

ТЕОРИЯ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ

УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ:
МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2020 г. А. И. Буглаков^{a,b,*}, В. А. Иванов^{a,c},
П. В. Комаров^{b,d}, Л. В. Жеренкова^d, Yu.-T. Chiu^e

^aМосковский государственный университет. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

^bИнститут элементоорганических соединений Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

^cInstitute of Physics, University of Halle
Halle 06099, Germany

^dТверской государственный университет
170100 Тверь, ул. Желябова, 33, Россия

^eIndustrial Technology Research Institute
Hsinchu 31040, Taiwan

*e-mail: buglakov@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 21.05.2019 г.

После доработки 19.07.2019 г.

Принята к публикации 21.10.2019 г.

С помощью мезоскопического моделирования методом диссипативной динамики частиц исследованы водные растворы акрилового сополимера и низкомолекулярного анионного поверхностно-активного вещества. Изучены возможности формирования однородной пленки из акрилового сополимера, в которой отсутствует доменная структура, а поверхностно-активное вещество отделено от полимерной фазы. Предложена мезоскопическая модель, учитывающая основные особенности строения цепи акрилового сополимера и поверхностно-активного вещества. Показано, что изменение параметров электростатического взаимодействия влияет на степень дисперсности изучаемых систем, но не меняет морфологию формирующихся пленок. Сформулированы условия получения пленки с однородной морфологией.

DOI: 10.31857/S2308112020030049

ВВЕДЕНИЕ

Акриловые полимеры и материалы на их основе находят широкое применение в производстве и во многих технических приложениях [1–14]. Модификация акрилового полимера путем введения в его состав дополнительных мономеров, например акриловой кислоты и метилметакрилата, позволяет контролировать характеристики и свойства конечного материала, такие как температура стеклования, механические и оптические свойства, водостойкость т.д. Пленки из акриловых полимеров демонстрируют большое разнообразие свойств, которые зависят как от способа изготовления полимера, так и от его состава. Это позволяет рассматривать их в качестве перспективных материалов для защитных покрытий.

В водных растворах в присутствии ПАВ акриловые полимеры формируют мицеллы, ядро которых состоит из цепей полимеров, а оболочка — из молекул ПАВ. На основе эмульсий методом медленного испарения растворителя получают

полимерные пленки с разными свойствами [4–8]. Характеристики таких материалов зависят от химического состава цепей полимера и используемых ПАВ [9–13]. В качестве эмульгатора часто применяют анионные низкомолекулярные ПАВ, содержащие сульфатные группы. В процессе образования водостойких пленок из эмульсий акриловых полимеров методом медленного испарения [14] изначально стабилизированные мицеллы могут сохранять свою форму и размер в пленке, образуя гексагональную плотную упаковку, в пустотах которой располагаются молекулы ПАВ [5]. Неравномерное распределение ПАВ в этих пустотах при условии их подвижности приводит к уменьшению водостойкости пленки [13]. Проблема устранения ПАВ из структуры полимера остро стоит при разработке технологий формирования однородных пленок на различных поверхностях.

В настоящей работе с помощью компьютерного моделирования исследовано поведение водного раствора смеси низкомолекулярного ионного

ПАВ с акриловым сополимером и образование пленки в процессе испарения растворителя. Основная цель исследования – предсказание условий формирования однородной пленки, в которой отсутствует доменная структура, а ПАВ отделен от полимерной фазы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Моделирование выполнили методом диссипативной динамики частиц (ДДЧ), который изначально был разработан для простых жидкостей [15, 16], затем модифицирован для моделирования частиц, связанных в цепь [17]. В дальнейшем было показано, что параметры моделей ДДЧ можно связать с параметрами теории Флори–Хаггинса [18]. В ДДЧ для линейных полимерных цепей используется модельное представление в виде последовательности “бусинок” (далее просто частиц), соединенных между собой пружинами. Кроме сил упругости частицы взаимодействуют между собой посредством парных консервативных сил отталкивания, а также парных случайных и диссипативных сил. Две последние силы обеспечивают термостатирование моделируемой системы. Связь между этими силами подобрана так, чтобы выполнялась флуктуационно-диссипационная теорема [19], что с учетом парного характера случайных и диссипативных сил реализует канонический ансамбль и приводит к сохранению импульса и момента импульса в модели [20]. Вид потенциалов для сил отталкивания дает возможность увеличить шаг интегрирования по времени, что позволяет рассматривать эволюцию систем на больших интервалах времени по сравнению с классическим методом молекулярной динамики. В то же время “мягкость потенциалов” создает трудности в учете электростатических взаимодействий из-за возможности локализации разноименных зарядов в одной точке пространства с образованием “тесной” ионной пары. Способ преодоления ограничения на введение явных зарядов в ДДЧ был впервые предложен в работе [21]. Относительно недавно была представлена новая формула расчета электростатической силы для ДДЧ и сформулированы рекомендации ее параметризации [22]. Примеры моделирования сополимеров методом ДДЧ без учета электростатических взаимодействий можно найти, например, в публикациях [23, 24], а с учетом электростатических взаимодействий – в работе [25].

В данной работе исследуются морфологические свойства водных растворов смесей акрилового сополимера и низкомолекулярного анионного ПАВ, а также морфологические свойства тонких пленок, полученных из таких растворов посредством испарения воды. В качестве реального прототипа моделируемого полимера выбран

статистический акриловый сополимер, синтезируемый из бутилакрилата (БА), метилметакрилата (ММА) и метакриловой кислоты (МАК), которые входят в состав цепей полимера в следующей пропорции 0.25:0.58:0.17 соответственно (такой состав является наиболее типичным [26, 27]). Прототипом молекулы ПАВ служила молекула $C_{10}H_{15}O_2(SO_3Na)$, которая имеет два гидрофобных блока и диссоциирует в воде на ионы $C_{10}H_{15}O_2SO_3^-$ и Na^+ . В водном растворе сополимер и ПАВ образуют агрегаты – мицеллы, ядро которых состоит из цепей сополимера, а поверхность стабилизирована молекулами ПАВ.

