

На правах рукописи

Калашников Александр Дмитриевич

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ОРТОРОМБИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА
ПОЛИЭТИЛЕНА С РАЗВЕТВЛЕНИЯМИ В ЦЕПЯХ**

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Москва — 2006 г.

Работа выполнена на кафедре физики полимеров факультета молекулярной и биологической физики Московского физико-технического института (государственного университета) и в лаборатории структуры полимеров и полимерных матриц Института химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН

Паучный руководитель

Доктор химических наук, профессор Э. Ф. Олейник

Официальные оппоненты.

Член-корреспондент РАН, профессор А. Н. Озерин

Доктор физико-математических наук С. А. Патлажан

Ведущая организация

Институт Нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН

Защита диссертации состоится 26 января 2006г в 11 часов на заседании Диссертационного совета в Институте химической физики имени Н. Н. Семёнова РАН по адресу: 119991 Москва, ул. Косыгина, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХФ РАН

Автореферат разослан 19 декабря 2005г.

Ученый секретарь Диссертационного совета

Кандидат физико-математических наук



Ладыгина Т. А.

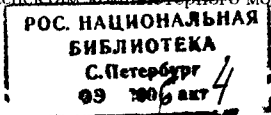
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы. В настоящее время производится огромное количество полимерных материалов на основе полиэтилена и других полиолефинов. Это, прежде всего, материалы на основе сополимеров этилена с различными мономерами: пропиленом, гексеном, гексеном и др. Звенья сомономеров возмущают структуру кристаллитов и аморфной фазы ПЭ, и таким образом вносят на многие макроскопические свойства сополимеров.

Одной из важнейших структурных характеристик макромолекулы является ее регулярность, мера периодичности в геометрическом расположении мономерных звеньев вдоль оси цепи. Нарушения макроструктуры полимерного кристалла, возникающие в результате появления нерегулярностей в макромолекулах, во многих случаях удается изучать классическими методами рассеяния и дифракции. Однако, рассеяние оказывается бессильным при анализе локальных дефектов, возникающих в кристалле вблизи нерегулярностей макромолекул, то есть структур, образующихся в микрорегионах образца в ближайшей окрестности нерегулярности. Геометрия, энергетика нарушений локальной структуры и динамика цепных фрагментов вблизи дефекта плохо поняты до сих пор. Хотя современные методы ЯМР позволяют получить информацию о локальной динамике малых фрагментов макромолекул, в том числе содержащих структурные или химические дефекты, однако и они не дают достаточного представления о геометрии нарушений в упаковке ближайших к дефекту межмолекулярных соседей, особенностей движений сегментов макромолекул вблизи дефекта. Поиск связи между структурными нарушениями полимерного блока на наномасштабе, за счет появления разветвлений в цепях, с макроскопическими свойствами материала является важной научной и прикладной задачей.

Сегодня есть методы, позволяющие получить информацию о деталях локальной структуры различных нерегулярных полимеров и сополимеров. Это методы компьютерного моделирования. В отличие от низкомолекулярных кристаллов, дефекты в полимерных кристаллах изучены плохо. Компьютерное моделирование позволяет ввести в кристалл различные дефекты. Существует один вид дефектов, который можно моделировать, опираясь на данные реальных экспериментов, то есть сравнивая компьютерную модель с параметрами реальных полимерных кристаллов. Это химические дефекты – дефекты, связанные с цепью химическими связями. Простейшим примером таких дефектов является разветвление $-CH_3$. Поэтому компьютерные эксперименты, проведенные в настоящей работе, направлены на изучение нарушений кристалла, вызванные химическими дефектами в макромолекулах. В настоящей работе такими дефектами были короткоцепные разветвления, замещающие один атом водорода в $-CH_2$ группе полиэтиленовой цепи. Мы надеемся, что введение разветвлений в построенные в компьютерном эксперименте исходно регулярные макромолекулы позволит проследить за изменениями структуры и динамики цепи с постепенно нарастающей нерегулярностью в функции концентрации введенных дефектов, а также за нарушениями упаковки ближайших к дефекту соседних цепей кристалла.

Несмотря на большое количество опубликованных за последние 40 лет работ, без ответа остаются многие вопросы, связанные с нарушениями структуры полиэтилена и его сополимеров. Какую роль играют разные типы разветвлений цепей в формировании макроскопических свойств полимерного кристалла? Как разные свойства зависят от концентрации и конфигурации разветвлений различного типа? Все увеличивающееся в последние годы число публикаций, посвященных различным аспектам компьютерного моделирования по-



лимеров, позволяет надеяться на то, что численные методы позволят получить ответы на эти вопросы.

Прежде всего, необходимо понять, как химические дефекты встраиваются в полимерный кристалл, что, и как, и на каких масштабах они нарушают кристалл. Именно этому и посвящена представляемая работа. В литературе пока нет работ такого типа.

Цель работы. Целью является построение компьютерной модели кристаллов орторомбического полиэтилена из цепей бесконечной длины с химическими дефектами типа разветвлений. Анализ структурных нарушений, возникающих в упаковке кристалла с разветвлениями, и влияние этих дефектов на физические свойства кристалла. Все эти данные получены методами компьютерного моделирования, а именно молекулярной динамики.

