

УДК 541.64

О ЛАТЕРАЛЬНОМ УПОРЯДОЧЕНИИ ПРИ САМООРГАНИЗАЦИИ СТАТИСТИЧЕСКИХ МУЛЬТИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ¹

© 2011 г. А. Д. Литманович*, В. В. Подбельский**, Я. В. Кудрявцев*

* Учреждение Российской академии наук
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 29

** Национальный исследовательский университет
Высшая школа экономики
101000 Москва, Мясницкая ул., 20

Поступила в редакцию 06.05.2011 г.
Принята в печать 03.06.2011 г.

Исследована самоорганизация статистических мультиблок- и бернуллиевых сополимеров АВ. Исходный ансамбль генерирован посредством полимераналогичной реакции $A \rightarrow B$, протекающей с ускоряющим эффектом соседних В-звеньев. В двумерной модели реакция проведена в прямоугольнике из вытянутых цепей. Затем прямоугольник был замкнут в цилиндр, так что кольцевые цепи располагались на его боковой поверхности. Самоорганизация ансамбля моделирована последовательным вращением каждого верхнего кольца над нижним до положения, в котором энергия притяжения между цепями максимальна по модулю. Обнаружено, что самоорганизация по энергии сопровождается латеральным упорядочением: увеличиваются размеры кластеров – скоплений одинаковых звеньев и средняя высота N_A (N_B) стемов – столбцов из звеньев А (В), перпендикулярных цепям. Отношение значений N_A (равно как и N_B) для упорядоченного и исходного ансамблей не зависит от среднего состава системы и, как правило, растет с увеличением длины блоков и уменьшением длины цепи. Выявлены особенности генерирования ансамбля коротких цепей и их упорядочения. Показано, что при упорядочении мультиблок-сополимеров нарушаются вероятностные свойства (стохастичность) ансамбля. Исследована самоорганизация статистических мультиблок-сополимеров в трехмерной модели путем вращения колец в торе прямоугольного сечения. Влияние различных факторов на самоорганизацию по энергии и локальное упорядочение в моделях 2D и 3D аналогично, однако эффективность упорядочения в трехмерной системе всегда меньше, поскольку в ней для большинства цепей реализуются положения с максимальной энергией притяжения не к одной, а к двум соседним цепям одновременно.

ВВЕДЕНИЕ

Регулярные ди- и мультиблок-сополимеры АВ легко образуют упорядоченные структуры путем микросегрегации, если межцепные контакты звеньев А и В неблагоприятны [1, 2]. Нерегулярные (статистические) сополимеры также способны к самосборке, хотя любое нарушение порядка в распределении по длине блоков затрудняет упорядочение [3]. Фазовое поведение статистических сополимеров интенсивно исследуется как в теории (например, в рамках среднеполевых подходов [4–7]), так и с помощью моделирования методами Монте-Карло [8, 9] и диссипативной динамики частиц [10, 11]. Теоретический анализ предсказывает макрофазное или микрофазное разделение в зависимости от величины параметра корреляций вдоль цепи $\lambda = P_{A \rightarrow A} + P_{B \rightarrow B} - 1$ ($P_{A \rightarrow A}$

и $P_{B \rightarrow B}$ – условные вероятности найти звено А справа от А и звено В справа от В соответственно) и параметра взаимодействия звеньев А и В. Результаты теоретических расчетов, однако, расходятся с данными моделирования [9], причем разница тем выше, чем больше число блоков в цепи или длина цепи. Эти расхождения свидетельствуют о необходимости более тщательного анализа упорядочения статистических сополимеров.

В работе [12] изучали упорядочение вытянутых цепей бернуллиевых сополимеров как с помощью моделирования методом Монте-Карло, так и аналитически – методами теории вероятности. Результаты этих подходов хорошо согласуются между собой, так что простую методику Монте-Карло, описанную в следующем разделе, можно рекомендовать для исследования самоорганизации сополимеров других классов, для которых аналитический подход чрезвычайно сложен (если возможен вообще).

Недавно [13] авторы использовали моделирование методом Монте-Карло для исследования

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № П476).

E-mail: alit@ips.ac.ru (Литманович Аркадий Давидович).

самоорганизации статистических мультимольбл-сополимеров. Данный класс сополимеров, представляющий значительный интерес и для научных исследований, и для практического применения, до настоящего времени крайне мало изучен. Эффективным методом синтеза статистических мультимольбл-сополимеров является межцепной обмен между конденсационными полимерами [14, 15]. Однако межцепной обмен достаточно сложен для моделирования самоорганизации, поскольку акт реакции сопровождается изменением длины цепи, так что генерированный по реакции обмена исходный ансамбль был бы полидисперсным. Поэтому мы выбрали для моделирования полимераналогичную реакцию.

МОДЕЛЬ И АЛГОРИТМ УПОРЯДОЧЕНИЯ

Исходный ансамбль цепей одинаковой длины генерировали путем моделирования полимераналогичной реакции $A \rightarrow B$, протекающей с ускоряющим эффектом соседних звеньев. В работе [16] в двумерной ($2D$) модели реакцию осуществляли в прямоугольнике, содержащем M вытянутых цепей длиной N звеньев. M и N варьировали в пределах 1000–50000 и 20–1000, при этом общее число звеньев было постоянным: $M \times N = 1000000$.

Распределение по длине блоков A и B в цепи, усредненное по всему ансамблю, определяли соотношением констант скорости $k_0 : k_1 : k_2$ превращения звеньев A , имеющих 0, 1 и 2 соседей B соответственно (в действительности изменяли соотношения $c_0 : c_1 : c_2 = k_0 : k_1 : k_2$, где $c_0 + c_1 + c_2 = 1$). Межцепное взаимодействие задавали в терминах энергии попарного притяжения между звеньями ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} ($\varepsilon_{ij} < 0$).

Для моделирования самоорганизации прямоугольник превращали в цилиндр, совмещая его параллельные стороны, содержащие концы цепей. Цепи при этом превращались в кольца из N звеньев, после чего каждое верхнее кольцо вращали над нижним до положения с максимальной по модулю энергией притяжения между ними.