Выбранная схема огрубления для акрилового сополимера и низкомолекулярного ПАВ показана на рис. 1. Каждая цепь сополимера включает в себя 4 типа частиц, обозначаемых символами химических элементов исключительно в целях удобства их визуализации с помощью стандартного программного обеспечения. Частицы типа О соответствуют мономерам МАК, частицы С1 – мономерам ММА, Н и Р – мономерам БА, которые были разбиты на две разных частицы. Каждая цепь сополимера состоит из пятнадцати частиц – 3Р, 3Н, 7С1 и 2О, а молекула ПАВ из трех частиц двух типов – двух частиц типа С2 и одной частицы типа S, где частица С2 отвечает гидрофобной части ПАВ, а частица S – гидрофильной. Поскольку моделируемый сополимер является статистическим, изначально было составлено несколько случайных цепей одинаковой длины с выбранным соотношением сомономеров и разницей последовательностью расположения частиц вдоль по цепи. В ходе предварительных расчетов для небольших систем было замечено, что многообразие структур коротких цепей сополимера не оказывает влияние на исследуемые особенности системы, после чего для основной части расчетов была выбрана только одна из возможных последовательностей частиц в цепи, представленная на рис. 1. Выбранная структура из-за наличия двух гидрофильных сомономеров метакриловой кислоты на одном конце молекулы может приводить к появлению амфифильных свойств у короткой цепи сополимера, а потому может влиять на мицеллярную организацию исследуемой системы. В то же время цепи полимера данной структуры в отсутствие в системе молекул ПАВ выпадают в осадок, из чего следует, что предполагаемая амфифильность молекулы в исследуемых системах не проявляется, и выбранная последовательность не выделяется своими свойствами из других возможных последовательностей частиц вдоль по цепи.

Поскольку молекулы ПАВ диссоциируют в растворе, частице S был присвоен отрицательный заряд. Для достижения общей электронейтральности системы вводились положительные проти-

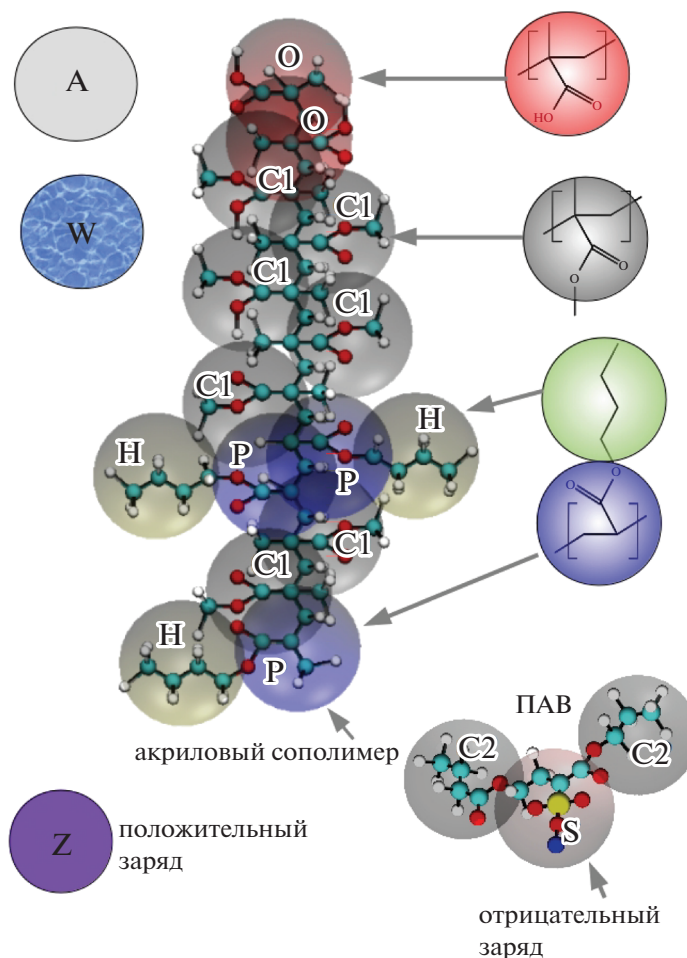


Рис. 1. Схема огрубления: C1 – остаток MMA, O – МАК, P и H – части остатка БА, C2 – гидрофобная часть ПАВ, S – гидрофильная часть ПАВ, диссоциирующая в водном растворе. Акриловый сополимер состоит из 15 частиц. Молекула ПАВ состоит из 3 частиц. W – частицы растворителя, Z – частицы противоионов, A – частицы “воздуха”. Значения параметров растворимости Гильдебранда, по которым рассчитывались параметры отталкивания a_{ij} , составляют 19.7 (P), 14.5 (H), 25.5 (O), 18.1 (C1 и C2) и 40.9 (W).

воионы – частицы типа Z. Вода как растворитель представлена частицами типа W. В выбранной схеме огрубления одна частица типа Z соответствует гидратированному иону Na^+ , а одна частица W – пяти молекулам воды. Для моделирования процесса медленного испарения в модель были введены частицы типа A, сопоставляемые молекулам воздуха.

Моделирование производилось с явным учетом электростатического взаимодействия, как и в работе [22], в условиях NVT -ансамбля с использованием модифицированного алгоритма Верле [28] для решения уравнений движения. Сила, действующая на каждую частицу, может быть записана как сумма парных аддитивных вкладов консервативной силы отталкивания F_{ij}^c , силы ковалентных связей в молекулах F_{ij}^b , силы деформации валентного угла между последовательными по це-

пи связями F_{ij}^a , случайной силы F_{ij}^r и диссипативной силы F_{ij}^d , а также силы электростатического взаимодействия $F_{ij}^{electro}$:

$$F_i = \sum_{i \neq j} (F_{ij}^b + F_{ij}^a + F_{ij}^c + F_{ij}^d + F_{ij}^r + F_{ij}^{electro}). \quad (1)$$

Сила отталкивания между частицами с номерами i и j дается выражением

$$F_{ij}^c = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{R_c}\right) \frac{r_{ij}}{r_{ij}} & r_{ij} \leq R_c \\ 0 & r_{ij} > R_c \end{cases} \quad (2)$$

Здесь $r_{ij} = r_i - r_j$, $r_{ij} = |r_i - r_j|$, a_{ij} – параметр отталкивания между частицами, $R_c = 1$ – радиус обрезки, который характеризует размер частицы. Сила связи между двумя частицами (при наличии самой связи) записывается как

$$\mathbf{F}_{ij}^b = -K(r_{ij} - l) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (3)$$

где $K = 4$ – коэффициент жесткости связи (в единицах $k_B T/R_c$) и $l = 1$ – равновесная длина связи (в единицах R_c).

Сила деформации валентного угла между двумя связями \mathbf{F}_{ij}^a задавалась только для молекул ПАВ и получалась из потенциала

$$U = K_a(\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (4)$$

в котором θ_{ijk} – угол, между связями ij и jk , $\theta_0 = 60^\circ$ – равновесный угол между данными связями, а $K_a = 8$ – коэффициент угловой жесткости (в единицах $k_B T/\text{град}^2$).