Задачи исследования. В работе последовательно решались следующие задачи.

- 1 Построение компьютерной модели совершенного кристалла полиэтилена. Исследование адекватности полученной модели
- 2 Построение компьютерной модели статистических сополимеров этилена и пропилена путем введения в совершенный компьютерный кристалл полиэтилена химических дефектов замещения типа CH_3 . Исследование адекватности предложенного способа введения дефектов
- 3 Изучение влияния химического дефекта на структуру возмущенного кристалла
- 4 Изучение внутренней динамики разветвлений в кристалле полиэтилена

Научная новизна и практическая значимость работы. Новыми научными результатами работы являются следующие:

- Построена модель совершенного орторомбического кристалла полиэтилена из «бесконечных» цепей. Макроскопические характеристики компьютерного кристалла совпали с данными, известными из литературы.
- Создан алгоритм введения в цепи полиэтилена химических дефектов замещения и построен кристалл с разветвлениями. Компьютерный кристалл дал значения макроскопических параметров хорошо соответствующих экспериментальным данным, известным из литературы.
- Исследованы сходство и различие в поведении орторомбического кристалла полиэтилена при повышении температуры и изотермической аморфизации посредством замещения атомов водорода в его цепях на метиловые группы.
- Проверена адекватность модели встраивания химического дефекта в цепной кристалл через образование $2g1$ кинков.
- Полученные результаты детально раскрывают и объясняют процессы, происходящие при химической аморфизации исходно совершенного орторомбического кристалла полиэтилена за счет химических разветвлений. Получены структурные характеристики как для совершенного кристалла, так и образцов, содержащих химические дефекты. Полученные результаты могут найти применение, например, при разработке

новых материалов с заданными тепловыми, механическими свойствами и структурными характеристиками.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертации, докладывались на 10 научных конференциях, по результатам докладов опубликованы тезисы в трудах конференций. Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 4 печатных работах. Во всех написанных в соавторстве работах результаты, представленные в диссертации, получены лично соискателем.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 130 страницах, состоит из введения, 7 глав и заключения. Первая глава — обзор литературы, вторая — описание модели. В последующих главах излагаются результаты молекулярно-динамического моделирования: третья глава посвящена бездефектному кристаллу полиэтилена $(-\text{CH}_2-)_\infty$, четвертая — статистическим сополимерам этилена и пропилена, пятая — одиночному дефекту в кристалле полиэтилена, шестая — взаимному влиянию двух близко расположенных дефектов, седьмая — внутренней динамике разветвления в кристалле. Диссертация содержит 9 таблиц, 46 рисунков и библиографию из 125 пунктов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

В первой главе рассмотрены литературные данные по исследованию кристаллов полиэтилена и кристаллов, содержащих химические дефекты замещения. Приведены экспериментальные значения плотности, параметров кристаллической ячейки кристаллов бездефектного полиэтилена при различной температуре и для различных сополимеров этилена. Рассмотрена иерархия методов численного моделирования молекулярных систем. Описаны работы по методу молекулярной динамики для полимерных и низкомолекулярных систем. Кратко изложены основания метода молекулярной динамики, а также особенности его применения к цепным кристаллам.

Во второй главе изложено описание представленной модели. В расчетную ячейку с периодическими граничными условиями помещали 48 циклически замкнутых цепей $(\text{CH}_2)_{50}$ упакованных орторомбически. Схема расчетной ячейки представлена на рис. 1. На нем приведен общий вид расчетной ячейки (рис. 1а), проекция кристалла на кристаллографическую плоскость (ab) (рис. 1б) и изображение одной цепи полиэтилена (рис. 1в). Разветвления в цепи кристалла вводились путем замены выбранных атомов H на объединенный атом, представлявший группу $-\text{CH}_3$.

В методе молекулярной динамики предполагается, что система состоит из материальных точек, взаимодействующих между собой по законам классической механики. Результатом работы программного комплекса, использованного при построении молекулярно-динамической модели, является численное решение системы уравнений движения относительно радиус-векторов $\mathbf{r}_i$ всех атомов системы:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}_{i,\alpha}}{dt} = \mathbf{v}_{i,\alpha} + \beta_{P,\alpha} \cdot (P_\alpha - P_{\alpha,ref}) \cdot \mathbf{r}_{i,\alpha}, \\ m_i \frac{d\mathbf{v}_{i,\alpha}}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_{i,\alpha}} + \sum_k \mathbf{f}_{ik,\alpha} \cdot \delta(l - t_{ik}) \end{cases} \quad (1)$$

для $i = 1, \dots, N$ (номер атома), $\alpha = \{x, y, z\}$, где $\mathbf{r}_{i,\alpha}$, $\mathbf{v}_{i,\alpha}$ — составляющие радиус-вектора и скорости i -го атома, $\beta_{P,\alpha}$ — параметры баростата, P_α — компоненты давления, $P_{\alpha,ref}$ —