Для $2D$ -модели было найдено [13] управляющее соотношение самоорганизации по энергии:

$$\Delta\varepsilon = \chi\Delta\varphi_{AB}, \quad (1)$$

где $\Delta\varepsilon$ – изменение средней энергии межцепного притяжения в расчете на один контакт, $\Delta\varphi_{AB}$ – изменение средней доли контактов AB , $\chi = \varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2$ – параметр Флори–Хаггинса. Закономерность (1) выполнялась во всех численных экспериментах (опытах). Выведены также уравнения, связывающие доли φ_{AA} , φ_{BB} и φ_{AB} межцепных контактов AA , BB и AB .

Методом Монте-Карло определяли следующие усредненные по всему ансамблю величины:

– параметры строения цепи: l_A и l_B – средняя длина блоков A и B , R – вероятность границы между блоками, количество блоков A и B разной длины (т.е. распределение по длине блоков);

– параметры межцепного взаимодействия: φ_{AA} , φ_{BB} и φ_{AB} – доля межцепных контактов, ε – средняя энергия межцепного взаимодействия в расчете на один контакт. Значения параметров межцепного взаимодействия рассчитывали до и после упорядочения, например φ_{AA}^{in} и φ_{AA}^{opt} и т.д. Эти данные позволили проанализировать зависимость коэффициента самоорганизации $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ ($\Delta\varepsilon = \varepsilon^{opt} - \varepsilon^{in}$, где ε^{in} и ε^{opt} – средняя энергия притяжения на один контакт в исходном и упорядоченном ансамбле соответственно) от различных факторов и сравнить результаты моделирования с теоретическими соотношениями. Коэффициент самоорганизации $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$, характеризующий эффективность упорядочения по энергии, определяется строением и длиной цепи, а также межцепными взаимодействиями. Отклонения величин $\Delta\varphi_{AB}$ и $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ от чисто случайных значений, как правило, значительно возрастают с увеличением длины блоков и уменьшением длины цепи.

Однако для ансамблей коротких цепей статистических мультимольбл-сополимеров ($N = 20$), генерированных при сильном ускоряющем эффекте соседних звеньев ($c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 50 : 100$), величина $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ резко уменьшается по двум причинам. Прежде всего такой ансамбль сильно неоднороден по составу цепей p (доле звеньев A): в нем содержится много цепей гомополимеров, которые при самоорганизации не вносят вклад в величину $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$. Кроме того, на коротких цепях не хватает места для формирования длинных блоков, возникающих при сильном ускорении реакции. Таким образом, моделирование и теоретический анализ дают возможность выявить основные закономерности самоорганизации статистических мультимольбл-сополимеров по энергии, а также особенности генерирования ансамблей коротких цепей и их упорядочения [13].

В рамках настоящей работы программа моделирования была существенно модифицирована. Так, новая версия позволяет формировать изображения исходного и упорядоченного ансамбля.

На рис. 1 сопоставлены изображения ансамбля цепей мультимольбл-сополимера ($c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 50 : 100$) до и после упорядочения. Видны скопления одинаковых звеньев – кластеры. После упорядочения их число уменьшается, средний размер увеличивается, причем особенно заметен рост кластеров по вертикали. Перпендикулярные вытянутым цепям N полос высотой M содержат столбцы звеньев A или B (A -стемы или B -стемы), причем после самоорганизации посредством вращения колец высота стемов в среднем увеличивается.

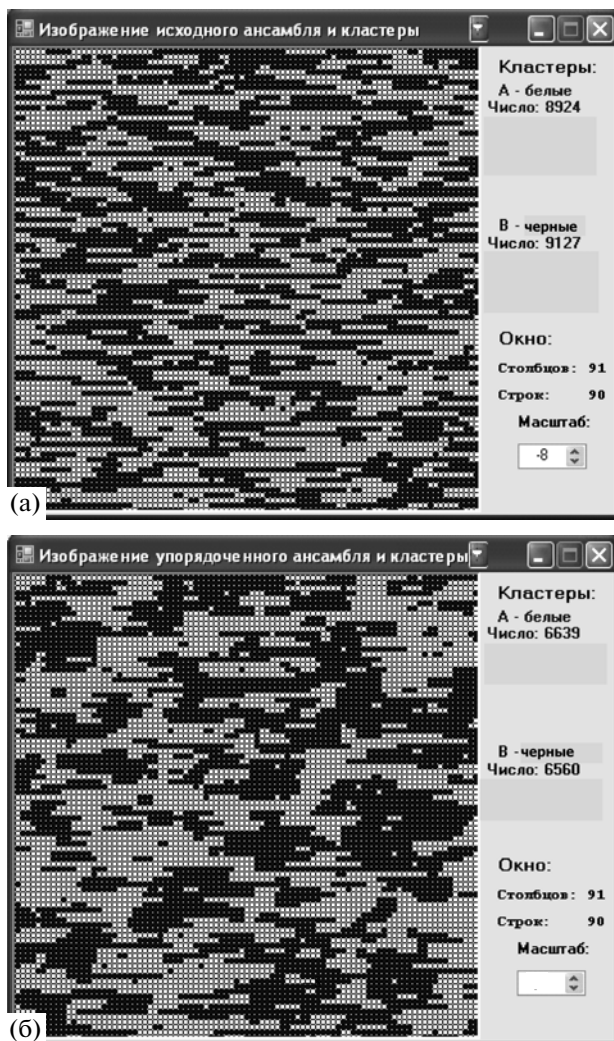


Рис. 1. Изображения исходного (а) и упорядоченного (б) ансамблей статистического мультиблок-сополимера для 2D-модели. $N = 100$, $M = 10000$; $p = 0.50$; $c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 50 : 100$; $\varepsilon_{AA} = -1.0$, $\varepsilon_{BB} = -1.0$, $\varepsilon_{AB} = -0.1$.

Следовательно, наряду с упорядочением по энергии вдоль цепи, происходит и *латеральное* упорядочение, в результате которого в объеме полимера формируются нанокластеры из звеньев одного типа. Такие кластеры фактически играют роль межцепных физических сшивок, и можно предположить, что они будут оказывать заметное влияние на механические свойства полимерного материала.