Единицы времени в моделировании приводят к безразмерным величинам

$$\tau = R_c \sqrt{\frac{m}{k_B T}} = 1, \quad (5)$$

где $m = 1$ – масса частицы, k_B – постоянная Больцмана, а $k_B T = 1$. Среднечисленная плотность ρ_0 частиц в ячейке моделирования равна трем [18]. Параметр отталкивания a_{ij} связан с параметром взаимодействия Флори–Хаггинса χ_{ij} соотношением

$$a_{ij} = \frac{\chi_{ij}}{0.306} + 25, \quad i \neq j. \quad (6)$$

Параметры χ_{ij} объемных взаимодействий между частицами i и j выражаются через параметры растворимости Гильдебранда δ_i [29, 30] следующим образом:

$$\chi_{ij} = \frac{V_{ref}(\delta_i - \delta_j)^2}{RT} - \chi_s \quad (7)$$

Здесь $V_{ref} = 84.02 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$ – средний молярный объем компонент системы, а χ_s выражает энтропийный вклад в свободную энергию (который обычно мал и был нами взят равным нулю).

Таблица 1. Параметры отталкивания a_{ij}

a_{ij}	C1, C2	O	P	H	S	W	A	Z
C1, C2	25	28	26	25	45	45	200	45
O	28	25	27	28	35	35	200	35
P	26	27	25	26	40	40	200	40
H	25	28	26	25	45	45	200	45
S	45	35	40	45	25	25	200	25
W	45	35	40	45	25	25	200	25
A	200	200	200	200	200	200	25	200
Z	45	35	40	45	25	25	200	25

Электростатические взаимодействия вводили в явном виде методом PPPM [31], в котором силы электростатического взаимодействия $\mathbf{F}_{ij}^{electro}$ между двумя частицами находятся как разность целевой электростатической силы и дальнедействующей силы, получаемой из решения уравнения Пуассона. Целевая электростатическая сила для этого метода была выбрана в соответствии с рекомендациями из работы [22]:

$$F_{target}^{electro} = \frac{(qe)^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \begin{cases} \frac{1}{r^2} \sin^6\left(\frac{2\pi r}{4D}\right), & r < D \\ \frac{1}{r^2}, & r \geq D, \end{cases} \quad (8)$$

где ϵ и ϵ_0 – диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно, q – безразмерная величина заряда частиц, выраженная в единицах элементарного заряда, r – расстояние между зарядами, а $D = 0.65$ – расстояние, ниже которого электростатическая функция спадает как $\sin^6(\dots)$, чтобы не допустить образование ионных пар с нулевым расстоянием между частицами. Более подробное описание метода можно найти в работе [22]. Безразмерным параметром, характеризующим электростатическое взаимодействие двух

частиц, является $\lambda = \sqrt{\frac{q^2 l_b}{R_c}}$, $l_b = \frac{e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_B T}$ – длина

Бьеррума. Величина λ является параметром перемасштабирования электростатической энергии между зарядами в случаях, когда $l_b \neq R_c$. Рост λ можно рассматривать как увеличение полного заряда взаимодействующих частиц (заряд ПАВ), как понижение температуры системы [25] или как уменьшение диэлектрической проницаемости среды.

Оценка значений параметров растворимости δ_i и V_{ref} была сделана по методу Аскадского [32], см. рис. 1. Полученные из них параметры отталкивания частиц a_{ij} представлены в табл. 1. Следует отметить, что проблема адекватного выбора параметров взаимодействия между ДДЧ частицами является непростой задачей и решается разными авторами по своему [33–35]. Наиболее адекватный, но трудоемкий подход основан на определении параметров взаимодействия между бусинками на основе метода атомистической молекулярной динамики [36, 37], что позволяет оценивать параметры взаимодействия даже для ионных жидкостей [38]. Выбор нами полуэмпирического подхода А.А. Аскадского обусловлен следующими причинами. Данный метод калиброван по достаточно большой базе различных веществ, свойства которых хорошо изучены. В результате он хорошо учитывает особенности различных межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, водородных связей, ван-дер-ваальсовых и т.д.). Использование метода Аскад-

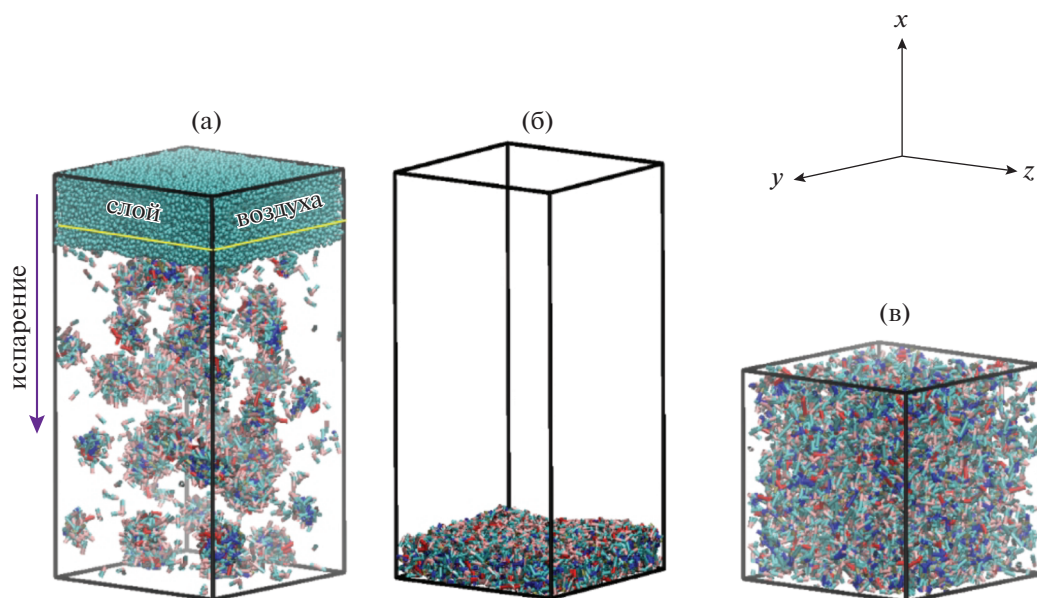


Рис. 2. Ячейки моделирования размером $60 \times 30 \times 30 R_c^3$ с областью частиц воздуха до процесса испарения растворителя (а), размером $60 \times 30 \times 30 R_c^3$ областью частиц воздуха после процесса испарения растворителя (частицы воздуха не показаны) (б) и размером $30 \times 30 \times 30 R_c^3$ (в). В последних не вводился слой частиц воздуха и соответственно в ней не проводилась процедура испарения растворителя. Частицы растворителя не показаны.

ского позволяет с достаточной точностью оценивать многие физические характеристики полимеров. При этом данный метод неплохо определяет параметр растворимости воды [39]. Применительно к ПАВ, мы использовали метод Аскадского только для оценки параметра растворимости неполярного фрагмента молекулы, соответствующего ДДЧ частице С2.

