

УДК 544.012

## САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИММЕТРИЧНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2022 г. П. В. Комаров<sup>1,2,\*</sup>, М. Д. Малышев<sup>1,2</sup>, П. Г. Халатур<sup>1</sup>, академик РАН А. Р. Хохлов<sup>1,3</sup>

Поступило 02.05.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принято к публикации 02.08.2022 г.

Методом диссипативной динамики частиц выполнено исследование полимерного нанокompозита на основе симметричного АВ-диблок-сополимера, наполненного плоскими наночастицами (НЧ). Разработанная модель предсказывает, что НЧ могут снижать порог термодинамической несовместимости блоков А и В, выше которого происходит микрофазное расслоение полимерной матрицы с формированием ламеллярной фазы. В зависимости от особенностей взаимодействия полимер/НЧ формируются два типа устойчивых ориентаций плоскости НЧ: вдоль и поперек ламеллярных доменов. Этот эффект может быть использован для управления распределением НЧ в мультифазных полимерных материалах.

*Ключевые слова:* диблок-сополимеры, наночастицы, полимерные нанокompозиты, мезомасштабное моделирование

**DOI:** 10.31857/S2686953522600143

В настоящее время для улучшения свойств полимеров часто используются неорганические наполнители, в частности природные алюмосиликаты, в силу дешевизны получения и биологической инертности [1]. Последнее является важным требованием при разработке экологически безвредных биоразлагаемых полимерных материалов. Даже небольшая объемная доля наночастиц (НЧ) глины (порядка 1–5 об. %) может значительно улучшить температурные, барьерные, механические и другие свойства полимерных материалов [2]. Наиболее широко распространенными методами получения нанокompозитов являются: а) смешивание НЧ с матричным полимером в расплаве и б) отверждение сетчатых полимеров в присутствии предварительно диспергированных НЧ. Однако большое число факторов, влияющих на эти процессы, не позволяет достигнуть “идеального” смешения, когда в любой точке материала вероятность присутствия каждого компонента оста-

ется постоянной. В частности, из-за высокой поверхностной энергии НЧ могут формировать большие агрегаты, что приводит к ухудшению свойств получаемого нанокompозита [3].

Решение проблемы равномерного распределения НЧ мы связываем с разработкой “умных” полимерных наноматериалов, которые обладают регулярной структурой, формируемой в результате процесса самосборки за счет особенностей межмолекулярного взаимодействия компонент смеси [4, 5]. В качестве организующих факторов самосборки могут выступать как наночастицы, так и полимерные матрицы. Например, для упорядочения распределения НЧ в объеме материала можно использовать блок-сополимеры. В зависимости от соотношения длин блоков и степени их термодинамической несовместимости (определяемой химическим строением) в ходе микрофазного расслоения в объеме полимера могут формироваться упорядоченно расположенные сферические, цилиндрические, ламеллярные, а также биконтинуальные домены [4]. В этом контексте большой интерес представляет изучение структуры нанокompозитов в условиях микрофазного расслоения полимерной матрицы на основе блочных сополимеров. Можно ожидать, что различные типы супрамолекулярного упорядочения могут формироваться в зависимости от характера взаимодействия НЧ и блоков полимерной цепи.

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 19991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Тверской государственный университет, 170100 Тверь, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

\*E-mail: pv\_komarov@mail.ru

К настоящему времени опубликовано много исследований по данной тематике с использованием различных методов компьютерного моделирования [6–14]. Хотя наиболее точное исследование формирования структуры и свойств полимерных нанокомпозитов обеспечивают полноатомные методы, их практическая реализация сопряжена с огромными вычислительными затратами. Например, опираясь на разброс характерных размеров НЧ глины (толщина 1–5 нм, поперечный размер 25–500 нм [2]), можно заключить, что модель нанокомпозита, содержащая даже одну НЧ, должна содержать порядка нескольких сотен миллионов атомов. В этом случае использование мезомасштабного моделирования является хорошим компромиссом, поскольку можно одновременно учитывать ключевые особенности структуры полимера и форму НЧ [15, 16]. Это позволяет выполнять целенаправленный дизайн материалов с учетом влияния различных параметров.