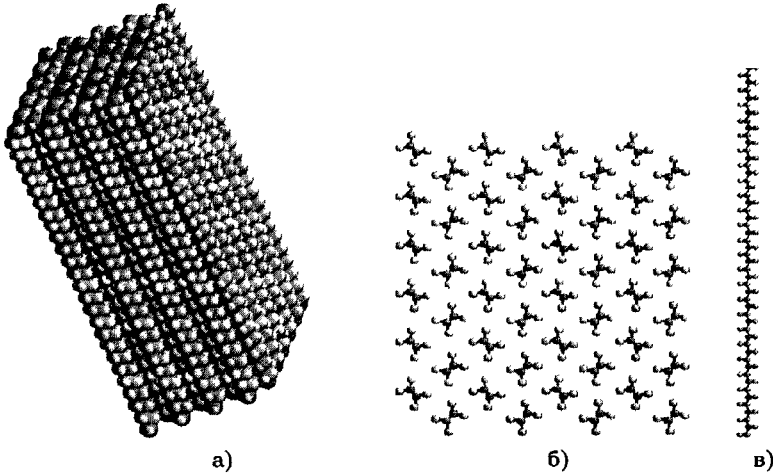


Рис. 1. Схема расчетной ячейки.

компоненты давления баростата, $f_{ik,\alpha}$ — стохастическая импульсная сила, t_{ik} — моменты столкновений с виртуальными частицами термостата, $\delta(t)$ — дельта-функция Дирака, $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i U_2(l_i) + \sum_i U_3(\theta_i) + \sum_i U_4(\phi_i) + \sum_{i < j} U_{MM}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ — потенциальная энергия системы.

$U_2(L) = K_L(L - L_0)^2$ — потенциал валентной связи

$U_3(\theta) = K_\theta(\theta - \theta_0)^2$ — потенциал валентного угла.

$U_4(\phi) = K_\phi(1 + \cos 3\phi)$ — потенциал торсионного угла

$U_{MM}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(R_{mt}), & \text{при } r < R_{mt}, \\ 0, & \text{при } r > R_{mt} \end{cases}, \text{ где}$

$U_{LJ}(r) = 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6)$ — потенциал межмолекулярного взаимодействия, также известный как потенциал Леннарда-Джонса 6-12. Параметры потенциалов взяты из работы [1]

Для анализа локальных характеристик структуры компьютерных образцов были рассчитаны объемы Вороного всех групп $-\text{CH}_2-$, либо $-\text{CHCH}_3-$. Для расчета объема Вороного применялся следующий алгоритм. Сначала отбрасывали все боковые атомы и боковые группы в системе. Далее расчетную ячейку разбивали на кубы с длиной стороны δ (обычно $\delta = 0,1 \text{ \AA}$) и, следовательно, объемом δ^3 . Каждый куб относится к ближайшему от центра куба атому моделируемой системы. Количество кубов относящихся к данному атому моделируемой системы и даст объем Вороного этого атома.

В третьей главе даны результаты моделирования компьютерного совершенного кристалла полиэтилена при температуре $T = 200 \text{ K}$. В расчете получены следующие характеристики компьютерного кристалла

- Плотность — $1,025 \text{ г/см}^3$;
- Коэффициент молекулярной упаковки — $0,767$;

- Кристаллографические параметры $a - 7,27\text{\AA}$; $b - 4,79\text{\AA}$; $c - 2,56\text{\AA}$;
- Коэффициенты теплового расширения вдоль осей кристалла $a - 0,237 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,
вдоль $b - 0,053 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$; вдоль $c - -0,013 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Эти параметры хорошо согласуются с литературными данными [2]

Поведение компьютерного кристалла полиэтилена при росте температуры показано на рис. 2. Как видно, при температуре около $T = 390\text{K}$ происходит изменение коэффициентов теплового расширения, особенно сильно вдоль кристаллографической оси a (рис. 2б). А это означает, что 390K — это температура плавления компьютерного кристалла полиэтилена (эксперимент дает 420K (147°C) [2]).

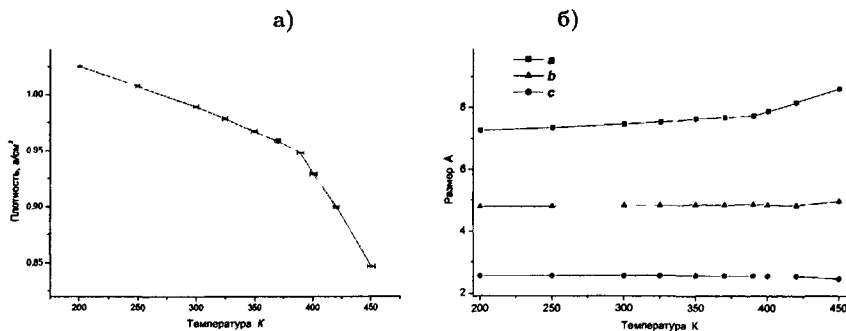


Рис. 2. Зависимости плотности (а) и кристаллографических параметров (б) компьютерного кристалла полиэтилена от температуры.