Поскольку для диссоциирующего в воде фрагмента ПАВ, отвечающего частице S, нельзя напрямую использовать метод Аскадского, мы приписали ему такой же параметр растворимости, как у воды. Также параметр растворимости воды был приписан образуемому противоиону Z (гидратированный ион Na^+). Отметим, что целевая амфифильность молекул ПАВ обеспечивалась именно явным учетом электростатических взаимодействий, в отсутствие которых модельная молекула не является поверхностно-активным веществом вовсе.

Поскольку частицы типа А должны формировать отдельный слой (“воздушную прослойку”, см. рис. 2) в верхней части ячейки моделирования, не смешивающийся с другими частицами в составе модели, параметры взаимодействия a_{ij} (когда частицы i или j относятся к типу А) были выбраны равными 200.

Моделирование проводили следующим образом: в ячейки размерами $30 \times 30 \times 30 R_c^3$ (рис. 2в) и $60 \times 30 \times 30 R_c^3$ (рис. 2а) помещали случайным

образом цепи сополимера, молекулы ПАВ и воды. На системы накладывали периодические граничные условия по трем осям. Ячейки большего размера содержали слой частиц А, занимающий объем $10 \times 30 \times 30 R_c^3$ (показанный на рис. 2а). Подложка в модели отсутствовала. Таким образом, в случае ячеек, содержащих частицы А, раствор оказывался ограничен с двух сторон по оси x слоем “воздуха”. Всего в ячейках размера $30 \times 30 \times 30 R_c^3$ и $60 \times 30 \times 30 R_c^3$ содержалось 81000 и 162000 огрубленных частиц соответственно. Затем происходило уравнивание систем в течение 2×10^7 ДДЧ-шагов. В процессе уравнивания в системах наблюдалась самосборка мицелл с полимерным ядром и оболочкой из молекул ПАВ. Для ячеек объема $60 \times 30 \times 30 R_c^3$ выполняли моделирование процесса испарения. При моделировании испарения производилась замена частиц растворителя W каждые 100 ДДЧ-шагов с вероятностью $p = 0.9$ на частицы воздуха А в слое с начальной толщиной $\Delta = 10 R_c$ в верхней части ячейки. При этом слой увеличивался на величину $0.0002 R_c$ после каждого вызова процедуры замены частиц. Данный метод подобен используемому в работе [40]. При данных параметрах полное испарение происходит за 25×10^6 шагов расчетной схемы, что отвечает достаточно медленному режиму испарения, при котором температура системы остается постоянной. Типичный

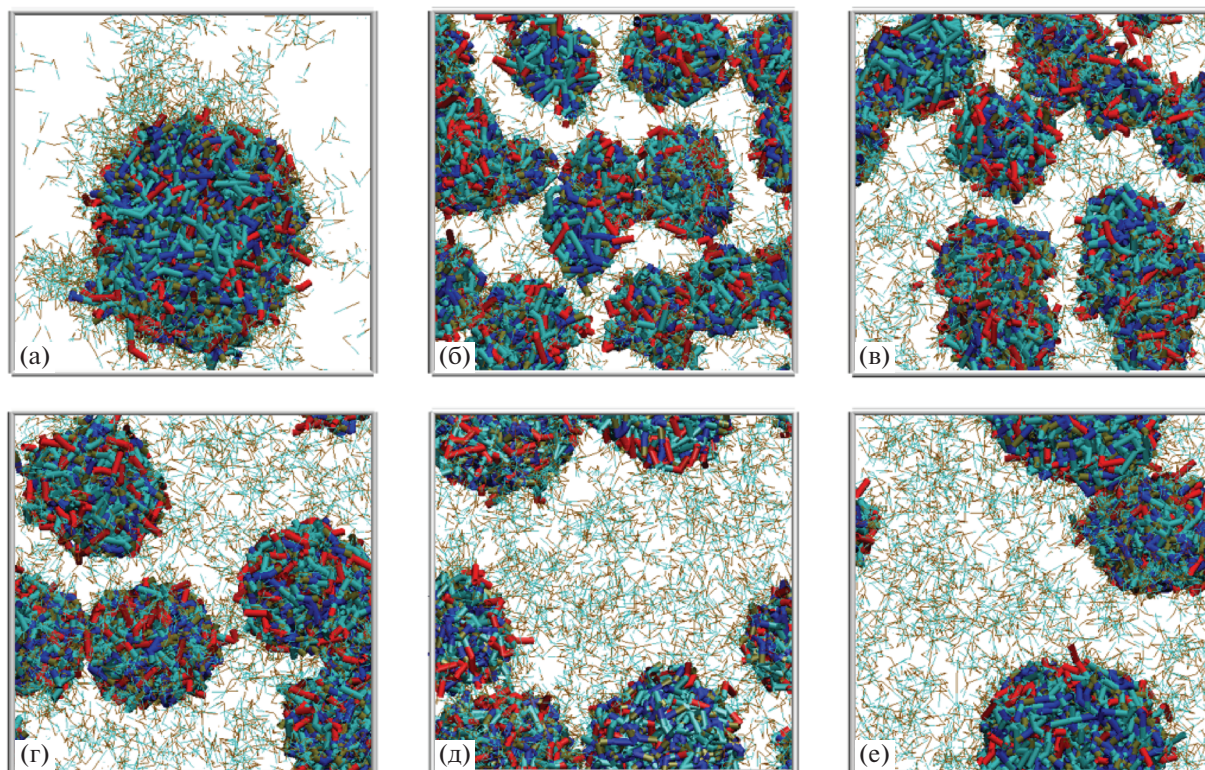


Рис. 3. Мгновенные снимки систем размером $30 \times 30 \times 30 R_c^3$ для $\phi_{pol} = 0.1$ и $\phi_{surf} = 0.1$ при $\lambda = 0$ (а), 0.5 (б), 1.0 (в), 1.5 (г), 2.0 (д) и 2.5 (е). Цветовая схема соответствует рис. 1. Линиями показаны молекулы низкомолекулярного вещества. Частицы воды не показаны. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

мгновенный снимок системы после полного испарения растворителя показан на рис. 2б.