В данном исследовании поставлена задача моделирования нанокомпозитов с самоорганизующейся полимерной матрицей, состоящей из симметричного диблок-сополимера и плоских наночастиц, с использованием мезомасштабной техники моделирования на основе метода диссипативной динамики частиц (ДДЧ) [17]. Описание метода подробно изложено в публикациях [15–17].

Для лучшего понимания устройства модели кратко остановимся на некоторых деталях используемой техники моделирования. В ДДЧ молекулярная система отображается на эквивалентную огрубленную (мезомасштабную) модель, построенную из одинаковых бесструктурных сферических ДДЧ-частиц (далее просто “частиц”). При этом вводится безразмерная система единиц, в которой диаметр частиц  $\sigma$  и их массы  $m$  принимаются равными единице. Для энергии и времени также имеем  $k_B T = 1$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура),  $\tau = \sqrt{m/k_B T} = 1$ . Эволюция системы описывается уравнениями Ньютона. Частицы участвуют в межмолекулярных взаимодействиях посредством короткодействующих отталкивающих консервативных сил. Их максимальная амплитуда определяется параметрами  $a_{\alpha\beta} = 25 + 3.497 \cdot \chi_{\alpha\beta}$ , связанными с параметрами Флори–Хаггинса  $\chi_{\alpha\beta}$  (индексы обозначают типы частиц подсистем модели) [16, 17]. Кроме этого, на частицы дополнительно действуют диссипативная и стохастическая силы, которые обеспечивают термостатирование и учет гидродинамических эффектов. Их учет производился с использованием стандартной параметризации метода ДДЧ [15–17]. Для моделирования молекул и НЧ между частицами дополнительно вводятся связи, деформация которых описывается гармоническим потенциалом с константой жесткости  $K_b$  (см. [17]). Подразумевается, что в нашей модели

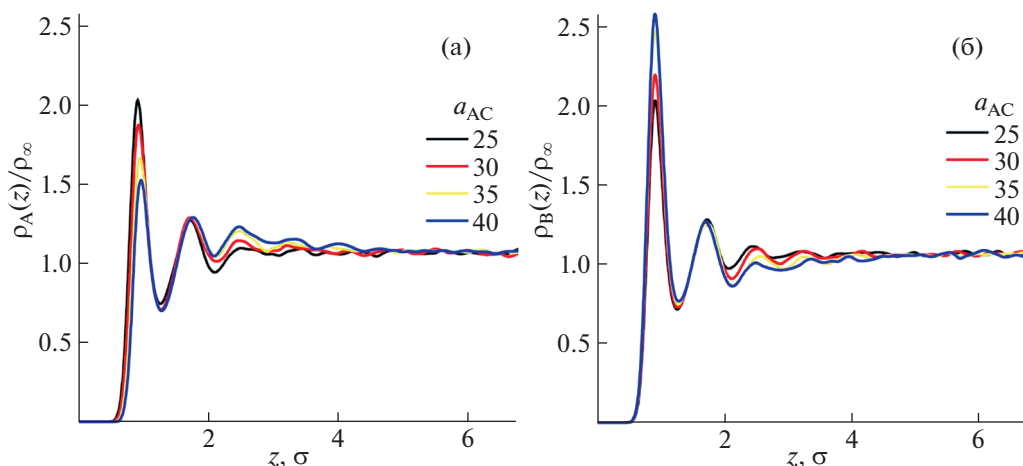
одна частица соответствует фрагменту НЧ или статистическому сегменту полимерной цепи, что позволяет снизить количество степеней свободы молекулярной системы и рассматривать ее поведение на больших пространственных масштабах. В свою очередь использование мягких межмолекулярных взаимодействий дает возможность изучать эволюцию на больших интервалах времени.

Исследуемая нами система содержит три типа подсистем, условно обозначенных как А, В и С. Из них А и В отвечают двум блокам цепи диблок-сополимера, который в модельном представлении рассматривается как свободно-сочлененная цепь со структурой:  $A_{N-n}B_n$  ( $N$  и  $n$  – число частиц в цепи и в составе блока В соответственно), с равновесной длиной связи  $\sigma$ . Модель наночастицы глины была построена в виде квадратной пластины из массива  $M \times M \times 1$  частиц, упорядоченных на квадратной решетке. Между частицами, из которых построена НЧ, были введены поперечные, продольные и диагональные связи с равновесной длиной  $h_0$  (шаг решетки) и  $\sqrt{2}h_0$  соответственно. Такое построение НЧ делает их плосконапряженными системами, устойчивыми к сильным изгибам.