Влияние температуры на локальную структуру компьютерного полиэтилена показывают данные по величинам объемов Вороного каждой $-\text{CH}_2-$ группы. На рис. 3а приведены некоторые характерные распределения по величине объемов Вороного при различных температурах. По оси абсцисс отложены величины объемов Вороного, а по оси ординат — количество групп с данным объемом. На рис. 3б изображены зависимости среднего объема Вороного (пик распределения на рис. 3а) и величины стандартного отклонения от среднего объема Вороного (полуширина распределения на рис. 3а) от температуры. Средний объем Вороного $-\text{CH}_2-$ группы совершенного компьютерного кристалла при температуре 200K равен $22,26\text{\AA}^3$, стандартное отклонение от среднего — $0,08\text{\AA}^3$. Эти цифры позволяют анализировать отклонения локальных объемов при введении разветвлений в кристалл. Таким образом, получена соответствующая экспериментальным данным компьютерная модель кристалла полиэтилена, которая стала отправной точки для введения в кристалл разветвлений и анализа структуры.

При введении разветвлений, однако, к одному скелетному атому $-\text{C}-$ не присоединяли более одного метила, а также введен запрет на присоединение метилов к тем подряд скелетным атомам $-\text{C}-$. Концентрация $-\text{CH}_3$ равняется отношению количества $-\text{CHCH}_3-$ в полученном сополимере к количеству $-\text{CH}_2-$ в исходном полиэтилене.

Адекватность предложенного способа введения разветвлений в кристалл полиэтилена проверена в четвертой главе путем получения компьютерных образцов со статистически распределенными, по описанным выше правилам, разветвлениями в цепи в широком

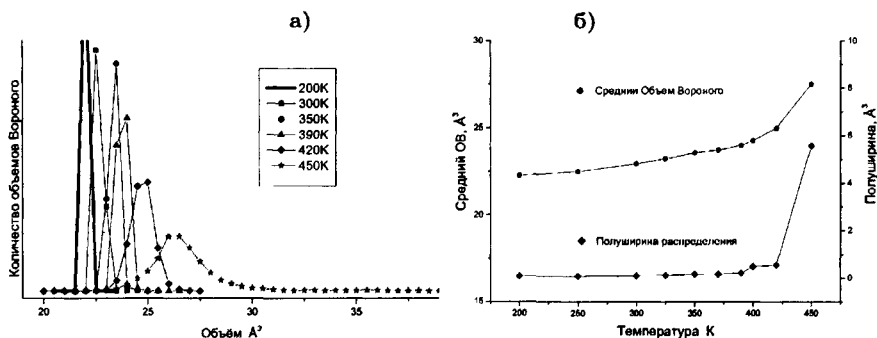


Рис. 3. (а) — Распределение объемов Вороного по величине при различных температурах (б) — Зависимости средней величины объема Вороного и величины стандартного отклонения от температуры

диапазоне концентраций вплоть до 40% $-\text{CH}_3$. При концентрации $-\text{CH}_3$ 50% возникает химическая структура цепи полипропилена.

На рис 4а показана зависимость плотности компьютерного кристалла ПЭ с разветвлениями от концентрации $-\text{CH}_3$. Для сравнения на том же рисунке приведены литературные данные [3] (пунктирная линия) по плотности сополимеров этилена и пропилена различного состава. На рис 4б приведены зависимости кристаллографических параметров компьютерных образцов от концентрации $-\text{CH}_3$. До концентрации $[-\text{CH}_3] \approx 10\%$ компьютерные образцы остаются кристаллическими, после этой концентрации происходит их аморфизация. Начальный наклон этих зависимостей так же соответствует литературным данным [2].

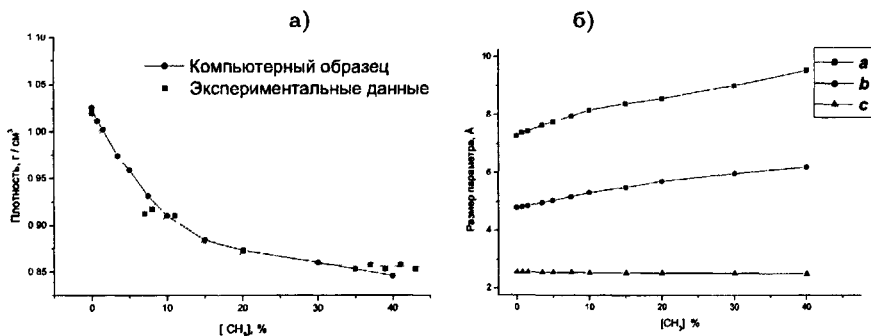


Рис. 4. Зависимость плотности (а) и кристаллографических параметров (б) компьютерного кристалла полиэтилена от концентрации разветвлений при $T = 200\text{K}$

Конформационная структура компьютерного полиэтилена с разветвлениями показана на рис 5а. За конформационный дефект принято отклонение торсионного угла от ве-

личины 180° , соответствующего положению *trans*, на величину больше 60° . Два *gauche* положения характеризуются величинами торсионных углов 60° и 300° . Мы уделили особое внимание появлению $2g1$ кинков, то есть $g^\pm tg^\pm$, в системе В литературе существует модель [4], согласно которой встраивание разветвлений $-CH_3$ в кристалл идет только при образовании такого кинка. Так как каждый $2g1$ кинк состоит из двух конформационных дефектов, то кривая всех дефектов идет всегда выше кривой кинков, это видно из рис. 5а. Видно, что до $[-CH_3] \approx 5 - 10\%$ конформационные дефекты накапливаются в системе вместе с кинками, однако общее число кинков остается меньше количества разветвлений в расчетной ячейке. А после аморфизации всего образца, которая, судя по данным рис. 4б и 5б, происходит при $[-CH_3] \approx 10\%$, кроме кинков появляются и другие конформационные дефекты. По количеству кинков оказывается значительно меньше числа разветвлений в расчетной ячейке. Таким образом, нельзя судить о количестве разветвлений, вошедших в кристалл ПЭ, по количеству $g^\pm tg^\pm$ конформаций в образце. При концентрации разветвлений $[-CH_3] > 10\%$ встраивание нового разветвления в кристалл неизбежно порождает новый кинк-дефект, но может приводить к другим нарушениям конформации цепи.