Для ячеек размера $30 \times 30 \times 30 R_c^3$, в которых процедуру испарения не проводили, были выбраны следующие значения для объемных долей сополимера, ПАВ и растворителя: $\phi_{pol} = 0.1$, $\phi_{surf} = 0.1$, $\phi_{water} = 0.8$ соответственно. В случае ячеек $60 \times 30 \times 30 R_c^3$ объемная доля полимера была фиксирована $\phi_{pol} = 0.05$, а объемные доли ПАВ и растворителя изменялась в следующих пределах: $0.01 \leq \phi_{surf} \leq 0.05$, $0.90 \leq \phi_{water} \leq 0.94$. Данный диапазон концентраций ПАВ был выбран из условия $\phi_{ccs} \hat{=} \phi_{surf} \leq \phi_{pol}$, где ϕ_{ccs} – критическая концентрация сольubilизации. При концентрациях ПАВ ниже ϕ_{ccs} не происходит захвата полимера амфифильными агентами, а при концентрациях ПАВ выше ϕ_{pol} часть амфифильных молекул образует отдельные мицеллы без полимера. Параметр λ , определяющий силу электростатического взаимодействия, варьировали в пределах $0 \leq \lambda \leq 3$. Далее мы будем применять термин ПАВ только к тем молекулам, которые на выбранном интервале концентраций способны к образованию мицелл при конкретном значении λ в системе. Таким образом, молекулы C2SC2 не являются ПАВ при $\lambda \approx 0$,

как будет показано ниже. Это объясняется следующей причиной. Когда частица S недиссоциирована ($\lambda = 0$), наличие двух сильно гидрофобных фрагментов C2 (рис. 1) делает данную молекулу C2SC2 в целом гидрофобной. Стоит также отметить, что в силу определения разные значения параметра λ неявно отвечают различным значениям диэлектрической проницаемости среды ϵ , а именно, увеличение λ приводит к уменьшению ϵ . Такое изменение может происходить, в частности, при сокращении доли растворителя в системе. Таким образом, в рамках нашей модели мы можем проследить влияние диэлектрической проницаемости среды на морфологию целевой пленки.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На первом этапе исследований мы ставили задачу подготовить начальные состояния раствора, соответствующие реальным условиям получения пленок из стабильной эмульсии, т.е. из водного раствора полимерных мицелл, стабилизированных молекулами ПАВ. Для этого мы изучили влияние силы электростатического взаимодействия на поведение раствора в присутствии ионогенного ПАВ.

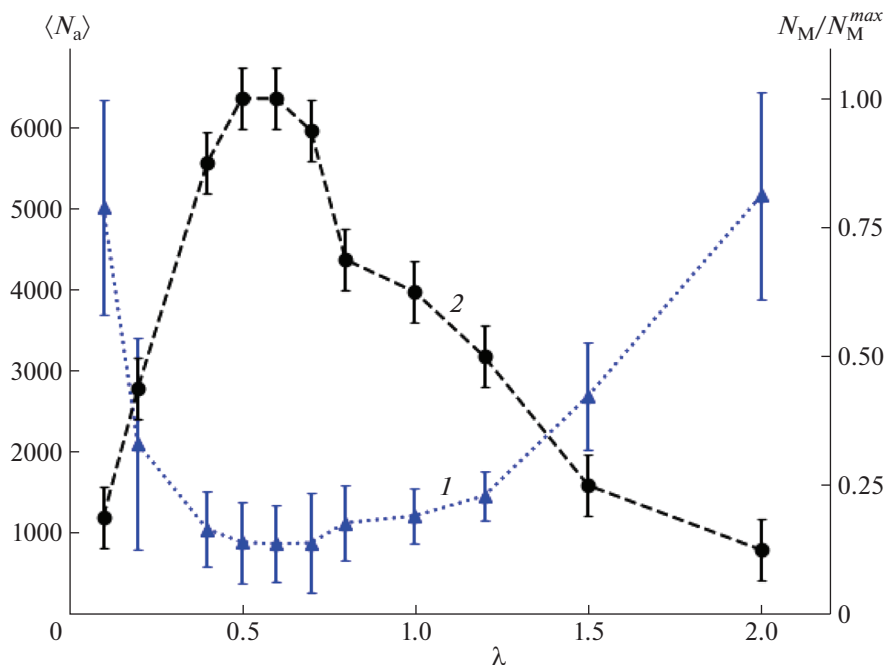


Рис. 4. Зависимости от параметра λ среднего числа частиц полимера внутри одной мицеллы $\langle N_a \rangle$ (1) и общего числа мицелл N_M в ячейке моделирования, нормированного на его максимальное значение при $\lambda = 0.5$ (2), в системах размером $30 \times 30 \times 30 R_c^3$ при $\phi_{pol} = 0.1$, $\phi_{surf} = 0.1$, $\phi_{water} = 0.8$.

Мгновенные снимки мицелл из акрилового сополимера и ПАВ, сформировавшихся в ячейке размера $30 \times 30 \times 30 R_c^3$, при $\phi_{pol} = 0.1$, $\phi_{surf} = 0.1$, $\phi_{water} = 0.8$ приведены на рис. 3. Число мицелл при увеличении λ меняется немонотонно. Так, при $\lambda = 0$ (реперная система в отсутствие зарядов), наблюдается макрофазное расслоение (рис. 3а). При $\lambda = 0.5$ низкомолекулярное вещество уже проявляет себя как ПАВ (в отличие от случая $\lambda = 0$). Мицеллы равномерно заполняют ячейку моделирования (рис. 3б), причем их довольно много, а их средний линейный размер, как мы увидим ниже из количественного анализа распределения мицелл по размерам, принимает наименьшее значение $\sim 7R_c$ (по сравнению с линейным размером мицелл при других значениях λ). При дальнейшем увеличении λ (рис. 3в–3е) число мицелл уменьшается, а их размер увеличивается. Отметим, что в ячейке моделирования, показанной на рис. 3б, число цепей полимера такое же, как и на остальных снимках, а кажущееся отличие объемных долей является особенностью выбранного ракурса. Эти мгновенные снимки дают нам общее представление о том, что морфология мицелл в объеме до начала процесса испарения немонотонным образом зависит от параметра λ , что может оказать влияние на морфологию пленки после испарения растворителя.

Чтобы численно охарактеризовать поведение системы, было рассчитано количество мицелл в системе и агрегационное число N_a полимерных цепей при разных значениях λ с использованием алгоритма кластерного анализа из работы [28] с радиусом обрезки $r_c = R_c = 1$.