Значения параметров отталкивания  $a_{\alpha\beta}$  (определяющих смешиваемость компонент системы [17]) варьировались в диапазоне от 25 до 40 ( $\chi_{\alpha\beta} = 0 \dots 4.29$ ), что отвечает плавному переходу от режима хорошей совместимости до сильной сегрегации подсистем. Равновесная длина  $h_{0,p}$  и константа жесткости связи  $K_{b,p}$  для полимерной цепи были заданы равными  $1\sigma$  и  $200 k_B T / \sigma^2$  ( $\sigma$  – единица масштаба модели) соответственно. В случае НЧ для этих величин выбраны следующие значения:  $h_{0,NP} = 0.2\sigma$  и  $K_{b,NP} = 600 k_B T / \sigma^2$ . Эти параметры были подобраны таким образом, чтобы сделать модель НЧ непроницаемой для полимерных цепей как в перпендикулярном, так и латеральном направлениях по отношению к плоскости их поверхности.

Для проведения расчетов применялась реализация метода ДДЧ, описанная в работе [15]. Число частиц, образующих НЧ, было задано равным  $72 \times 72 \times 1$ . В этом случае равновесная длина створон НЧ  $L$  составила примерно  $20.2\sigma$ . Для полимерной цепи использовалась следующая параметризация:  $N = 10$ ,  $n = 5$  (цепь  $A_5B_5$ ), чтобы обеспечить условие  $L > N h_{0,p}$ .

Были созданы два вида систем: ненаполненный полимер и нанокомпозит. Первая система рассматривалась в качестве реперной. Для упрощения задачи изучения влияния наполнителя на микрофазное расслоение полимера мы ввели в ячейку моделирования одну НЧ. Среднечисленная плотность полимера в системе (за вычетом объема НЧ) была задана равной  $3\sigma^{-3}$  [17]. Длина



**Рис. 1.** Нормированное распределение плотности частиц (ось ординат) типов А (а) и В (б) в составе блоков полимерной цепи относительно поверхности НЧ при различных значениях параметра отталкивания ( $a_{AC}$ ) между блоком А и НЧ, при этом  $a_{AB} = a_{BC} = 25$ . Расстояние  $z$  отсчитывается от поверхности НЧ. В качестве нормировки  $\rho_\alpha(\infty)$  использовалось среднее значение плотности при  $z \geq 6\sigma$ .

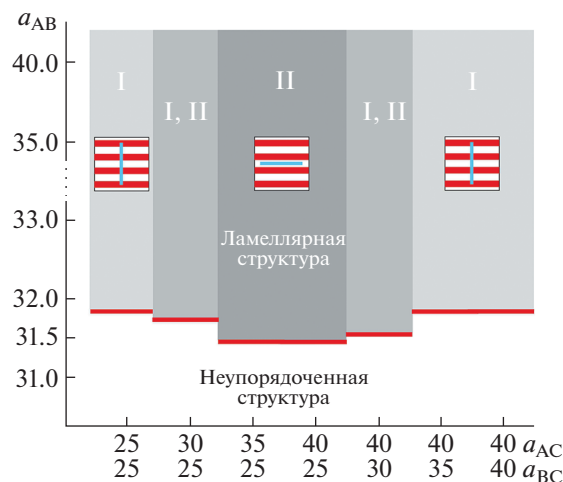
ребра ячейки моделирования варьировалась в диапазоне от  $28\sigma$  до  $33\sigma$ . Наименьший размер образца нанокompозита был выбран из условия, чтобы НЧ не могла взаимодействовать сама с собой через периодические граничные условия. При этом объемная доля НЧ варьировалась от 1.5 до 2.4 об. %. Начальное состояние системы генерировалось таким образом, чтобы случайно расположенные полимерные цепи не пересекались с НЧ.