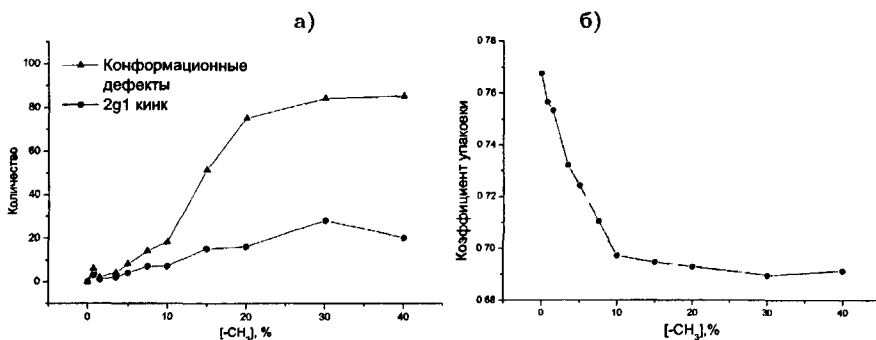


Рис. 5. Зависимость количества конформационных дефектов и $2g1$ кинков ($g^\pm tg^\pm$) (а) и коэффициента молекулярной упаковки (б) от концентрации разветвлений.

Данные о локальной упаковке в компьютерных образцах полиэтилена с разветвлениями представлены на рис. 6. Характерные распределения по величинам объемов Вороного при некоторых концентрациях $-CH_3$ в компьютерных образцах приведены на рис. 6а. Так же как и выше, по оси абсцисс отложена величина объема Вороного группы $-CH_2-$, либо $-CHCH_3-$, а по оси ординат — количество групп с объемом этой величины. На рис. 6б изображены зависимости среднего объема Вороного (пик распределения на рис. 6а) и величины стандартного отклонения от среднего объема Вороного (полуширина распределения на рис. 6а) от концентрации $-CH_3$. Из сравнения рис. 3 и 6 отчетливо видно, что введение химических разветвлений возмущает кристалл сильнее, чем повышение температуры. Например, уже 5% разветвлений при $T = 200K$ дают чуть больший средний объем Вороного ($\sim 24\text{\AA}$), чем при $T = 400K$ в образце без разветвлений ($\sim 23\text{\AA}$).

Поскольку построенная модель демонстрирует хорошее соответствие с экспериментальными данными как для совершенного кристалла полиэтилена, так и для кристалла по-

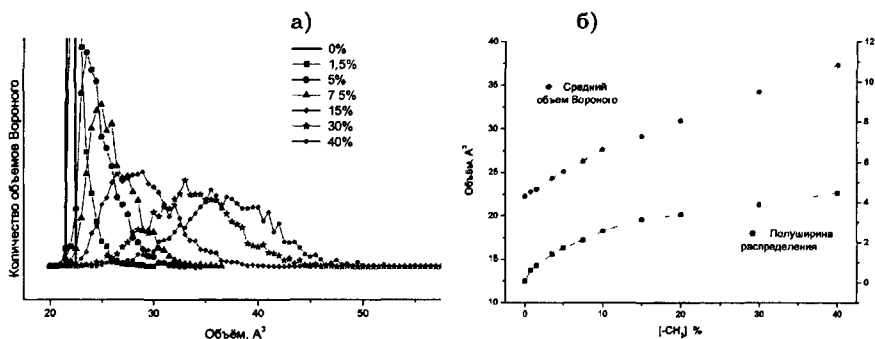


Рис. 6. (а) Распределение объемов Вороного по величине при различных концентрациях разветвлений (б) — Зависимости средней величины объема Вороного и величины стандартного отклонения от концентрации разветвлений

лиэтилена с разветвлениями, можно с ее помощью попытаться понять каким образом происходит встраивание одного разветвления в кристалл полиэтилена

В пятой главе исследовано влияние одиночного разветвления на дефектность кристалла полиэтилена. На рис 7 показана схема нарушения упаковки компьютерного кристалла полиэтилена одним разветвлением в направлении перпендикулярном осям цепей. Из рисунка видно, что атомы $-C-$ существенно сместились со своих позиций в совершенном кристалле только в первой координационной сфере вокруг разветвления. Причем не все, а только те, что расположены «в направлении» разветвления. Остальные атомы $-C-$ смещаются незначительно.