На рис. 4 показана зависимость среднего числа частиц полимера $\langle N_a \rangle$ (усреднение проводилось по всем мицеллам в системе после уравнивания) в мицеллах в зависимости от λ (кривая 1) в случае кубической ячейки размером $30 \times 30 \times 30 R_c^3$. Видно, что минимум $\langle N_a \rangle$ находится в интервале $0.5 \leq \lambda \leq 0.8$ и его положение примерно совпадает с положением максимума зависимости количества мицелл N_M от λ (кривая 2). Следовательно, в данном интервале значений λ суммарная поверхность мицелл имеет наибольшую площадь. Мы предлагаем следующее качественное объяснение зависимости размера и числа мицелл от параметра λ , схематично представленное на рис. 5. При увеличении λ от нуля до 0.5 отталкивание отрицательно заряженных молекул ПАВ возрастает, что приводит к увеличению расстояния между ними (вследствие более сильного отталкивания самих поверхностей) и уменьшению радиуса отдельных мицелл (из-за более сильного отталкивания между полярными группами соседних молекул ПАВ на поверхности одной мицеллы). При этом достигается максимально возможная (при данной

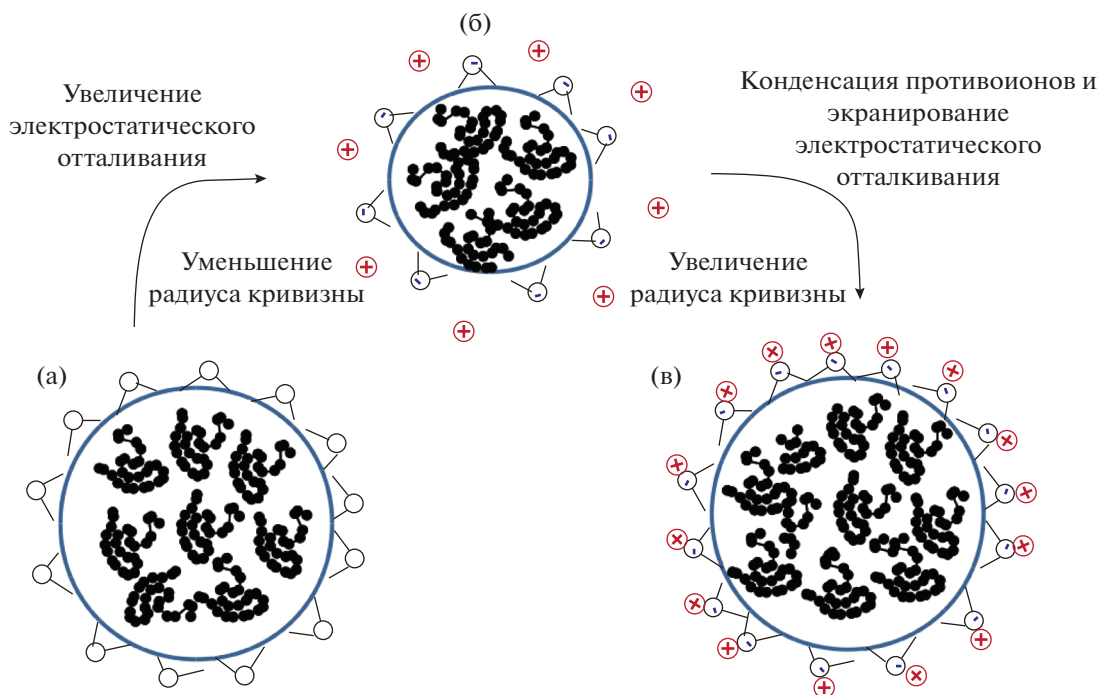


Рис. 5. К качественной трактовке влияния величины параметра λ на размер мицеллы: а – оболочка из молекул ПАВ при отсутствии электростатического отталкивания; б – оболочка из заряженных ПАВ и распределенные в объеме раствора противоионы; в – оболочка из заряженных молекул ПАВ со сконденсированными на них противоионами.

параметризации модели) суммарная площадь поверхности мицелл.

Максимальная электростатическая сила отталкивания отрицательно заряженных групп в ПАВ приводит к стабилизации небольших мицелл в интервале $0.5 < \lambda < 0.8$. Такой вывод можно сделать из анализа парных корреляционных функций $g(r)$ для отрицательно заряженных частиц (S–S) и противоположно заряженных частиц (S–Z), показанных на рис. 6 при трех различных значениях λ . Пространственная корреляция полярных частей ПАВ друг с другом падает с увеличением λ , в то время как корреляция разноименных зарядов растет, что отражает конденсацию противоионов. При $\lambda \approx 0.8$ положительные противоионы сближаются с отрицательно заряженными группами на молекулах ПАВ, образуя связанные ионные пары (рис. 6в), что приводит к экранированию электростатического отталкивания заряженных групп ПАВ. В результате этого число молекул ПАВ на поверхности одной мицеллы увеличивается. Происходит уменьшение суммарной поверхности мицелл, а их радиус возрастает.

Значения $\langle N_a \rangle$ и N_M при различных параметрах λ в ячейках размером $60 \times 30 \times 30 R_c^3$ со слоем воздуха объема $10 \times 30 \times 30 R_c^3$ при разных объемных долях ПАВ и $\phi_{pol} = 0.05$ приведены на рис. 7.

Увеличение объемной доли ПАВ ведет к росту числа мицелл и уменьшению их размера ввиду повышения общего числа носителей заряда, т.е. роли электростатических взаимодействий. Зависимость числа мицелл от параметра λ наглядно демонстрирует тот факт, что при увеличении объемной доли ПАВ различие между системами с разными λ становится больше. Так, при $\phi_{surf} = 0.01$ число мицелл в системах одинаково при $\lambda = 0.6$ и 1.0 , в то время как при $\phi_{surf} = 0.05$ число мицелл в случае $\lambda = 0.6$ на 20% больше, чем при $\lambda = 1.0$. При $\phi_{surf} > \phi_{pol}$ кроме мицелл с полимерным ядром будут образовываться и мицеллы, состоящие только из молекул ПАВ. Изменение размера ячейки, объемных долей компонентов и наличие слоя воздуха не изменяет общей картины, наблюдающейся в ячейках $30 \times 30 \times 30 R_c^3$, что подтверждает общность эффекта.

Для случая моделирования процесса испарения растворителя на рис. 8 показано изменение объемной доли растворителя и числа мицелл N_M . Ступенчатый вид кривых изменения объемной доли воды и мицеллообразующих компонентов связан с выбранным способом моделирования испарения. Число мицелл уменьшается вместе с долей воды в пленке, доходя в итоге до единицы, что указывает на ключевую роль растворителя в стабилизации мицелл. Однородная пленка сополимера и ПАВ формируется до того, как успевают

испариться весь растворитель. На рис. 8 приведены данные для системы со значением параметра $\lambda = 0.6$, которое соответствует области максимального электростатического отталкивания одноименно заряженных молекул. Таким образом, стабилизации мицелл только за счет электростатического взаимодействия ПАВ недостаточно, чтобы сохранить устойчивость мицелл акрилового сополимера и ПАВ при низкой объемной доле растворителя.

