводит к увеличению механической прочности образца. С другой стороны, если фазовое разделение происходит в оргстеклах, то это может привести к помутнению полимерного образца и увеличению его хрупкости [2].

Таким образом ясно, что изучение фазового разделения в полимер-полимерных смесях, как теоретическое, так и экспериментальное является достаточно актуальным и важным.

В пакете ОСТА [3], предназначенном для мультимасштабного моделирования (multi-scale simulation) полимерных систем, реализован метод самосогласованного поля для растворов и полимер-полимерных смесей, в рамках решеточной модели полимерных цепей. Это дает возможность прово-

дить компьютерное моделирование процессов фазового разделения в растворах и смесях полимеров различного строения и состава. В связи с этим возникает вопрос, где же место результатов компьютерного моделирования в «вилке» между аналитической теорией и экспериментом при изучении фазового разделения в бинарных полимерных смесях.

Целью данной работы является компьютерное моделирование фазового разделения в бинарных полимер-полимерных смесях и сопоставление его результатов с теоретическими расчетами [4, 5] и экспериментальными данными [6].

МЕТОДИКА СОПОСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

При экспериментальном изучении макрофазового разделения полимер-полимерных смесей фазовая диаграмма строится в координатах состав — температура. Чтобы иметь возможность сравнивать экспериментальные результаты [6] с теоретическими [4, 5] и с результатами компьютерного моделирования следует построить экспериментальную фазовую диаграмму в координатах состав — параметр Флори-Хаггинса.

Следуя [4], рассмотрим почти симметричный случай макрофазового разделения бинарной полимер-полимерной смеси, когда точки на кривой бинодали определяются равенством нулю обменного химического потенциала, а числа сегментов N_1 и N_2 , входящих в цепи 1 и 2 очень близки, но

различны. Тогда уравнения бинадали (1) и спинодали (2) для бинарной полимер-полимерной смеси можно представить в виде:

$$\chi = -\frac{1}{1-2\phi_1} \left[\frac{\ln(\phi_1)}{N1} + \frac{1}{N1} - \frac{\ln(1-\phi_1)}{N2} - \frac{1}{N2} \right] \quad (1)$$

$$\chi = \frac{1}{2 \cdot N1 \cdot \phi_1} + \frac{1}{2 \cdot N2 \cdot (1-\phi_1)}, \quad (2)$$

здесь χ — параметр Флори — Хаггинса, ϕ_1 — объемная доля полимера 1, $N1$ — число сегментов в молекуле полимера 1, $N2$ — число сегментов в молекуле полимера 2.

Известно [4, 5], что для параметра Флори-Хаггинса характерна обратно пропорциональная зависимость от температуры, которую можно представить следующим образом:

$$\chi = \frac{p_0}{t + p_1}, \quad (3)$$

здесь t — температура системы, p_0 и p_1 — варьируемые параметры.

В соответствии с этим уравнение бинадали принимает вид:

$$\frac{p_0}{t + p_1} = -\frac{1}{1-2\phi_1} \left[\frac{\ln(\phi_1)}{N1} + \frac{1}{N1} - \frac{\ln(1-\phi_1)}{N2} - \frac{1}{N2} \right]. \quad (4)$$

В полученном выражении величины $N1$ и $N2$ удобно считать подгоночными параметрами (т.е. $N1 = p_3$ и $N2 = p_4$). С учетом этого, из выражения 3 получим:

$$t_{FH}(\phi, p) = -\frac{p_0(1-2\phi)}{\frac{\ln(\phi)}{p_2} + \frac{1}{p_2} - \frac{\ln(1-\phi)}{p_3} - \frac{1}{p_3}} - p_1.$$

Так как уравнению бинадали отвечает кривая сосуществования фаз, то для того, чтобы определить насколько хорошо экспериментально полученная фазовая диаграмма полимер — полимерной смеси согласуется с теорией Флори — Хаггинса, следует найти минимум целевой функции:

$$F_{aim}(p) = \sum_{i=1}^n (t_i - t_{FH}(\phi_i, p))^2, \quad (5)$$

здесь $F_{aim}(p)$ — целевая функция, t_i — экспериментальное значение температуры ФР, ϕ_i — состав системы, соответствующий температуре t_i , $t_{FH}(\phi_i, p)$ — температура ФР, рассчитанная по ТФХ, p — вектор оптимизируемых параметров.