Все расчеты были выполнены в условиях NVT-ансамбля с шагом интегрирования  $0.02t$ . Сгенерированные системы были отрелаксированы в ходе  $1 \times 10^6$  ДДЧ-шагов в атермическом режиме (все  $a_{\alpha\beta} = 25$ ), после чего включались выбранные значения  $a_{\alpha\beta}$  и релаксация продолжалась в течение  $5 \times 10^6$  ДДЧ-шагов. Далее проводилось построение продуктивной траектории длительностью  $2 \times 10^6$  ДДЧ-шагов (мгновенные снимки сохранялись с шагом  $1 \times 10^3$  ДДЧ-шагов).

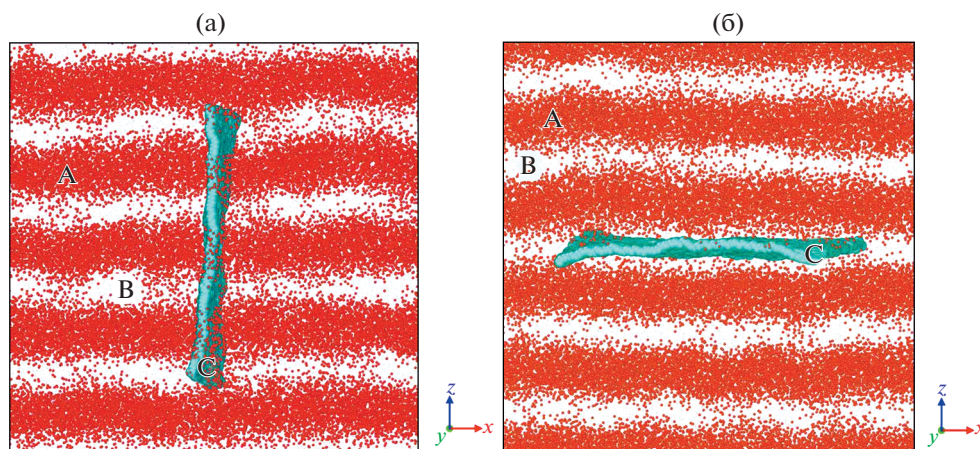
Анализ условий возникновения микрофазного расслоения в ненаполненном полимере показал, что устойчивая ламеллярная морфология возникает, когда отталкивание между блоками достигает порогового значения  $\tilde{a}_{AB} = 31.9$  ( $\chi_{AB} = 1.97$ ). Величина  $\tilde{a}_{AB}$  не зависит от размера ячейки. Увеличение отталкивания между блоками А и В приводит к изменению периода ламелей от  $6.03\sigma$  при  $a_{AB} = 31.9$  до  $7.04\sigma$ , когда  $a_{AB} = 40$  (расчитано с использованием статического структурного фактора  $S(q)$  [13]). Такое увеличение объясняется вытягиванием блоков обоих типов.

Введение наполнителя приводит к формированию границы раздела полимер/НЧ. На рис. 1 показано нормированное распределение плотности частиц в составе цепей полимера  $\rho_\alpha(r)/\rho_\alpha(\infty)$

( $\alpha = A, B$ ) относительно поверхности НЧ при различных значениях  $a_{AC}$ , определяющих взаимодействие блока А и НЧ (при этом  $a_{AB} = a_{BC} = 25$ ). Как видно из рисунка, вблизи поверхности НЧ формируется значительное возмущение распределения плотности полимера. Оно простирается



**Рис. 2.** Диаграмма состояний нанокompозита в зависимости от степени несовместимости компонент системы. Вертикальная ось отвечает степени термодинамической несовместимости блоков ( $a_{AB}$ ), горизонтальная ось отвечает одновременному изменению двух параметров ( $a_{AC}$  и  $a_{BC}$ ), регулирующих несовместимость НЧ и блоков матрицы. Римскими цифрами показаны зоны локализации систем, в которых НЧ преимущественно ориентирована поперек направления плоскости ламелей (I) или встроена в домен, образованный блоком В (II). В промежуточных зонах (I, II) НЧ может как иметь ориентацию поперек ламелей, так и быть локализованной в домене В.