При других значениях λ в процессе испарения стабилизация небольших мицелл сополимера и ПАВ (в таких же по начальному составу системах) нарушается похожим образом (рис. 9). Зависимости числа мицелл от параметра λ при различных долях оставшегося растворителя представлены отдельными кривыми (число мицелл нормировано на максимальное значение, которое было при объемной доле растворителя 0.89 и $\lambda = 0.6$). Зависимости числа мицелл от параметра электростатического взаимодействия и объемной доли растворителя $N_M(\lambda, \phi_{water})$ показаны через равные промежутки времени. Максимумы числа мицелл лежат в области λ от 0.5 до 1.0. Различия в числе мицелл при разных λ сохраняется и при объемной доле растворителя в системе $\phi_{water} = 0.59$ (рис. 9, кривая 7). При $\phi_{water} = 0.44$ все различия между системами с разными λ исчезают. Системы становятся слишком плотными, и во всех рассмотренных случаях наблюдается образование пленки из сополимера и ПАВ (кривая 8).

Таким образом, мы установили, что в рассмотренной модели при испарении растворителя стабилизация мицелл нарушается и в получившейся пленке при $\phi_{water} < 0.5$ в системе не наблюдается доменная морфология. Молекулы ПАВ после испарения локализируются как на поверхности пленки, так и в ее объеме, что видно на мгновенном снимке одной из систем (рис. 10). Морфология пленки в ячейке зависит от объемной доли сополимера и ПАВ. Так, финальной морфологией, которая формируется в ячейке с периодическими граничными условиями при $\phi_{surf} = 0.05$ и $\phi_{pol} = 0.05$ оказывается квазидвумерная пленка, что связано с минимизацией площади поверхности границы раздела пленка–частицы А в периодической ячейке. На рис. 10 представлен торцевой разрез типичной пленки квазидвумерной структуры. Шариками выделены полярные части ПАВ. Отчетливо видно, что молекулы ПАВ свободно распределены внутри пленки. На рис. 11 приведены примеры распределения различных частиц в пленке вдоль осей x и z в соответствии с обозначениями рис. 1. Профили распределения всех частиц вдоль направления u и z являются равномерными (рис. 11, нижняя часть). Распределения частиц в направлении x , перпендикулярном поверхностям пленки, мы также находим равно-

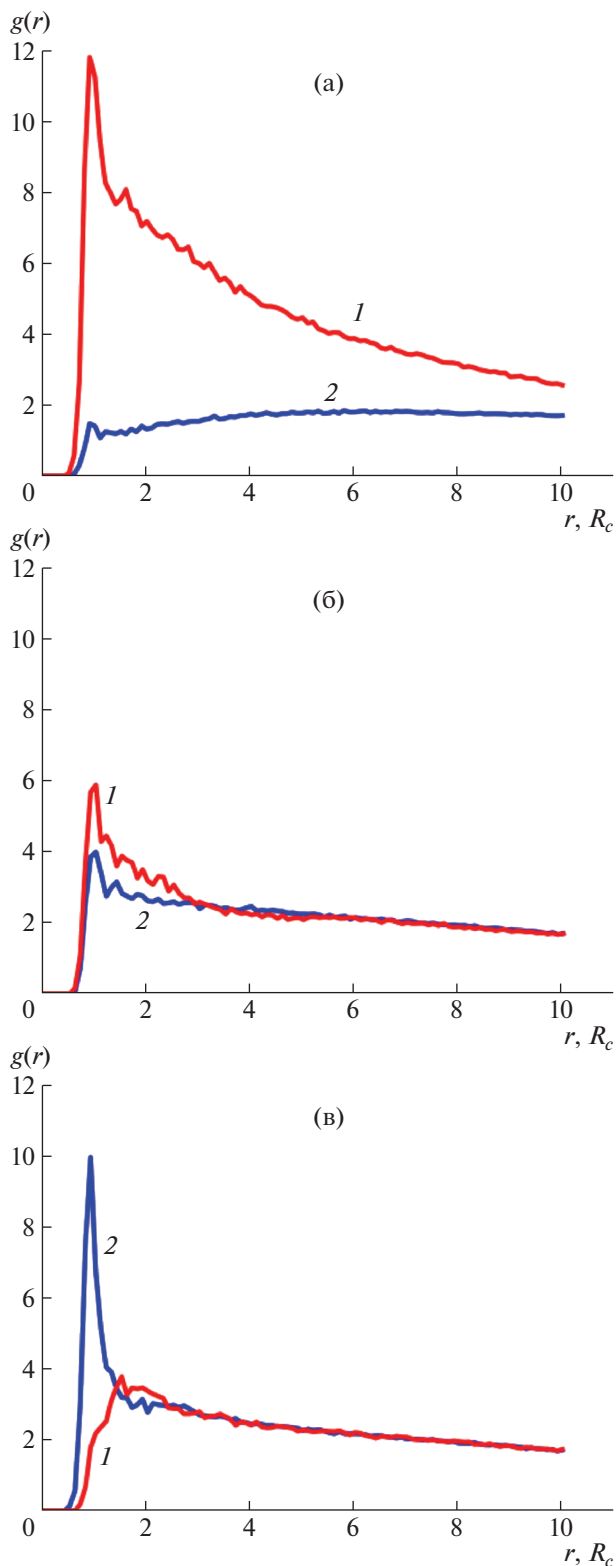


Рис. 6. Парные корреляционные функции $g(r)$ для одноименно заряженных пар S–S (1) и для разноименно заряженных пар S–Z (2) в ячейках $30 \times 30 \times 30 R_c^3$, $\lambda = 0.01$ (а), 0.6 (б) и 2.0 (в).