Для выполнения оптимизации (нахождения минимума целевой функции (5)) мы использовали математический пакет MathCad [7]. В этом пакете для решения задач нелинейной оптимизации используется алгоритм Левенберга — Марквардта [8]. На рис. 1 проводится сопоставление результатов теории Флори-Хаггинса с экспериментальными данными [6] для системы полистирол (ММ=3570 а.е.м.) — полибутадием (ММ=2250 а.е.м.) в координатах температура — объемная доля полистирола.

Оптимизированные параметры (вектор p) позволяют построить бинадаль (уравнение 1) и спинодаль (уравнение 2) для экспериментальной си-

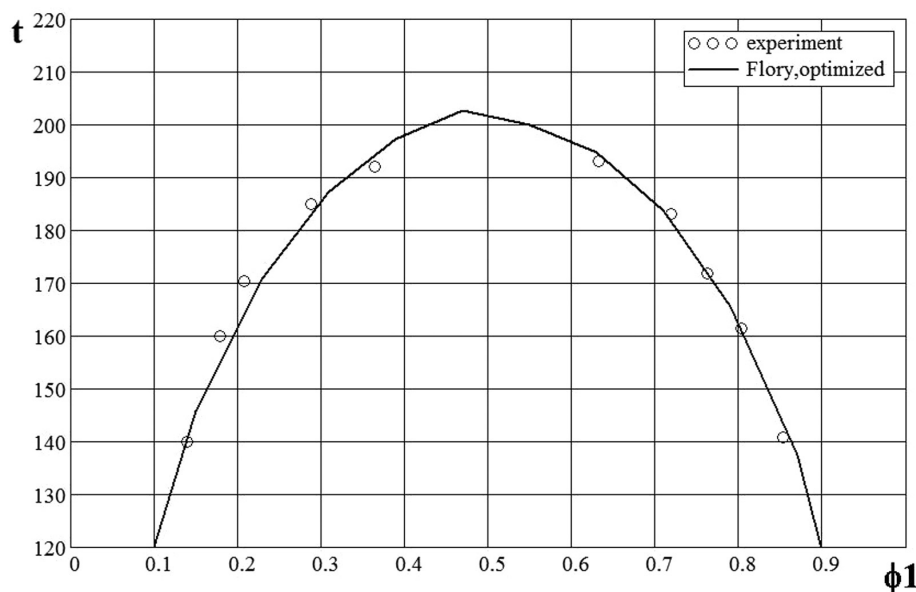


Рис. 1. Результаты теории Флори-Хаггинса, полученные при оптимизации целевой функции (5) и экспериментальные данные [6] для системы полистирол (ММ=3570 а.е.м.) — полибутадием (ММ=2250 а.е.м.) в координатах температура — объемная доля полистирола

стемы в координатах состав — параметр Флори Хаггинса и, используя уравнение 3, найти значения χ , соответствующие температурам фазового разделения на экспериментальной фазовой диаграмме. В свою очередь, это дает возможность оценить согласие эксперимента с теорией Флори и с результатами компьютерного эксперимента.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Одним из самых известных методов теоретического описания полимерных систем считается метод самосогласованного поля. Теория самосогласованного поля для полимерных систем широко, и уже в течение достаточно долгого времени используется при изучении полимерных растворов, растворов и расплавов блок-сополимеров, привитых полимеров, полимерных щеток и многих других полимерных систем [9—11]. В основе решеточного варианта теории самосогласованного поля для полимерных систем, реализованного в пакете ОСТА [3], который использовался в данной работе, лежит модель Флори [12]. Использование решеточной модели позволяет рассчитать число допустимых конформаций для каждой цепи. При этом энергия взаимодействия сегментов учитывается с помощью параметра Флори-Хаггинса.