В связи с этим в модифицированной программе предусмотрен расчет величин, характеризующих латеральное упорядочение: средней по ансамблю высоты H_A и H_B стемов А и В, общего количества А- и В-стемов и, главное, числа стемов разной высоты, т.е. распределения по высоте А- и В-стемов. Указанные величины рассчитывали до и после упорядочения, например H_A^{in} и H_A^{opt} , H_B^{in} и H_B^{opt} .

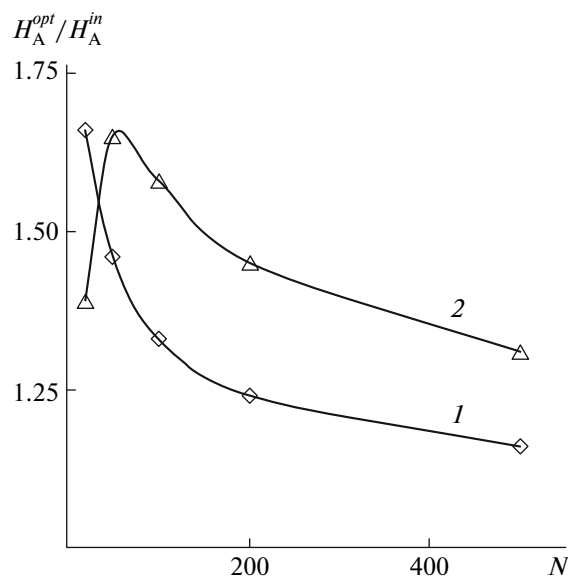


Рис. 2. Зависимость коэффициента H_A^{opt}/H_A^{in} латерального упорядочения от длины цепи N бернуллиева сополимера (1) и мультиблок-сополимера (2). $c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 1 : 1$ (1) и $1 : 50 : 100$ (2). $N \times M = 1000000$; $p = 0.50$; $\varepsilon_{AA} = -1.0$, $\varepsilon_{BB} = -1.0$, $\varepsilon_{AB} = -0.1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Латеральное упорядочение в 2D-системе

Эффективность латерального упорядочения можно количественно характеризовать отношениями H_A^{opt}/H_A^{in} и H_B^{opt}/H_B^{in} (далее – коэффициенты латерального упорядочения). В табл. 1 сравниваются эти параметры для полностью случайного (бернуллиева) сополимера и статистического мультиблок-сополимера разного состава.

Из данных табл. 1 следует, что коэффициенты латерального упорядочения не зависят от состава сополимера p в отличие от коэффициента $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ самоорганизации по энергии вдоль направления цепей, величина которого максимальна при $p = 0.50$ [13]. Во всех случаях $H_A^{opt}/H_A^{in} = H_B^{opt}/H_B^{in}$, причем значения коэффициентов упорядочения для мультиблок-сополимера выше, чем для полностью случайного сополимера. Таким образом, наличие длинных блоков в цепях благоприятно для латерального упорядочения.

Как видно на рис. 2, для полностью случайного сополимера значение H_A^{opt}/H_A^{in} монотонно увеличивается с уменьшением длины цепи. Для статистического мультиблок-сополимера коэффициент латерального упорядочения сначала растет, а затем резко падает, так что при $N = 20$ это отношение меньше, чем для бернуллиева сополимера такой же длины. Резкое уменьшение величины H_A^{opt}/H_A^{in} в интервале $50 \geq N \geq 20$ объясняется теми

Таблица 1. Коэффициенты латерального упорядочения H_A^{opt}/H_A^{in} и H_B^{opt}/H_B^{in} бернуллиева сополимера ($c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 1 : 1$) и мультиблок-сополимера ($c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 50 : 100$) для разных значений состава p ($N = 100$, $M = 10000$; $\epsilon_{AA} = -1.0$, $\epsilon_{BB} = -1.0$, $\epsilon_{AB} = -0.1$, $\chi = 0.9$)

Опыт, №	$c_0 : c_1 : c_2$	p	H_A (in/opt)	H_A^{opt}/H_A^{in}	H_B (in/opt)	H_B^{opt}/H_B^{in}
1	1 : 1 : 1	0.50	1.998/2.659	1.33	1.998/2.659	1.33
2	1 : 1 : 1	0.80	4.995/6.766	1.35	1.249/1.692	1.35
3	1 : 1 : 1	0.20	1.251/1.693	1.35	5.002/6.769	1.35
4	1 : 50 : 100	0.50	2.005/3.187	1.59	2.005/3.187	1.59
5	1 : 50 : 100	0.80	4.981/7.880	1.58	1.246/1.971	1.58
6	1 : 50 : 100	0.20	1.250/2.019	1.62	4.997/8.074	1.62

же причинами, что и падение коэффициента $\Delta\epsilon/\epsilon^{in}$ самоорганизации по энергии [13]: наличием в ансамбле значительной доли гомополимеров и недостатком на коротких цепях места для формирования длинных блоков, благоприятных для упорядочения.

С использованием модифицированной программы были рассчитаны общее число стемов А и В и число стемов разной высоты до и после упорядочения. Ценность такой информации удастся выявить при сопоставлении теоретического распределения по высоте стемов с данными моделирования.

Для этого оценим вероятность $P(ВA_iB)$ найти А-стем высотой i звеньев. С одной стороны, можно разделить число таких стемов на общее количество столбцов, включающих звенья А и В, высотой $i + 2$:

$$P(ВA_iB) = a_i / [(M - i - 1)N], \quad (2)$$

где N — длина цепи, M — число цепей, a_i — число А-стемов высотой i звеньев. В самом деле, ансамбль содержит N вертикальных полос высотой M звеньев. В такой полосе можно выделить $(M - i - 1)$ столбцов высотой $i + 2$ звеньев, а общее число таких столбцов равно $(M - i - 1)N$, из них a_i столбцов представляют собой стемы $ВA_iB$.

С другой стороны, можно вычислить $P(ВA_iB)$ с помощью условных вероятностей:

$$P(ВA_iB) = (1 - p)P_{B \rightarrow A}(P_{A \rightarrow A})^{i-1}P_{A \rightarrow B} \quad (3)$$

Действительно, вероятность такого стема равна произведению вероятности $1 - p$ найти звено В на условную вероятность $P_{B \rightarrow A}$ найти над В звено А на условную вероятность $P_{A \rightarrow A}$ найти над А звено А (в степени $i - 1$) и на условную вероятность $P_{A \rightarrow B}$ найти над А звено В.