**Рис. 3.** Примеры ориентации НЧ относительно доменов полимерной матрицы, полученные для:  $a_{AC} = 30$  (а),  $a_{AC} = 33$  (б) и  $a_{AB} = 32$ ,  $a_{BC} = 25$ . Масштаб частиц А, В и С подобран из соображений большей наглядности.

примерно от  $2.2\sigma$  до  $5\sigma$ , когда  $25 \leq a_{AC} \leq 40$ , что сопоставимо с периодом ламелей. При сильном отталкивании блоков А от НЧ ( $a_{AC} = 40$ ) между блоками В и НЧ возникает эффективное притяжение, что показывает рост первого максимума у распределения плотности для частиц типа В и его падение для частиц А. Таким образом, НЧ оказывает сильное влияние на распределение блоков полимерных цепей.

На рис. 2 показана диаграмма состояний нанокомпозита в зависимости от параметров  $a_{AB}$ ,  $a_{AC}$  и  $a_{BC}$ . Как видно, при возрастании несовместимости блоков (регулируемой параметром  $a_{AB}$ ), и сильной несовместимости блока А с НЧ ( $a_{AC} \approx 40$ ) возникновение эффективного притяжения между НЧ и блоками В провоцирует снижение порога микрофазного расслоения в матрице. Когда  $a_{AC} = 40$  ( $a_{BC} = 25$ ), значение порога понижается до  $\tilde{a}_{AB} = 31.5$ . При этом, если оба блока полимерной цепи слабо отталкиваются от НЧ ( $a_{AC} = a_{BC} = 25$ ), и наоборот, в случае сильной несовместимости НЧ с матрицей ( $a_{AC} = a_{BC} = 40$ ), порог микрофазного расслоения полимерных блоков остается таким же, как у ненаполненного полимера ( $\tilde{a}_{AB} = 31.9$ ), и не зависит от размера ячейки.

Также на рис. 2 отмечены типы ориентации плоскости НЧ относительно возникающих ламелей. Когда  $a_{AB} > 31.9$ , а  $a_{AC} = a_{BC} = 25$ , НЧ ориентирована преимущественно перпендикулярно плоскости ламелей (см. рис. 2, зона I; и рис. 3а). Это объясняется тем, что при возникновении фаз, формируемых блоками, их зародыши с одинаковой вероятностью распределены вдоль по поверхности НЧ. По мере роста отталкивания между блоками А и НЧ ( $a_{AC} \geq 33$ ,  $a_{BC} = 25$ ), наполнитель преимущественно ориентируется

вдоль ламелей и локализуется внутри домена, образованного блоками В (см. рис. 2, зона II; и рис. 3б). Это происходит благодаря возникновению эффективного притяжения между НЧ и частицами типа В (см. рис. 1). Такое поведение наблюдалось для сферических НЧ в работах [6–9]. Согласно публикациям [11, 12] стержневидные НЧ также локализуются внутри своей селективной области. При этом характер упорядочения определяется длиной и жесткостью НЧ.

Когда  $a_{AC} \approx 30$  ( $a_{BC} = 25$ ), построенная модель предсказывает возникновение двух типов упорядочения НЧ. Это объясняется особенностью распределения зародышей фаз вдоль поверхности НЧ на ранних стадиях микрофазного расслоения в полимерной матрице. При включении сильного отталкивания между блоком В и НЧ, как и в случае  $a_{AC} = a_{BC} = 25$ , наночастицы преимущественно разворачиваются перпендикулярно направлению ламелей (см. рис. 2,  $a_{AC} = a_{BC} = 40$ ).

Таким образом, полученные результаты показывают, что посредством варьирования взаимодействия между блоками симметричного диблоксополимера и НЧ можно управлять локализацией плоских НЧ в доменах полимерной матрицы и их пространственной ориентацией. Данный результат может иметь важное прикладное значение, поскольку демонстрирует способ управления распределением наполнителя в матрице за счет процессов самоорганизации.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают признательность А.А. Гаврилову за предоставление программы ДДЧ-моделирования. Расчеты выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [18]. Обработка данных про-