В теории самосогласованного поля считается, что каждый полимерный сегмент (и, следовательно, каждая макромолекула) находится в некотором потенциальном поле, которое создается другими сегментами и молекулами растворителя, образующими систему. Такое поле принято называть средним или молекулярным.

Суть метода самосогласованного поля для полимерных систем заключается в том, что ансамбль взаимодействующих полимерных цепей заменяется системой невзаимодействующих полимерных молекул, находящихся в молекулярном поле [3, 5]. Это поле определяет конформации полимерных молекул и, таким образом, задает пространственное распределение полимерных сегментов. С другой стороны, потенциальное молекулярное поле зависит от распределения полимерных сегментов. Вычисления сводятся к определению молекулярного поля таким образом, что оно согласуется с пространственным распределением сегментов полимера, которое это поле создает.

При изучении фазового разделения в полимер — полимерных смесях удобно использовать ячейку моделирования прямоугольной формы с использованием периодических граничных усло-

вий. В ячейке находятся полимерные цепи двух видов: построенные из сегментов 1 типа и построенные из сегментов 2 типа.

В рамках рассматриваемой решеточной модели взаимодействие между полимерами определяется величиной параметра Флори — Хаггинса. Таким образом, в проводимых вычислениях «конкретная индивидуальность» полимерной системы определяется именно этим параметром и числом сегментов, из которых состоит макромолекула. Поэтому, чтобы привязать результаты вычислений к конкретной полимерной системе, следует задать величину параметра Флори — Хаггинса и число сегментов, входящих в макромолекулы разного типа для системы, которая является предметом исследования.

Учитывая симметрию задачи ясно, что равновесная концентрация сегментов меняется только в направлении оси x . Поэтому можно ограничиться рассмотрением только одномерного случая, рассматривая зависимость равновесных концентраций сегментов только для координаты x . При проведении моделирования рассматривалась прямоугольная ячейка, разбитая на 32 узла по каждой оси. В результате проведения моделирования можно получить значения концентрации сегментов в каждом узле решетки.

На рис. 2 представлены зависимости состава системы от координаты x базовой ячейки моделирования при объемной доле первого и второго полимеров $\phi_0 = 0.2$; $\phi_1 = 0.8$. Как видно из представленного рисунка, при значении параметра Флори-Хаггинса $\chi = 0.05$ фазового разделения в системе не происходит, так как концентрация сегментов в базовой ячейке не зависит от координаты x и постоянна по всему объему, совпадая с общей концентрацией сегментов.

При значении параметра Флори-Хаггинса $\chi = 0.2$ (рис. 3) в системе происходит фазовое разделение, так как объем базовой ячейки разделен на две области. В первой с x — координатой в интервале от 0 до 5 концентрация сегментов 1 типа (ϕ_0) близка к единице, а концентрация сегментов 2 типа (ϕ_1) — близка к нулю. Во второй, с x — координатой в интервале от 10 до 32 концентрация сегментов 1 типа близка к нулю, а концентрация сегментов 2 типа — близка к единице. Изменение концентраций сегментов происходит в достаточно узкой области, которая соответствует поверхности раздела фаз.

Для того чтобы получить фазовую диаграмму в компьютерном эксперименте, мы провели серию

