

УДК 544.169

КОМПЬЮТЕРНЫЙ СИНТЕЗ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2020 г. А. А. Аскадский^{1,2,*}, Т. А. Мацевич²

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 19.07.2020 г.

Поступило 22.07.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принято к публикации 02.09.2020 г.

Впервые предложены модель и принцип построения соответствующей компьютерной программы для электронного синтеза полимерных сеток, обладающих заданным интервалом температур стеклования. Повторяющийся фрагмент сетки синтезируется из мельчайших базовых фрагментов, которые соединяются друг с другом с помощью управляющей матрицы взаимодействий. В качестве примера представлены 27 узлов сетки, 26 базовых фрагментов для построения межузловых цепей и 5 повторяющихся фрагментов полимерных сеток, температуры стеклования которых укладываются в заданный интервал температур.

Ключевые слова: полимерные сетки, температура стеклования, ван-дер-ваальсов объем, компьютерный синтез, узлы сеток

DOI: 10.31857/S2686953520050039

ВВЕДЕНИЕ

Проблема предсказания температуры стеклования T_g и других физических свойств сетчатых полимеров на основе их химического строения детально рассматривалась в монографиях [1–4]. В монографиях [5, 6] такой подход отсутствует и только делаются поправки к способам расчета линейных полимеров, позволяющие оценивать величины T_g сетчатых полимеров.

Ранее в работах [1–4] была разработана модель и компьютерная программа, позволяющая производить компьютерный синтез *линейных* полимеров. Синтез производится на основе мельчайших базовых фрагментов, которые не могут быть “разрезаны” вдоль оси макромолекулы. В качестве примера в табл. 1 приведен ряд таких фрагментов.

Метки определяют возможность химического присоединения атомов к структуре базового фрагмента. Среди атомов углерод, водород, кислород, азот, сера и др. Левая метка означает, что данный атом присоединяется к левой стороне базового фрагмента, а правая метка означает, что

данный атом присоединяется к правой стороне базового фрагмента. При этом, присоединяемые атомы могут быть разными; например, с левой стороны присоединяется кислород, а с правой – углерод.

В предлагаемой работе, посвященной компьютерному синтезу сетчатых полимеров, линейные цепи представляют собой структурные элементы повторяющегося фрагмента сетки, связывающие узлы. Для часто-сетчатых полимеров разнообразие повторяющихся фрагментов сетки при ее компьютерном синтезе достигается заданием сравнительно большого количества базовых фрагментов. В работах [1–4] использовано 96 базовых фрагментов, часть из которых представлена в табл. 1. Опыты, проведенные ранее для линейных полимеров, показывают, что увеличение количества базовых фрагментов на один (например, с 3 до 4, с 4 до 5, с 5 до 6, и т.д.) увеличивает на десятичный порядок количество синтезируемых структур.

Возможность присоединения того или иного атома к базовому фрагменту в процессе компьютерного синтеза определяется так называемой матрицей связанности, представленной в табл. 2.

Если на пересечении горизонтальной и вертикальной строки стоит 0, то это означает, что структуры химически не могут быть связаны; если на таком пересечении стоит 1, то это означает, что структуры химически могут быть связаны.

Кроме отмеченного выше, в работах [2, 4] проведен анализ влияния однородного и неоднород-

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

² Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

*E-mail: andrey@ineos.ac.ru

Таблица 1. Химическое строение базового фрагмента, длины связей с соседними, химически связанными атомами; метки, характеризующие возможность химического связывания с тем или иным атомом; ван-дер-ваальсов объем базового фрагмента