Условные вероятности вычисляются из долей межцепных контактов:

$$P_{B \rightarrow A} = \Phi_{BA} / (\Phi_{BA} + \Phi_{BB}), P_{A \rightarrow B} = \Phi_{AB} / (\Phi_{AB} + \Phi_{AA}) \quad (4)$$

$$P_{A \rightarrow A} = \Phi_{AA} / (\Phi_{AA} + \Phi_{AB}), P_{B \rightarrow B} = \Phi_{BB} / (\Phi_{BA} + \Phi_{BB}),$$

причем $\Phi_{AB} = \Phi_{BA}$.

Из выражений (2) и (3) имеем

$$a_i = (M - i - 1)N(1 - p)P_{B \rightarrow A}(P_{A \rightarrow A})^{i-1}P_{A \rightarrow B} \quad (5)$$

Численная доля А-стемов высотой i звеньев от общего количества А-стемов составляет

$$f^{calc}(a_i) = a_i / \sum_{i=1}^{M-2} a_i, \quad (6)$$

где a_i задается выражением (5).

Можно также найти распределение стемов по высоте, непосредственно подсчитывая a_i по данным моделирования методом Монте-Карло:

$$f^{MC}(a_i) = a_i / \sum_{i=1}^{M-2} a_i \quad (7)$$

Аналогичные зависимости $f^{calc}(b_i)$, $f^{MC}(b_i)$ описывают распределение по высоте стемов В. Для статистического ансамбля оба способа расчета должны быть равноценны.

Сравним теперь результаты оценки распределения по высоте стемов этими способами для бернуллиевых и мультиблок-сополимеров. Из рис. 3 следует, что для бернуллиева сополимера состава $p = 0.5$ результаты совпадают как до, так и после упорядочения (заметим, что для эквимольной системы соответствующие распределения А- и В-стемов одинаковы).

Для бернуллиева сополимера состава $p = 0.8$ (рис. 4) распределения по высоте А- и В-стемов различны, но результаты расчетов обоими способами совпадают как для исходного, так и для упорядоченного ансамбля.

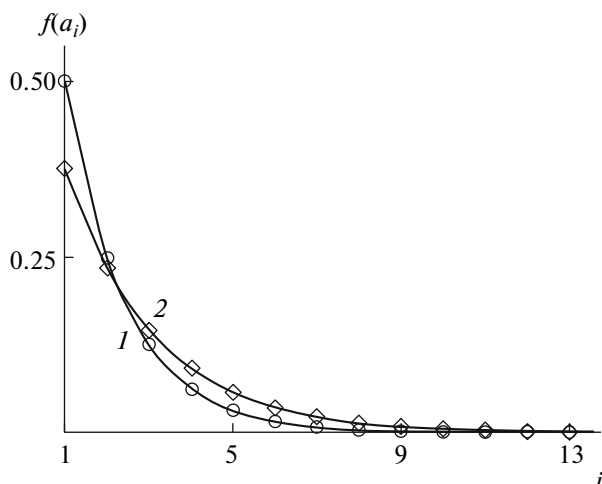


Рис. 3. Распределение $f(a_i)$ по высоте i А-стеблей для бернуллиева сополимера состава $p = 0.50$ непосредственно по данным моделирования (точки) и из расчета долей контактов ϕ_{ij} (кривые) в исходном (1) и упорядоченном (2) ансамбле.

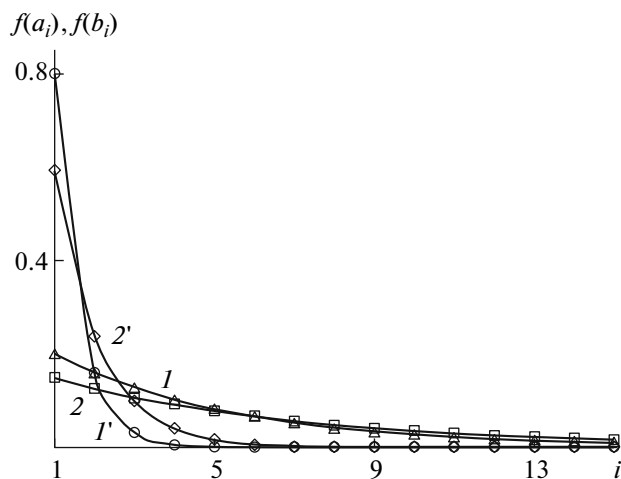


Рис. 4. Распределение по высоте i А-стеблей $f(a_i)$ и В-стеблей $f(b_i)$ для бернуллиева сополимера состава $p = 0.80$ непосредственно по данным моделирования (точки) и из расчета долей контактов ϕ_{ij} (кривые) в исходном (1, 1') и упорядоченном (2, 2') ансамбле. 1, 2 – А-стебли; 1', 2' – В-стебли.

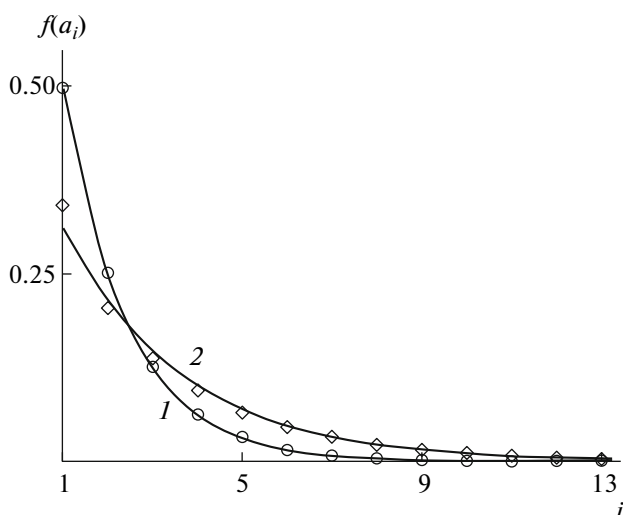


Рис. 5. Распределение $f(a_i)$ по высоте i А-стеблей для мультиблок-сополимера ($c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 50 : 100$) состава $p = 0.50$ непосредственно по данным моделирования (точки) и из расчета долей контактов ϕ_{ij} (кривые) в исходном (1) и упорядоченном (2) ансамбле.