водилась на базе Межлабораторного вычислительного центра Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, поддерживаемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2020-794) в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adeosun S.O., Lawal G.I., Balogun S.A., Akpan E.I. // JMMSE. 2012. V. 11. № 4. P. 385–416. <https://doi.org/10.4236/jmmse.2012.114028>
2. Ray S.S. // Macromol. Chem. Phys. 2014. V. 215. № 12. P. 1162–1179. <https://doi.org/10.1002/macp.201400069>
3. Park J.H., Jana S.C. // Polymer 2003. V. 44. № 7. P. 2091–2100. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00075-2)
4. Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Soft Matter. 2013. V. 9. № 43. P. 10943–10954. <https://doi.org/10.1039/C3SM52181H>
5. Kim J.H., Jin H.M., Yang G.G., Han K.H., Yun T., Shin J.Y., Jeong S.-J., Kim S.O. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 2. P. 1902049. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902049>
6. Schultz A.J., Hall C.K., Genzer J. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 7. P. 3007–3016. <https://doi.org/10.1021/ma0496910>
7. Sides S.W., Kim B.J., Kramer E.J., Fredrickson G.H. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. № 25–30. P. 250601–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.250601>
8. He L., Zhang L., Liang H. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. № 14. P. 4194–4203. <https://doi.org/10.1021/jp0757412>
9. Matsen M.W., Thompson R.B. // Macromolecules. 2008. V. 41. № 5. P. 1853–1860. <https://doi.org/10.1021/ma7024545>
10. Zhang Z., Li T., Nies E. // Macromolecules. 2014. V. 47. № 15. P. 5416–5423. <https://doi.org/10.1021/ma500690g>
11. Berezkin A.V., Kudryavtsev Ya.V., Gorkunov M.V., Osipov M.A. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 15. P. 144902. <https://doi.org/10.1063/1.4979897>
12. Osipov M.A., Kudryavtsev Y.V., Ushakova A.S., Berezkin A.V. // Liq. Cryst. 2018. V. 45. № 13–15. P. 2065–2073. <https://doi.org/10.1080/02678292.2018.1519122>
13. Komarov P.V., Guseva D.G., Khalatur P.G. // Polymer. 2018. V. 143. 200–211. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.057>
14. Комаров П.В., Бабуркин П.О., Иванов В.А., Chen S.-A., Хохлов А.Р. // ДАН. 2019. Т. 485. № 1. P. 53–57. <https://doi.org/10.31857/S0869-5652485153-57>
15. Gavrilov A.A., Chertovich A.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Soft Matter. 2013. V. 9. № 15. P. 4067–4072. <https://doi.org/10.1039/C3SM27281H>
16. Komarov P.V., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Polym. Adv. Technol. 2021. V. 32. № 10. P. 3922–3933. <https://doi.org/10.1002/pat.5354>
17. Groot R.D., Warren P.B. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 11. P. 4423–4435. <https://doi.org/10.1063/1.474784>
18. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., Opanasenko V. “Lomonosov”: Supercomputing at Moscow State University. In: Vetter J.S. (ed.) Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale. London: Chapman & Hall/CRC, 2013. P. 283–307.

## SELF-ASSEMBLING POLYMER NANOCOMPOSITES BASED ON SYMMETRIC DIBLOCK COPOLYMERS: MESOSCOPIC MODELLING

P. V. Komarov<sup>a,b,#</sup>, M. D. Malyshev<sup>a,b</sup>, P. G. Khalatur<sup>a</sup>, and Academician of the RAS A. R. Khokhlov<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>Tver State University, 170100 Tver, Russian Federation

<sup>c</sup>Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: pv\_komarov@mail.ru

The method of dissipative particle dynamics was used to study a polymer nanocomposite based on a symmetrical AB diblock copolymer filled with planar nanoparticles (NPs). The developed model predicts that nanoparticles can reduce the threshold of thermodynamic incompatibility of blocks A and B, above which microphase separation of the polymer matrix occurs with the formation of a lamellar phase. Depending on the features of the polymer/NP interaction, two types of stable orientations of the NP plane are formed: along and across the lamellar domains. This effect might be used to control the distribution of NPs in multiphase polymeric materials.

**Keywords:** diblock copolymers, nanoparticles, polymer nanocomposites, mesoscale modeling