Номер фрагмента	Химическое строение фрагмента	Длины связей с соседними атомами, Å		Метки		Ван-дер-ваальсов объем V_i , Å ³
		левая	правая	левая	правая	
1.	$\text{-(CH}_2\text{)-}$	1.48; 1.54	1.48; 1.54	1	1	17.1
2.	$\text{-(CH(CH}_3\text{))}_n\text{-}$	1.48; 1.54	1.48; 1.54	2	2	34.2
3.	$\text{-(CH(C}_6\text{H}_5\text{))}_n\text{-}$	1.48; 1.54	1.48; 1.54	2	2	92.6
4.	$\text{-(C(Cl)(C}_6\text{H}_5\text{))}_n\text{-}$	1.48; 1.54	1.48; 1.54	2	2	107.5
5.	$\text{-(C(F)(F))}_n\text{-}$	1.48; 1.54	1.48; 1.54	1	1	27.1
6.	$\text{-(C(=O))}_n\text{-}$	1.48; 1.54	1.48; 1.54	2	2	18.6
7.	$\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-}$	1.48	1.48	3	3	75.6
8.	$\text{-(CH}_2\text{)-}$	1.54	1.50	1	4	20.2
9.	$\text{-(C(CH}_3\text{))}_n\text{-}$	1.54	1.50	2	4	54.9
10.	$\text{-(C(CH}_3\text{))}_2\text{(C}_6\text{H}_3\text{))-}$	1.37	1.37	5	5	115.5
11.	-(O)-	1.5	1.50	9	8	2.7
12.	-(O)-	1.5	1.50	9	9	2.1
13.	-(C(=O)-O)-	1.54	1.50	2	8	25.1
14.	$\text{-(CH}_2\text{)-}$	1.54	1.37	1	6	18.6
15.	-(C(=O))-	1.54	1.37	2	6	20.1
16.	-(C(=O)-NH)-	1.37	1.48; 1.54	11	14	28.4
17.	$\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-}$	1.76	1.76	7	7	78.0

Таблица 1. Окончание

Номер фрагмента	Химическое строение фрагмента	Длины связей с соседними атомами, Å		Метки		Ван-дер-ваальсов объем V_i , Å ³
		левая	правая	левая	правая	
18.		1.76	1.76	12	12	16.5
19.		1.76	1.76	12	12	26.1
20.		1.37	1.37	11	11	144.6
21.		1.37	1.37	11	11	190.2
22.		1.37	1.37	5	11	113.4
23.		1.64	1.64	13	13	71.6
24.		1.64	1.64	10	10	0.5
25.		1.37	1.37	11	9	39.7
26.		1.37	1.37	11	11	38.8

ного распределения числа повторяющихся звеньев в линейных цепях, соединяющих узлы шивки. Также проведен анализ влияния неоднородностей структуры сеток (подвешенных цепей и циклов) на величину T_g .

Перейдем непосредственно к рассмотрению принципов компьютерного синтеза сетчатых полимеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в работах [2, 4] описана модель и расчетная схема для количественной оценки температуры стеклования T_g , для которой при расчетах учитывали ван-дер-ваальсов объем повторяющегося фрагмента сетки, атомные константы для линейных цепей, связывающих узлы сетки, и атомные константы для узлов сетки.

Таблица 2. Матрица меток, которая управляет компьютерным синтезом полимеров

Метки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
11	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Таблица 3. Химическое строение узла сетки, длины связей с соседними, химически связанными атомами; метки, характеризующие возможность химического связывания с тем или иным атомом; ван-дер-ваальсов объем узла сетки

Фрагмент	Длина связи, Å (метки)				Ван-дер-ваальсов объем V_i , Å ³	$\sum K_i \Delta V_i^*$, Å ³ К ⁻¹
	слева	справа	снизу	сверху		
$\begin{array}{c} \text{C} \cdots \text{CH} \cdots \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1.54 (2)	1.54 (2)	1.54 (2)	—	11.0	15.00
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}$	1.54 (14)	1.40 (6)	1.40 (6)	—	14.1	18.53
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \cdots \text{C} \cdots \text{N} \\ \\ \text{N} \end{array}$	1.40 (14)	1.40 (6)	1.40 (6)	—	17.6	20.25
$\begin{array}{c} \text{C} \cdots \text{N} \cdots \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1.40 (11)	1.40 (11)	1.40 (11)	—	1.5	3.78
$\begin{array}{c} \text{C} \cdots \text{CH} \cdots \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1.54 (2)	1.54 (2)	1.50 (4)	—	14.2	15.00
$\begin{array}{c} \text{C} \cdots \text{CH} \cdots \text{C} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1.54 (2)	1.54 (2)	1.40 (11)	—	12.6	15.00
$\begin{array}{c} \text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	1.54 (2)	1.54 (2)	1.54 (2)	1.54 (2)	5.0	5.75
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \cdots \text{C} \cdots \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1.88 (2)	1.88 (2)	1.64 (13)	1.64 (13)	27.6	24.84
$\begin{array}{c} \text{C} \cdots \text{Si} \cdots \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.64 (13)	1.64 (13)	1.88 (2)	—	49.6	58.9
$\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{Si} \cdots \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.64 (13)	1.64 (13)	2.32 (10)	—	49.6	58.9
$\begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{Si} \cdots \text{O} \\ \\ \text{Si} \end{array}$						