На рис. 5 сопоставлены распределения по высоте стеблей для мультиблок-сополимера ($c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 50 : 100$) состава $p = 0.50$, также найденные двумя способами. Для исходного ансамбля результаты одинаковые, в то время как для упорядоченного ансамбля доли стеблей высотой в одно звено (единичных стеблей) различаются.

Аналогичная картина наблюдается для статистического мультиблок-сополимера состава $p = 0.8$: результаты расчетов доли единичных А- и В-стеблей

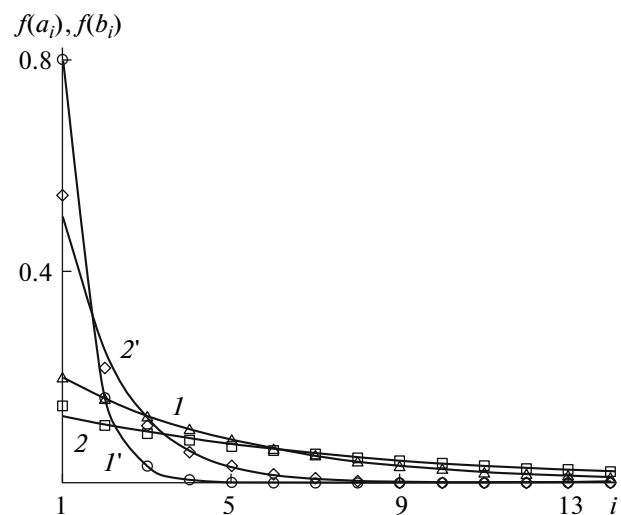


Рис. 6. Распределение по высоте i А-стеблей $f(a_i)$ и В-стеблей $f(b_i)$ для мультиблок-сополимера ($c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 50 : 100$) состава $p = 0.80$ непосредственно по данным моделирования (точки) и из расчета долей контактов ϕ_{ij} (кривые) в исходном (1, 1') и упорядоченном (2, 2') ансамбле. 1, 2 – А-стебли; 1', 2' – В-стебли.

разными способами совпадают для исходного и разнятся для упорядоченного ансамбля (рис. 6).

При обсуждении причин такого расхождения прежде всего возникает вопрос: достаточен ли размер ансамбля для того, чтобы его исследуемые характеристики (в данном случае распределение по высоте стеблей) можно было рассчитывать в терминах вероятностей? В табл. 2 представлены данные о полученных обоими методами долях

Таблица 2. Влияние числа цепей M на латеральное упорядочение ($N = 100$; $p = 0.50$; $\varepsilon_{AA} = -1.0$, $\varepsilon_{BB} = -1.0$, $\varepsilon_{AB} = -0.1$)

Доля единичных А-стеков	$c_0 : c_1 : c_2$	Величина f при различных M^*		
		10^3	10^4	10^5
$f^{MC}(a_1)$	1 : 1 : 1	0.502/0.379	0.500/0.376	0.500/0.376
	1 : 50 : 100	0.502/0.338	0.501/0.345	0.500/0.344
$f^{calc}(a_1)$	1 : 1 : 1	0.500/0.375	0.500/0.375	0.500/0.376
	1 : 50 : 100	0.502/0.311	0.500/0.314	0.500/0.314
$\frac{\Delta f(a_1)}{f^{MC}(a_1)} \times 100\%$	1 : 1 : 1	0.4/1.0	0.0/0.3	0/0
	1 : 50 : 100	0.1/8.0	0.2/9.0	0.0/8.7

* Здесь и в табл. 6 первая цифра – в исходном ансамбле, вторая – в упорядоченном.

$f^{MC}(a_1)$ и $f^{calc}(a_1)$ единичных А-стеков в зависимости от числа цепей M .

Здесь $\Delta f(a_1) = f^{MC}(a_1) - f^{calc}(a_1)$ и расхождение дано в процентах от величины, найденной подсчетом числа единичных стеков a_1 . Видно, что для исходных ансамблей оно составляет менее 1%. Для упорядоченного ансамбля полностью случайного сополимера расхождение того же порядка, в то время как для упорядоченного ансамбля мультиблок-сополимера оно равно ~8.5% и не уменьшается при увеличении числа цепей на два порядка – от 1000 до 100 000. Следовательно, причина расхождения между двумя способами оценки доли единичных стеков не сводится к малым размерам ансамбля.

Обнаруженное нарушение вероятностного, стохастического характера ансамбля статистического мультиблок-сополимера представляется существенным следствием упорядочения. Необходимо подчеркнуть, что упорядочение бернуллиевых сополимеров к таким последствиям не приводит. Можно предположить, что нарушение стохастичности будет проявляться при исследовании и других свойств мультиблок-сополимеров. В такой ситуации адекватную информацию о структуре ансамбля представляют только результаты непосредственного подсчета параметров структуры по данным моделирования методом Монте-Карло, которые и следует использовать при сопоставлении с экспериментом.

Самоорганизация статистических сополимеров в 3D-системе

В трехмерной модели исходный статистический ансамбль мультиблок-сополимера формировали в виде прямоугольного параллелепипеда. Вначале M цепей гомополимера А из N звеньев каждая уложили в горизонтальный слой, всего построили K таких слоев. В большинстве опытов принимали $N \times M \times K = 1\,000\,000$. Далее, как и в случае 2D, проводили реакцию $A \rightarrow B$ до дости-

жения заданной средней по ансамблю величины p – мольной доли звеньев А в цепи сополимера.

Для упорядочения по энергии концы каждой цепи соединяли, и параллелепипед превращался в тор прямоугольного сечения. Каждую кольцевую цепь длиной N вращали до тех пор, пока не находили положение, в котором энергия ее притяжения к “уложенным” ранее цепям максимальна по абсолютной величине. Сначала фиксировали положение первой цепи в первом слое параллелепипеда. Вторую и следующие цепи этого слоя упорядочивали последовательно, причем каждый раз учитывали энергию связи только двух смежных цепей. Первую цепь второго и каждого следующего слоя упорядочивали относительно первой цепи предыдущего слоя. Все остальные цепи, составляющие абсолютное большинство, упорядочивали относительно двух цепей – предыдущей цепи своего слоя и соответствующей ей (имеющей тот же номер) цепи предшествующего слоя.