Мы проанализировали распределения объемов Вороного вдоль цепи, к которой присоединен дефект, и в направлении поперек этой цепи. На рис 8а показаны величины объемов Вороного для каждого атома $-C-$ в цепи полиэтилена, к которой присоединено разветвление $25,3\text{Å}^3$ — объем Вороного атома $-C-$ с разветвлением, т.е. он на $\sim 3\text{Å}^3$ больше объема атома $-C-$ в бездефектном кристалле. Этот объем, как и следовало ожидать, самый большой. Таким образом, можно сказать, что упаковка цепи в местах разветвления ухудшилась на 13,4% по сравнению с совершенным кристаллом полиэтилена. Как видно из того же рис 8а, нарушение упаковки систематически спадает в обе стороны вдоль цепи с удалением от точки вствлсния, при этом упаковка оказывается нарушенной у ~ 6 -ти атомов $-C-$ в каждую сторону от разветвления. Большая протяженность разрыхления вдоль цепи обусловлена жесткостью цепей полиэтилена.

Нарушения упаковки в направлении поперек цепи, как видно из рис 8б, не столь обширные, как вдоль цепи. На этом рисунке черными квадратиками показаны атомы $-C-$, попавшие на плоскость, проходящую через разветвление перпендикулярно осям цепей. Многоугольники представляют сечения многогранников Вороного этой плоскостью. Цифры над черными квадратиками — это объемы Вороного, они округлены до 0,05. Видно, что упаковка существенно ухудшается лишь в первой координационной сфере вокруг разветвления, а во 2-ой и 3-ей упаковка даже улучшается, хотя и незначительно. Улучшение упаковки происходит за счет конкуренции двух явлений. С одной стороны атом $-C-$ «выбит» разветвлением (Ван-дер-Ваальсовским межмолекулярным взаимодействием) из

- 10

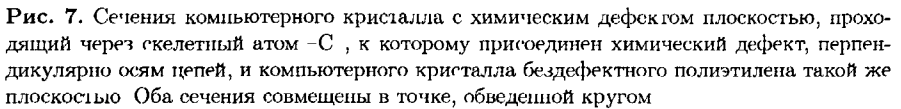


Рис. 8. Распределение объемов Вороного вдоль цепи (а) и в направлении поперек цепей (б) (см. пояснения в тексте).

своего положения в кристаллической решетке, а с другой — невозмущенные части цепи стремятся вернуть (за счет внутримолекулярного взаимодействия) атом обратно

Проведенный в **шестой главе** анализ нарушений упаковки под воздействием двух близко расположенных (т.е. на расстояниях не более 6-ти атомов С по цепи) разветвлений так же подтвердил приведенные выше наблюдения. Наибольшие возмущения упаковки всегда возникают вокруг атомов цепи, к которым присоединены разветвления. Палица значительная делокализация упаковочных возмущений кристалла. Избыточный объем распределяется по множеству групп $-\text{CH}_2-$ цепи. Возмущение „вдоль цепи” (6-7 атомов в каждую сторону от точек вставки) гораздо более протяженное, чем „поперек цепи”. Поперечные возмущения упаковки затрагивают, в основном, первую, меньше - вторую координационные сферы вокруг разветвления. При удалении разветвлений на семь и более атомов цепи друг от друга возмущения упаковки от них почти аддитивны, то есть общий избыточный объем практически равен удвоенному объему от двух уединенных дефектов. Длина возмущенного сегмента цепи длиной 12-14 скелетных атомов диктуется, очевидно, изгибной жесткостью цепи полиэтилена.

Таким образом, в работе показано, что разветвление в кристалле полиэтилена оказывается очень плотно упакованным, хотя и приводит к разрыхлению структуры кристалла в близкой к разветвлению окрестности. Нарушение упаковки асимметрично относительно плоскости, проходящей через ось цепи перпендикулярно плоскости *trans* зигзага макромолекулы ПЭ.

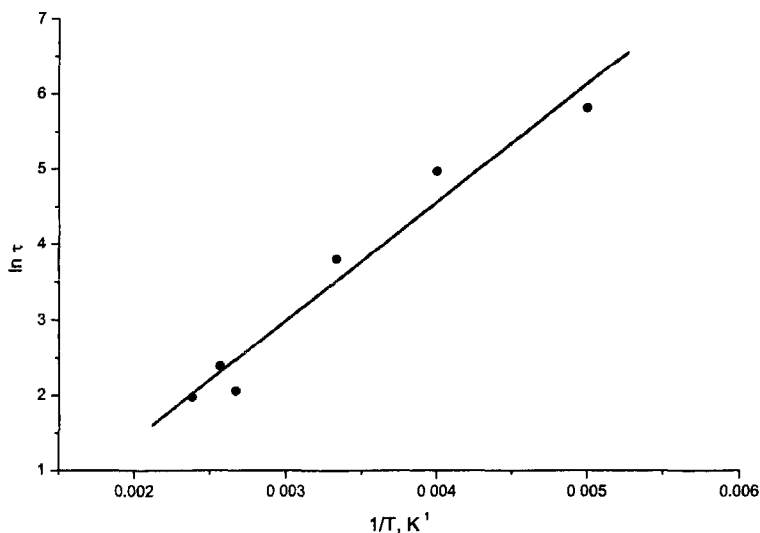


Рис. 9. Зависимость времени жизни $-\text{CH}_3$ группы в положении равновесия от температуры в арсениусовских координатах

В **седьмой главе** рассмотрена динамика разветвления в кристалле ПЭ. Группа $-\text{CH}_3$

имеет только одну степень свободы (валентные углы Н-С-Н внутри группы практически не деформируются даже при довольно высокой температуре) — это повороты вокруг связи С-С, которой она соединена со скелетом макромолекулы. Для изучения такого вращения модель усовершенствована таким образом, чтобы разветвление представлялось не в виде „объединенного атома“, а — со всеми атомами водорода в —СН₃ группе в явном виде.