Таблица 3. Продолжение

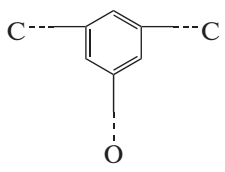
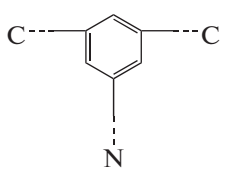
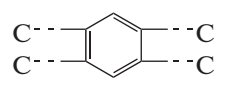
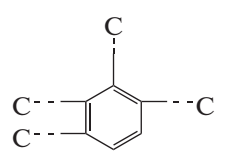
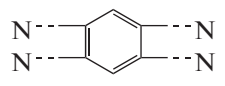
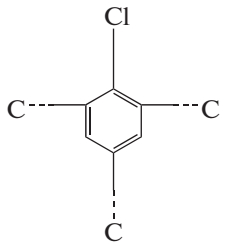
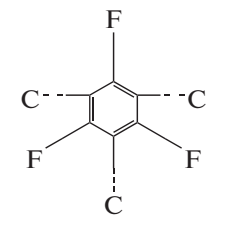
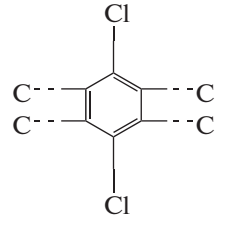
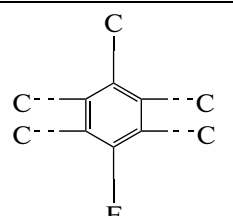
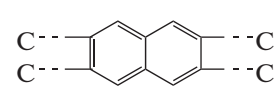
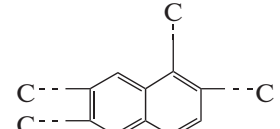
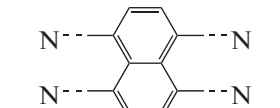
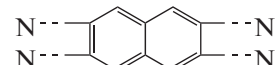
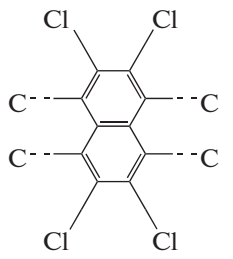
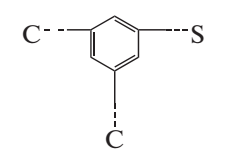
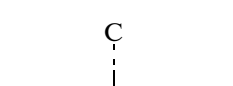
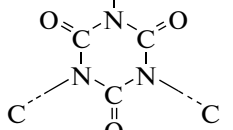
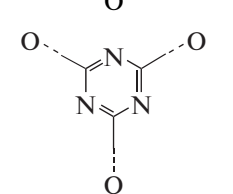
Фрагмент	Длина связи, Å (метки)				Ван-дер-ваальсов объем V_i , Å ³	$\sum K_i \Delta V_i^*$, Å ³ К ⁻¹
	слева	справа	снизу	сверху		
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.37 (5)	—	72.5	90.32
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.37 (6)	—	71.1	88.71
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	63.1	77.08
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	63.1	77.08
	1.37 (6)	1.37 (6)	1.37 (6)	1.37 (6)	70.2	85.36
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	—	83.3	126.7
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	—	84.3	102.5
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	90.7	159.7

Таблица 3. Продолжение

Фрагмент	Длина связи, Å (метки)				Ван-дер-ваальсов объем V_i , Å ³	$\sum K_i \Delta V_i^*$, Å ³ К ⁻¹
	слева	справа	снизу	сверху		
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	81.9	123.72
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	108.6	134.15
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	108.6	134.15
	1.37 (6)	1.37 (6)	1.37 (6)	1.37 (6)	115.8	142.43
	1.37 (6)	1.37 (6)	1.37 (6)	1.37 (6)	115.8	142.43
	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	1.48 (3)	164.0	299.3
	1.48 (3)	1.76 (7)	1.48 (3)	—	70.5	88.02
	1.40 (11)	1.40 (11)	1.40 (11)	—	70.35	122.17
	1.37 (5)	1.37 (5)	1.37 (5)	—	65.7	98.52
	1.37 (5)	1.37 (5)	1.37 (5)	—	65.7	98.52

* K_i – атомная константа i -го атома, связанная с равновесным расстоянием между химически связанными атомами и с энергией диссоциации химических связей; ΔV_i – ван-дер-ваальсов объем i -го атома.