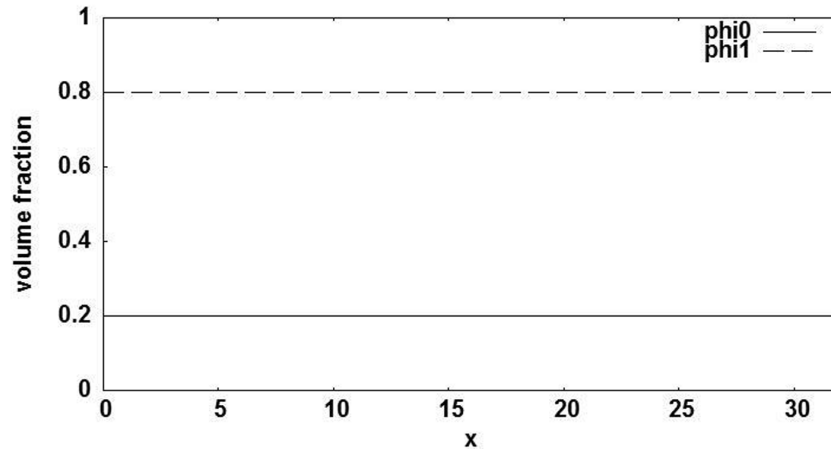


Рис. 2. Зависимость объемной доли сегментов первого (ϕ_0) и второго (ϕ_1) полимера от координаты x базовой ячейки. Состав системы $\phi_0 = 0.2$; $\phi_1 = 0.8$, параметр Флори — Хаггинса $\chi = 0.05$

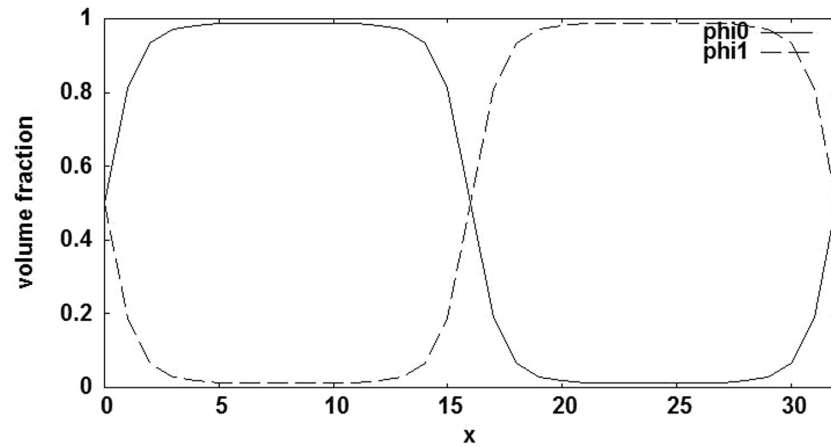


Рис. 3. Зависимость объемной доли сегментов первого (ϕ_0) и второго (ϕ_1) полимера от координаты x базовой ячейки. Состав системы $\phi_0 = 0.5$; $\phi_1 = 0.5$, параметр Флори — Хаггинса $\chi = 0.2$