Потенциал внутреннего вращения —СН₃ представляет собой три локальных минимума, разделенных потенциальными барьерами высотой $\approx 12,5$ кДж/моль, задаваемой в молекулярно-динамической модели. Поэтому динамика вращения разветвления представляет собой осцилляции вокруг положения равновесия. Тепловое движение приводит к тому, что —СН₃ группа совершает повороты вокруг С-С связи. Полагая зависимость времени жизни τ в положении равновесия от температуры T .

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

где $\frac{1}{\tau_0}$ — предэкспонент, $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, можно определить энергию активации E_a поворота вокруг связи С-С, что позволило определить влияние структуры кристалла на вращательную динамику —СН₃ разветвления.

На рис. 9 приведена указанная зависимость. Координаты этой зависимости выбраны в соответствии с уравнением (2). Наклон линейной аппроксимации на рис. 9 дает значение энергии активации $E_a = 13,5 \pm 1,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Таким образом показано, что, несмотря на плотную упаковку разветвления в кристалле, влияние кристалла на вращение —СН₃ группы вокруг С-С связи невелико. Это полностью соответствует имеющимся в литературе представлениям.

ВЫВОДЫ. В соответствии со сформулированными в начале реферата задачами выполнено:

- Построен бездефектный компьютерный кристалл полиэтилена при температуре $T = 200\text{K}$, состоящий из 48 орторомбически упакованных цепей $-(\text{CH}_2)_\infty$, макроскопические параметры которого соответствуют экспериментальным данным
- Исследовано поведение такого кристалла при повышении температуры вплоть до $T = 450\text{K}$. Получены количественные данные по появлению отличных от *trans* конформаций и 2g1 кинков с ростом температуры кристалла.
- Построена молекулярно-динамическая модель сополимеров этилена и пропилена путем соответствующего введения в бездефектный кристалл полиэтилена разветвлений в виде объединенного атома $-\text{CH}_3$ в широком диапазоне их концентраций (до 40%).
- Проанализированы структурные следствия внесенных при изотермических условиях в исходный образец разветвлений. На глобальном уровне рассчитаны изменения плотности, величин кристаллографических параметров в функции концентрации $[-\text{CH}_3]$.
- Показано наличие критической концентрации $-\text{CH}_3$ разветвлений, до которого макроскопического разрушения кристаллической структуры не происходит. Тем кристалл сохраняет трехмерную периодичность, а разветвления дают лишь независимые точечные дефекты. В компьютерной модели при $T = 200\text{K}$ такая критическая концентрация составляет 10% (т.е. 10 разветвлений на 100 групп $-\text{CH}_2-$). Увеличиваясь величины кристаллографических параметров a и b , а при концентрации разветвлений больше критической происходит изотермическая аморфизация кристалла.
- В работе впервые проведен анализ нарушений структуры орторомбического кристалла полиэтилена разветвлениями с помощью формализма объемов Вороного
- Исследованы появление избыточного объема в кристалле, геометрия такого объема, его анизотропия по отношению к оси цепи. Геометрически такой избыточный объем представляет собой „трубку пустоты”

- Показано, что одно разветвление возмущает структуру кристалла на протяжении ~ 12 скелетных атомов вдоль оси цепи. По видимому, кристаллизация такого фрагмента цепи невозможна. В то же время, поперек цепи возмущения невелики и ограничены, в основном, первой координационной сферой вокруг точки ветвления. Во второй-третьей координационных сферах возникают даже более плотные упаковки. Это обусловлено цепным строением кристалла.
- Обнаружено, что в кристалле с разветвлениями возможно возникновение локальных упаковок более плотных по сравнению с бездефектным кристаллом.
- Исследовано возмущение структуры кристалла, вносимое двумя близко расположенными по цепи разветвлениями.
- Показано, что встраивание разветвления в кристалл полиэтилена не связано с появлением конформационных дефектов в цепях — 2g1 кинков, как это принято было считать в литературе. Однако, появление конформационных дефектов происходит, причем как в случае встраивания разветвлений в кристалл, так и при изотермической аморфизации кристалла.
- Исследована внутренняя динамика разветвления $-\text{C}\text{H}_3$ в кристалле ПЭ.
- Показано, что вращение $-\text{C}\text{H}_3$ вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ обусловлено главным образом внутримолекулярным потенциалом — на 85%.

Список публикаций по теме диссертации.