Как отмечено в работе [12], вращение колец при упорядочении эквивалентно скольжению периодических цепей. Следовательно, исходный ансамбль в виде тора эквивалентен прямоугольному параллелепипеду с периодическими граничными условиями вдоль направления вытянутых цепей. Такая аналогия позволяет наглядно продемонстрировать процесс самоорганизации. На рис. 7 показано встраивание в формирующуюся упорядоченную структуру второй цепи второго слоя. В силу периодичности она составлена из двух идентичных цепей длиной $N = 4$ и скольжением находит положение с максимальной по модулю энергией притяжения к двум соседним уже уложенным цепям: первой цепи второго слоя и второй цепи первого слоя. Такой процесс имитирует формирование упорядоченных структур путем последовательного подстраивания сополимерных цепей, например образование кристаллитов из расплава в условиях равновесия.

Рассмотрим влияние различных факторов на эффективность упорядочения сополимеров в

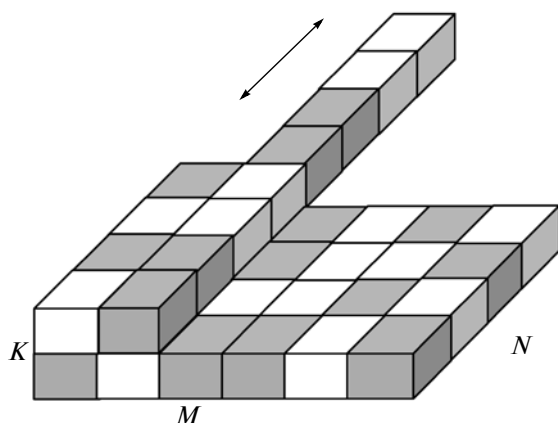


Рис. 7. Алгоритм упорядочения периодических цепей в 3D-модели. N – длина цепи, M – число цепей в слое, K – число слоев. Стрелка показывает возможные направления движения встраиваемой цепи.

трехмерной модельной системе по сравнению с двумерной.

На рис. 8 видно, что в 3D-системе эффективность упорядочения монотонно растет с уменьшением N для полностью случайного сополимера, но резко падает в области коротких цепей ($N = 20$) для мультиблок-сополимера, как и в 2D-системе [13].

Следует подчеркнуть, что при всех значениях N соответствующие величины $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ в системе 3D меньше, чем для 2D. Причина состоит в том, что положение с максимальной по модулю энергией притяжения испытываемой цепи к двум соседним цепям (“двухконтактной” цепи) в общем случае не совпадает с положениями, соответствующими максимумам притяжения между парами цепей по отдельности. Эти особенности проявляются и далее при сопоставлении систем 2D и 3D.

Данные о влиянии числа слоев K на эффективность упорядочения в 3D-системе для бернуллиева и мультиблок-сополимера представлены на рис. 9. Видно, что при изменении K от 1 до 2 (переход от 2D к 3D) эффективность упорядочения $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ значительно уменьшается (на 19 и 15.6% для случайного и мультиблок-сополимера). При дальнейшем увеличении K этот эффект резко ослабевает, и в диапазоне $10 < K < 1000$ величина $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ практически постоянна. Объяснение заключается в том, что с увеличением K (при фиксированном $K \times M = 10000$) доля “двухконтактных” цепей сначала растет, а в диапазоне $10 < K < 1000$ она уже практически не меняется. У мультиблок-сополимера величины $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ больше (на 24%), а их снижение меньше (на 27.5%), чем у бернуллиева сополимера.

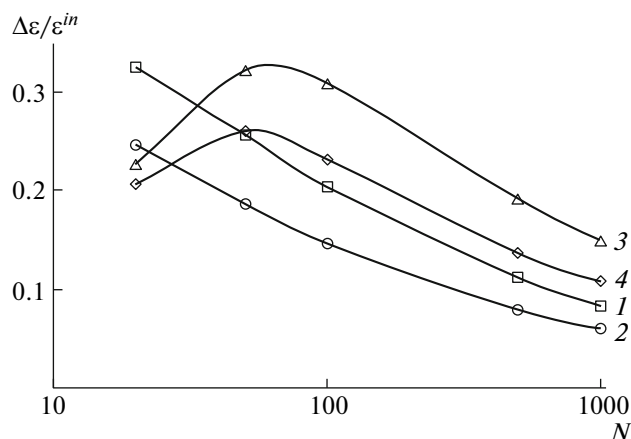


Рис. 8. Влияние длины цепи N на эффективность упорядочения $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ бернуллиевых (1, 2) и мультиблок-сополимеров (3, 4) для систем 2D (1, 3) и 3D (2, 4). $\varepsilon_{AA} = -1.0$, $\varepsilon_{BB} = -1.0$, $\varepsilon_{AB} = -0.1$; $p = 0.50$; $\chi = 0.9$; $M \times N = 1000000$ (2D) и 10000 (3D).

Расчеты показали, что зависимость $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ от состава сополимера проходит через максимум при $p = 0.50$, причем эффективность упорядочения мультиблок-сополимера всюду выше, чем у бернуллиева. Заметим, что для системы 2D были найдены аналогичные зависимости [13], а соответствующие значения эффективности упорядочения $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ оказывались больше, чем для 3D-системы.