Таблица 4. Повторяющиеся фрагменты полимерных сеток и их температура стеклования

№	Химическое строение повторяющегося фрагмента	Температура стеклования T_g , К
1		474
2		479
3		457
4		473
5		465

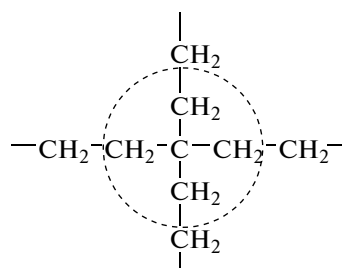
С точки зрения химического строения узел сетки состоит из атома, от которого начинается разветвление цепей, и соседних, химически связанных с ним атомов. Последние содержат химические заместители, которые также входят в состав узла сетки.

В табл. 3 для примера приведен ряд атомов и атомных структур, от которых происходят разветвления цепей. Всего же в работах [2–4] имеется 78 таких структур, образующих узлы полимерных сеток.

В качестве примера выберем интервал температур стеклования сетчатых полимеров от 450 до 480 К. Программа синтезирует множество повторяющихся фрагментов полимерных сеток, из которых для примера выберем только 5 структур (табл. 4).

Все значения T_g попадают в заданный интервал температур стеклования.

Таким образом, показана принципиальная возможность проведения электронного синтеза не только линейных полимеров, что было разработано нами ранее [1–4], но и сетчатых полимеров. Дальнейшая работа в этом направлении связана с учетом топологии сеток. Действительно, при одном и том же химическом строении базовых фрагментов и их количестве, а также при одинаковых узлах, полимерные сетки могут иметь различное химическое строение. Это зависит от того, в каких местах расположены шивки цепей, не говоря уже о дефектах структуры (образование циклов, наличие разветвляющихся цепей, одним концом которых они не присоединяются к структуре сетки, и т.д.). Приведем пример такого влияния. Для радиационно-сшитых полимерных цепей полиэтилена возможна следующая структура:



Эта сетка является 4-х функциональной, т.е. из ее узла выходит 4 цепи. Для такой сетки температура стеклования рассчитывается по соотношению

$$T_g = \frac{2(m-2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_l + 4 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_l^* + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{\text{ср.п.}}}{2(m-2) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_l + 4 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_l^* + \left(\sum_i K_i \Delta V_i \right)_{\text{ср.п.}}}$$

где m – количество повторяющихся звеньев в линейных цепях, соединяющих узлы сетки; a_i – атомные константы, связанные с энергией межмолекулярной связи i -го атома с соседними атомами; b_j – инкременты, связанные с энергией диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей;

$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_l$ – набор атомных констант и инкрементов для повторяющегося звена линейных междуузловых цепей; $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_l^*$ – то же

самое для крайних звеньев, непосредственно присоединенных к узлам; $(\sum_i K_i \Delta V_i)_{\text{сг.р.}}$ – набор атомных констант для узлов сетки.

ВЫВОДЫ

Предложенный подход позволяет проводить компьютерный синтез сетчатых полимеров. Используя этот подход и соответствующие ему уравнения, можно конструировать полимерные сетки самой разнообразной топологии при неизменном химическом строении.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект “Теоретико-экспериментальное конструирование новых композитных материалов для обеспечения безопасности при эксплуа-

тации зданий и сооружений в условиях техногенных и биогенных угроз” № FSWG-2020-0007 и тема Госзадания ИНЭОС РАН № 0085-2019-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Askadskii A.A.* Physical Properties of Polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996, 336 p.
2. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2003, 695 p.
3. *Askadskii A.A.* Analysis of the Structure and Properties of High-Cross-linked Polymer Networks. Paris: Harwood Academic Publishers, 1992, 137 p.
4. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. Т 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 543 с.
5. *Van Krevelen D.W.* Properties of Polymers. 3d ed. Amsterdam: Elsevier, 1990.
6. *Bicerano J.* Prediction of polymer properties. New York: Marcel Dekker, 2002.

COMPUTER SYNTHESIS OF NETWORK POLYMERS

A. A. Askadskii^{a,b,#} and T. A. Matsevich^b

^a *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

^b *National Research Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: andrey@ineos.ac.ru*

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov July 19, 2020

For the first time a model and principle of constructing the corresponding computer program are proposed for electronic synthesis of polymer networks with a specified range of glass transition temperatures. A repeating fragment of the network is synthesized from the smallest basic fragments, which are connected to each other using a control matrix of interactions. 27 chemical structures of the cross-linked points are presented as the example. Also 26 basic fragments are presented allowing a construction polymer chains connecting the cross-linked points. 5 repeating fragments of polymer networks are presented, the glass transition temperatures of which are placed in the given interval from 450 to 480 K.

Keywords: polymer networks, glass transition temperature, van der Waals volume, computer synthesis, cross-linked points