- 1 Oleinik E., Karmilov I., Shenogin S., Kalashnikov A., Mazo M., Balabaev N., Chvalun S. Computer Modeling of Structure and Dynamics of C-50 n-paraffin Crystal, Hexagonal Phase of C-50 Crystal and Ethylene/Propylene Statistical Copolymers // Macromolecular Symposia 1999. V. 146 P. 133-143.
- 2 Кармилов И.А., Калашников А.Д., Олейник Э.Ф. Изменение локальной структуры вблизи дефектов типа CH_3 -группы в n-парафине C50 // XLII научная конференция МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук". Тез. докл. — Долгопрудный, 1999. С. 39.
- 3 Кармилов И.А., Шеногин С.В., Калашников А.Д., Мазо М.А., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф. Компьютерное моделирование структуры и динамики кристалла n-парафина C-50, гексагональной фазы C-50 и статистических сополимеров этилен/пропилен // Полимеры-2000. Москва. 2000. С. 123-136
- 4 Олейник Э.Ф., Кармилов И.А., Шеногин С.В., Калашников А.Д., Балабаев Н.К., Мазо М.А., Чвалун С.Н. Молекулярно-динамическое моделирование структуры и динамики n-парафина $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$ и статистических сополимеров этилен/пропилен // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1869-1881.
- 5 Кармилов И., Калашников А., Мазо М., Балабаев Н., Олейник Э. Моделирование влияния химических дефектов на структуру, динамику и макроскопические свойства n-парафина C50 и сополимеров Э/П // Второй Всероссийский Кургинский Симпозиум "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Тез. докл. — Черноловока, 2000. С. С2-37.
- 6 Олейник Э.Ф., Кармилов И.А., Калашников А.Д., Балабаев Н.К. Химические дефекты внедрения в цепных кристаллах. Молекулярно-динамическое моделирование структуры дефектных областей и подвижности цепей в дефектных кристаллах // XII симпозиум "Современная химическая физика" Тез. докл. — Туапсе, 2000. С. 13.
- 7 Олейник Э.Ф., Кармилов И.А., Калашников А.Д. Компьютерное моделирование структуры и свойств сополимеров этилен/пропилен // VII Международная конференция

по химии и физико-химии олигомеров "Олигомеры-2000". Тез докл. — Пермь, 2000 С. 29.

- 8 Кармилов И.А., Калашиников А.Д., Олейник Э.Ф. Особенности структуры химического дефекта в н-парафиновом кристалле // XLIII научная конференция МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук". Тез докл. — Долгопрудный, 2000 Ч 4, С 31
- 9 Э.Ф. Олейник, И.А. Кармилов, А.Д. Калашиников, Н.К. Балабаев Компьютерное моделирование структуры, динамики и свойств сополимеров этилена с α -олефинами // VII научная конференция Института Химической Физики им. П.Н. Сеченова РАН: Тез докл. — Москва, 2001. С. 3-6
- 10 А.Д. Калашиников, И.А. Кармилов, Н.К. Балабаев, Э.Ф. Олейник Компьютерное моделирование возмущения структуры кристалла полиэтилена химическими дефектами // XLIV научная конференция МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук": Тез докл. — Долгопрудный, 2001. Ч 4, С 12
- 11 П.М. Гарагин, А.Д. Калашиников, Н.К. Балабаев, Э.Ф. Олейник Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики кристалла полиэтилена с химическими дефектами. Модель бесконечных цепей // XLVI научная конференция МФТИ "Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук". Тез докл. — Долгопрудный, 2003. Ч. 4, С. 67.
- 12 Калашиников А.Д., Кармилов И.А., Балабаев Н.К., Олейник Э.Ф. Возмущение структуры кристалла полиэтилена химическими дефектами типа $-\text{CH}_3$. МД-моделирование // Полимеры-2003. Москва. 2003 С 93-102.
- 13 E.F. Oleinik, N.K. Balabaev, A.D. Kalashnikov Chemical branching defects in polyethylene crystal: computer modeling // International olefin polymerization conference MOSPOL 2004 Abstr. — Moscow, 2004. P 169.
- 14 А.Д. Калашиников, Н.К. Балабаев, Э.Ф. Олейник Структурные возмущения орторомбического кристалла полиэтилена с CH_3 -разветвлениями в цепях // Высокомолекулярные соединения. Сер. А, 2005. Т. 47, №10 С 1767-1781

Список цитируемой литературы

- [1] A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins / S J Weiner, P A Kollman, D A Case et al // *J. Am. Chem. Soc* — 1984. — Vol. 106. — Pp 765-784.
- [2] *Baltó-Calleja F J, Vonk C. G. X-Ray Scattering of Synthetic Polymers.* — Amsterdam-Oxford-NewYork-Tokyo Elsevier, 1989
- [3] Е М Антипов, Е В Попова, Н П Красникова и др // *Высокомолекул соед* — 1990 — Т 32, № 7 — С 1482.
- [4] *Pechhold W* // *Kolloid Z. Z. Polymer.* — 1968 — Vol 228. — P. 1.

Заказ № 2157 Подписано в печать 15.11 2005 Тираж 100 экз. Усл. п. л. 0,67



ООО "Цифровичок", тел. (095) 797-75-76; (095) 778-22-20
www.cfr.ru ; [e-mail.info@cfr.ru](mailto:info@cfr.ru)

2006A
92

42 • - , 92