В табл. 3 приведены значения $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ для различных комбинаций энергетических параметров ε_{ij} при $N = 100$, $M = 100$, $K = 100$, $p = 0.50$. В опытах 1 и 2 принимали одинаковое значение

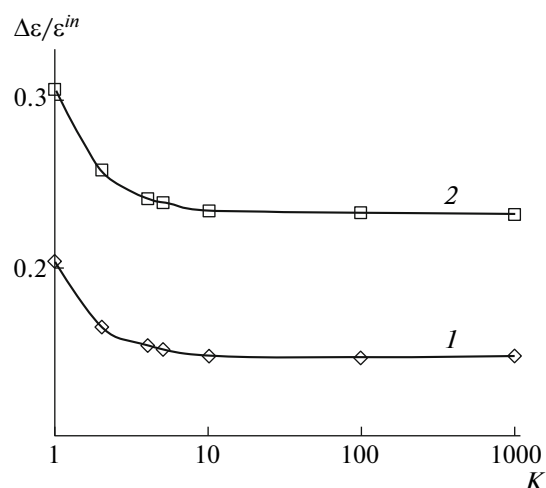


Рис. 9. Влияние числа слоев K на эффективность упорядочения $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ бернуллиевых (1) и мультиблок-сополимеров (2) в системе 3D. $N = 100$; $\varepsilon_{AA} = -1.0$, $\varepsilon_{BB} = -1.0$, $\varepsilon_{AB} = -0.1$; $p = 0.50$; $M \times K = 10000$.

Таблица 3. Влияние комбинации энергетических параметров ε_{ij} на эффективность упорядочения $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ в системе 3D ($N = 100, M = 100, K = 100; p = 0.50$)

Опыт, №	$c_0 : c_1 : c_2$	$\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}, \varepsilon_{AB}$	χ	$\Delta\varphi_{AB}$	ε^{in}	$\Delta\varepsilon$	$\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$
1	1 : 50 : 100	-1.0; -0.7; -0.8	0.05	0.141	-0.825	0.0070	0.009
2	1 : 50 : 100	-0.2; -0.1; -0.1	0.05	0.141	-0.125	0.0070	0.056
3	1 : 50 : 100	-0.6; -0.5; -0.1	0.45	0.140	-0.325	0.0630	0.194
4	1 : 50 : 100	-1.0; -1.0; -0.55	0.45	0.141	-0.775	0.0633	0.082
5	1 : 1 : 1	-0.1; -0.5; -0.3	0	0.002	-0.300	0	0
6	1 : 50 : 100	-0.1; -0.5; -0.3	0	-0.001	-0.300	0	0

Таблица 4. Коэффициенты горизонтального латерального упорядочения H_{Ah}^{opt}/H_{Ah}^{in} и H_{Bh}^{opt}/H_{Bh}^{in} для бернуллиева и мультиблок-сополимера разного состава p ($N = 100, M = 100, K = 100; \varepsilon_{AA} = -1.0, \varepsilon_{BB} = -1.0, \varepsilon_{AB} = -0.1; \chi = 0.9$)

Опыт, №	$c_0 : c_1 : c_2$	p	H_{Ah} (in/opt)	H_{Ah}^{opt}/H_{Ah}^{in}	H_{Bh} (in/opt)	H_{Bh}^{opt}/H_{Bh}^{in}
1	1 : 1 : 1	0.20	1.246/1.528	1.23	4.807/5.848	1.22
2	1 : 1 : 1	0.50	1.980/2.397	1.21	1.981/2.398	1.21
3	1 : 1 : 1	0.80	4.817/5.851	1.21	1.249/1.530	1.22
4	1 : 50 : 100	0.20	1.244/1.770	1.42	4.801/6.733	1.40
5	1 : 50 : 100	0.50	1.973/2.737	1.39	1.971/2.734	1.39
6	1 : 50 : 100	0.80	4.796/6.493	1.35	1.245/1.709	1.37

параметра Флори-Хаггинса $\chi = 0.05$, однако одна комбинация ε_{ij} привела к энергии в расчете на один контакт $\varepsilon^{in} = -0.825$ (опыт 1), а другая – к $\varepsilon^{in} = -0.125$ (опыт 2). Поскольку в опытах 1 и 2 значения $\Delta\varphi_{AB}$ и, согласно управляющему соотношению упорядочения (1), $\Delta\varepsilon = \chi\Delta\varphi_{AB}$ одинаковы, величина $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$ значительно больше в опыте 2. Для опытов 3 и 4 выполняются такие же соотношения. Однако увеличение параметра χ до 0.45 приводит к росту соответствующих значений $\Delta\varepsilon$ и $\Delta\varepsilon/\varepsilon^{in}$. Заметим, что в опытах 1–4 при упорядочении достигались практически одинаковые значения $\Delta\varphi_{AB}$ независимо от величины χ (при $\chi > 0$). Опыты 5 и 6 проводили, принимая χ в точности равным нулю. И для полностью случайного сополимера, и для мультиблок-сополимера $\Delta\varphi_{AB} \neq 0$, тогда как в полном соответствии с управляющим соотношением (1) $\Delta\varepsilon = 0$. Это означает, что существуют по меньшей мере две конфигурации испытуемого ансамбля с одинаковой энергией в расчете на один контакт, для которых $\varepsilon^{opt} = \varepsilon^{in}$. Аналогичные соотношения соблюдались для системы 2D [13].

Стоит подчеркнуть, что во всех опытах по моделированию в системе 3D выполняется управляющее соотношение упорядочения (1). Справедливы также выведенные для 2D-системы [13] соотношения между долями контактов $\varphi_{AA}, \varphi_{AB}, \varphi_{BB}$.

Латеральное упорядочение в 3D-системе

Латеральное упорядочение в 3D-системе можно описывать в терминах средних высот “горизонтальных” и “вертикальных” стемов, подсчитанных до и после самоорганизации ансамбля по энергии. Далее сопоставляются результаты 3D моделирования для бернуллиева и мультиблок-сополимеров, а также проводится сравнение с результатами для 2D-системы.

В табл. 4 представлены данные моделирования при $M = K = 100$, когда число цепей в слое равно числу слоев. В этом “симметричном” случае коэффициенты горизонтального и вертикального латерального упорядочения одинаковы. Как и в 2D-системе, коэффициенты латерального упорядочения не зависят от состава сополимера, и у статистического мультиблок-сополимера они больше, чем у случайного сополимера; кроме того, в 3D-системе они меньше, чем в 2D.

Влияние числа слоев K на отношение высоты горизонтальных и вертикальных стемов на примере упорядоченного ансамбля статистического мультиблок-сополимера демонстрируют данные табл. 5. Естественно, что при фиксированных длине цепи N и числе цепей M в слое разница между средней высотой горизонтальных и вертикальных стемов уменьшается с увеличением числа слоев K ; при этом существенно, что начиная с $K = 0.5 M$ такая разница не превышает 2% для упорядоченного ансамбля.