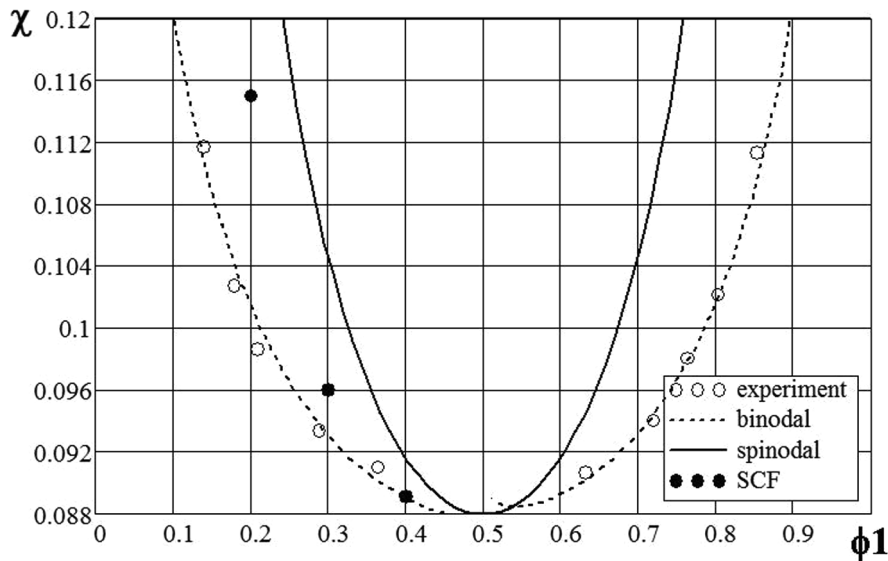


Рис. 4. Фазовая диаграмма для системы полистирол (ММ= 3570 а.е.м.) — полибутадиен (ММ=2250 а.е.м.) в координатах параметр Флори — Хаггинса — объемная доля полистирола: сопоставление экспериментальных результатов с теорией Флори и теорией самосогласованного поля

расчетов, в которых при заданном составе системы (ϕ_1) изменялось значение параметра Флори — Хаггинса. Это позволило определить значения χ , которым соответствует начало фазового разделения смеси. Проведя аналогичные расчеты для разных составов, мы получили точки (в координатах ϕ — χ), отвечающие началу фазового разделения бинарной полимер-полимерной смеси (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было показано Эдвардсом [6], поведение одиночной полимерной цепи, находящейся в полимерном расплаве или растворе, описывается уравнением аналогичным уравнению Шредингера, в котором роль времени играет степень полимеризации. Это позволяет при изучении полимерных систем использовать методы, разработанные для решения задач квантовой механики. К настоящему времени существует достаточно много пакетов для проведения квантовохимических расчетов, которые разрабатываются и совершенствуются в течение достаточно долгого времени. Для полимерных объектов такие системы появились сравнительно недавно. Поэтому для определения границ применимости методов реализованных в [3], сопоставление результатов расчетов выполненных в ОСТА с экспериментом и аналитической теорией представляет определенный интерес.

Как видно из данных, представленных на рис. 4, экспериментальные данные [6] неплохо согласуются с аналитической теорией [4] и результатами компьютерного моделирования, выполненного на основе метода самосогласованного поля для полимерных систем, реализованного в пакете ОСТА [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель С. Я. Физика полимеров. М: Наука, 1986. 546 с.
2. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси. Москва: НОТ, 2009. В 2-х томах. 1200 с.
3. www.octa.jp
4. Аскадский А. А., Хохлов А. Р. Введение в физическую химию полимеров. М.: Научный мир, 2009. 384 с.
5. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 386 с.
6. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю. М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998. 215 с.
7. Дьяконов В., Абраменкова И. Mathcad 8 PRO в математике, физике и Internet. М.: Нолидж, 1999. 365 с.
8. Marquardt D. // J. Appl. Math. 1963. V. 11. P. 431—441.
9. Daoulas K. Ch., et al. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 7134—7149.
10. Lin E. K., Gast A. P. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 390—397.
11. Yang Y., Qiu F., Tang P., Zhang P. // Science in China: Series B Chemistry. 2006. V. 49. №. 1. 2143 p.
12. Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1942. V. 9. P. 440.

Сидоренко Олег Евгеньевич — к.ф.-м.н., старший преподаватель, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Шестаков Александр Станиславович — к.х.н., доцент, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет; e-mail: shas@vmail.ru

Оксенгендлер Борис Леонидович — д.ф.-м.н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт химии и физики полимеров Академии Наук Республики Узбекистан; e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Никоненко Екатерина Сергеевна — магистрант, кафедра высокомолекулярных соединений и коллоидов, Воронежский государственный университет

Sidorenko Oleg E. — PhD (physical and mathematical sciences), senior lecturer chair of high-molecular compounds and colloid, Voronezh State University; e-mail: oleg1962@yandex.ru

Shestakov Alexander S. — PhD (chemistry sciences), assistant of professor chair of high-molecular compounds and colloid, Voronezh State University; e-mail: shas@vmail.ru

Oksengendler Boris L. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, leading researcher, Institute of Polymer Chemistry and Physics, Uzbek Academy of Sciences; e-mail: oksengendlerbl@yandex.ru

Nikonenko Ekaterina S. — the undergraduate student, Voronezh State University