Таблица 5. Влияние числа слоев K на отношение средних высот горизонтальных и вертикальных стемов H_{Ah}/H_{Av} и H_{Bh}/H_{Bv} в упорядоченном ансамбле ($N = 100$, $M = 100$; $c_0 : c_1 : c_2 = 1 : 50 : 100$; $p = 0.5$; $\varepsilon_{AA} = -1.0$, $\varepsilon_{BB} = -1.0$, $\varepsilon_{AB} = -0.1$)

Опыт, №	K	H_{Ah}	H_{Av}	H_{Ah}/H_{Av}	H_{Bh}	H_{Bv}	H_{Bh}/H_{Bv}
1	10	2.783	2.379	1.17	2.786	2.383	1.17
2	20	2.738	2.562	1.15	2.735	2.535	1.08
3	30	2.759	2.629	1.05	2.757	2.627	1.05
4	50	2.743	2.681	1.02	2.745	2.685	1.02
5	75	2.735	2.713	1.01	2.736	2.713	1.01
6	100	2.397	2.402	1.00	2.398	2.402	1.00

Таблица 6. Влияние количества цепей $M \times K$ на число горизонтальных единичных А-стемов, рассчитанных непосредственно по данным моделирования (a_{1h}^{MC}) и с использованием долей межцепных контактов (a_{1h}^{calc}) в исходном и упорядоченном ансамблях (система $3D$; $N = 100$; $p = 0.50$; $\varepsilon_{AA} = -1.0$, $\varepsilon_{BB} = -1.0$, $\varepsilon_{AB} = -0.1$)

Число А-стемов	$c_0 : c_1 : c_2$	Величина a при различных $M \times K$		
		100	330	1000
a_{1h}^{MC}	1 : 1 : 1	1.279/0.867	1.370/0.927	1.253/0.847
	1 : 50 : 100	1.266/0.705	1.369/0.749	1.253/0.681
a_{1h}^{calc}	1 : 1 : 1	1.225/0.824	1.353/0.913	1.248/0.839
	1 : 50 : 100	1.225/0.635	1.353/0.701	1.248/0.647
$\frac{\Delta a_{1h}}{a_{1h}^{MC}} \times 100\%$	1 : 1 : 1	4.2/5.0	1.2/1.5	0.4/0.9
	1 : 50 : 100	3.2/9.9	1.2/6.4	0.4/5.0

В табл. 6 представлены данные о влиянии количества цепей в модельной системе на число единичных горизонтальных А-стемов. Расхождение между величинами a_{1h}^{MC} и a_{1h}^{calc} , подсчитанными непосредственно из данных моделирования и с использованием долей межцепных контактов соответственно, уменьшается с увеличением количества цепей $M \times K$. Однако даже при $M \times K = 10^6$ для упорядоченного ансамбля мультиблок-сополимера расхождение составляет 5%, т.е. и здесь проявляется рассмотренный для системы $2D$ эффект нарушения стохастичности ансамбля в результате упорядочения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что самоорганизация вытянутых статистических сополимеров по энергии межцепных контактов сопровождается латеральным упорядочением. Эффективность такого упорядочения не зависит от состава цепей и, как правило, увеличивается с ростом длины блоков и уменьшением длины цепи. Эта закономерность, однако,

нарушается в случае коротких цепей мультиблок-сополимеров. При латеральном упорядочении формируется система межцепных нанокластеров, которые играют роль кооперативных физических сшивок и, следовательно, могут существенно влиять на механические свойства полимерного материала, что было бы весьма интересно исследовать в дальнейшем.

Обнаружено, что при самоорганизации мультиблок-сополимеров нарушаются вероятностные свойства (стохастичность) ансамбля. В такой ситуации адекватную информацию о структуре ансамбля представляют только результаты моделирования параметров структуры методом Монте-Карло.

Влияние различных факторов на эффективность упорядочения в системе $3D$ аналогично таковому для системы $2D$. Однако во всех случаях эффективность упорядочения в системе $3D$ меньше, чем в системе $2D$.

Таким образом, разработанные алгоритмы и программы моделирования и теоретический анализ позволяют детально исследовать влияние раз-

личных факторов на упорядочение статистических мультиблок-сополимеров.

Полученные результаты следует учитывать при синтезе мультиблок-сополимеров по полимераналогичной реакции с ускорением и оценке их способности к самоорганизации, особенно в случае относительно коротких цепей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hasegawa H., Hashimoto T. // Comprehensive Polymer Science / Ed. by S. Aggarval, S. Russo. Oxford: Pergamon Press, 1996. Suppl. 2. Ch. 14. P. 497.
2. Berezkin A.V. // Macromol. Theory Simul. 2008. V. 17. № 4–5. P. 217.
3. de Gennes P.-G. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1979. V. 68. P. 96.
4. Shakhnovich E.I., Gutin A.M. // J. phys. (Paris) 1989. V. 50. № 14. P. 1843.
5. Fredrickson G.H., Milner S.T., Leibler L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 23. P. 6341.
6. Angerman H., ten Brinke G., Erukhimovich I. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 9. P. 3255.
7. Subbotin A.V., Semenov A.N. // Eur. Phys. J.E. 2002. V. 7. № 1. P. 49.
8. Hanna S., Windle A.H. // Polymer 1988. V. 29. № 2. P. 207.
9. Houdayer J., Müller M. // Europhys. Lett. 2002. V. 58. № 5. P. 660.
10. Gavrilov A.A., Kudryavtsev Y.V., Khalatur P.G., Chertovich A.V. // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 503. № 4–6. P. 277.
11. Гаврилов А.А., Кудрявцев Я.В., Халатур П.Г., Чертович А.В. // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53. № 9.
12. Litmanovich A.D., Kudryavtsev Y.V., Kriksin Y.A., Kononenko O.A. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 1. P. 11.
13. Litmanovich A.D., Podbelskiy V.V., Kudryavtsev Y.V. // Macromol. Theory Simul. 2010. V. 19. № 5. P. 269.
14. Transreactions in Condensation Polymers / Ed. by S. Fakirov. Weinheim: Wiley, 1999.
15. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопан Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
16. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reactions. New York: Wiley, 1995.