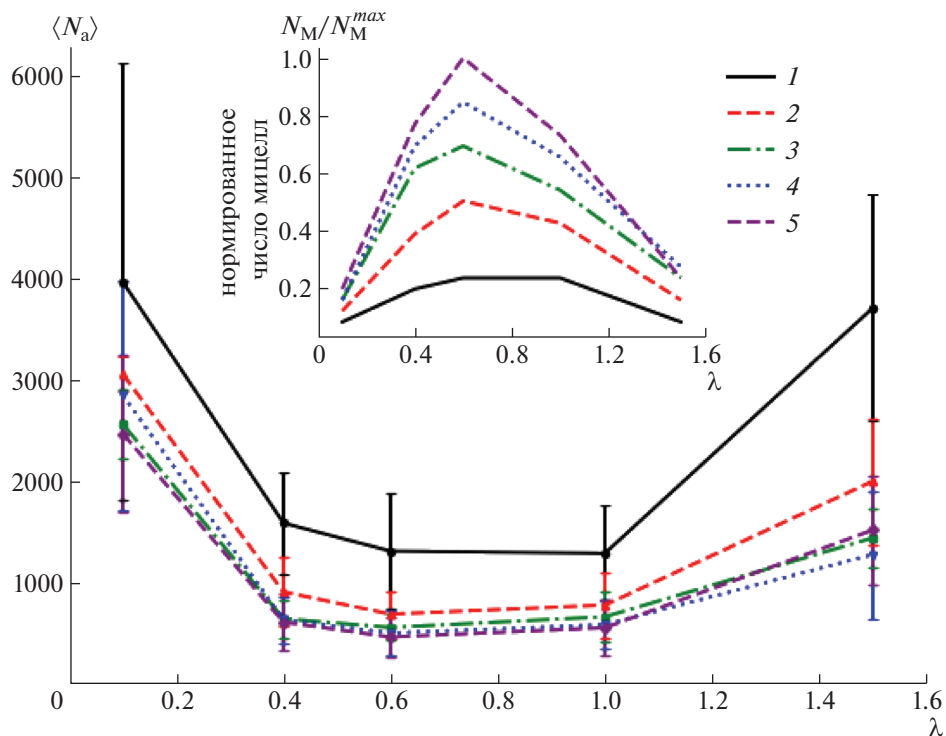


Рис. 7. Среднее число частиц полимера $\langle N_a \rangle$ внутри одной мицеллы и общее число мицелл N_M в ячейке моделирования, нормированное на максимальное значение (при $\phi_{surf} = 0.05$ и $\lambda = 0.6$), как функции параметра λ в системах размером $60 \times 30 \times 30$ со слоем воздуха и $\phi_{pol} = 0.05$ при $\phi_{surf} = 0.01$ (1), 0.002 (2), 0.03 (3), 0.04 (4) и 0.05 (5).

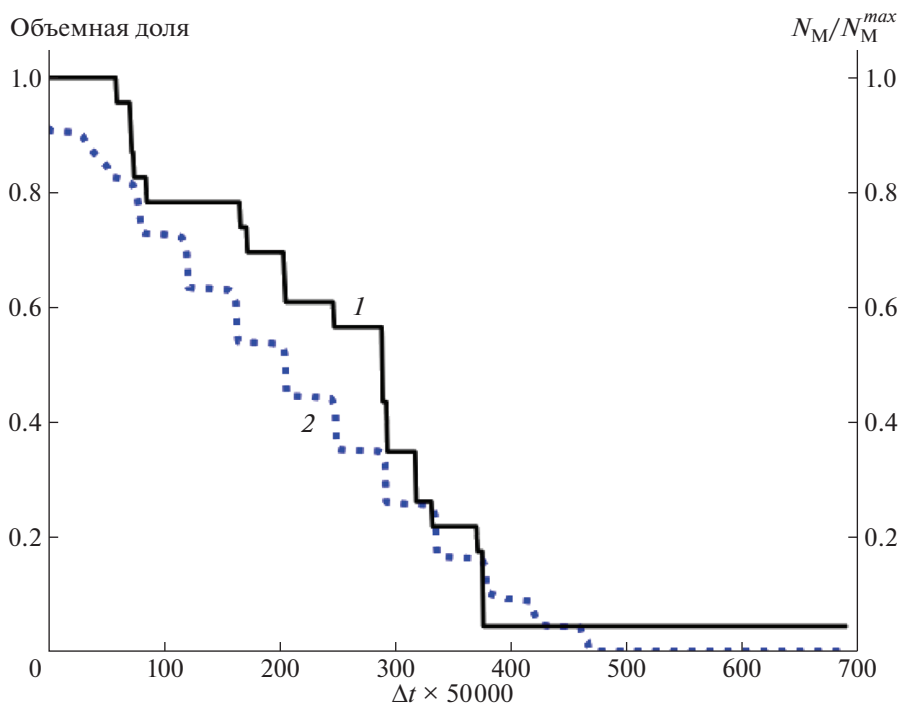


Рис. 8. Изменение общего числа мицелл N_M (нормированного на максимальное значение) (1) и объемной доли растворителя ϕ_{water} (2) в процессе испарения для ячейки размером $60 \times 30 \times 30 R_c^3$ с начальным объемом слоя воздуха в ней $10 \times 30 \times 30 R_c^3$. Начальные значения $\phi_{pol} = 0.05$, $\phi_{surf} = 0.04$, $\lambda = 0.6$. Шаг моделирования $\Delta t = 0.03$.

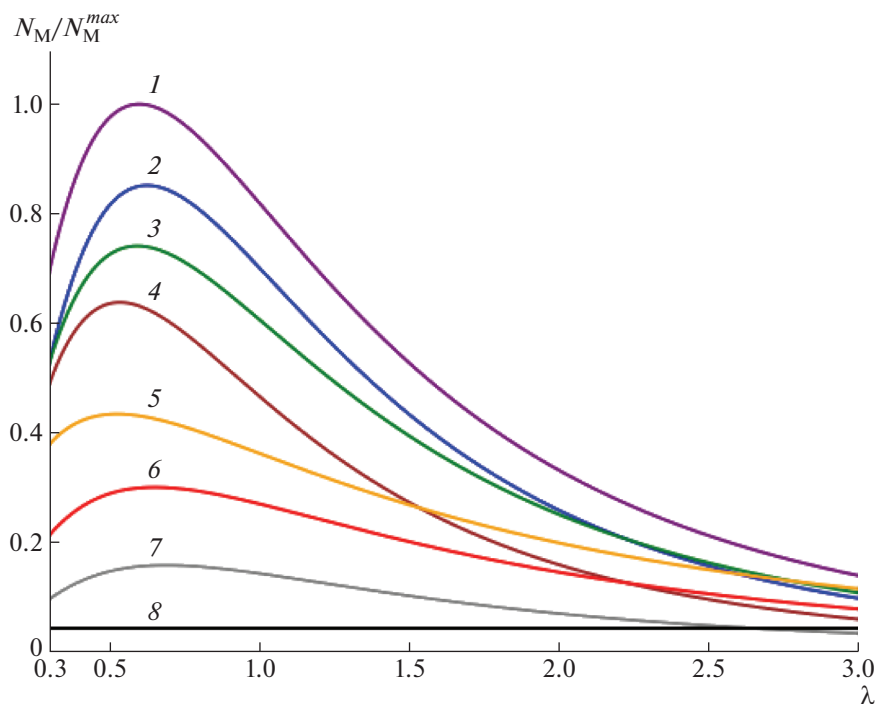


Рис. 9. Общее число мицелл в ячейке моделирования N_M , нормированное на максимальное значение, достигаемое при $\phi_{water} = 0.89$, в зависимости от параметра λ в различные моменты времени моделирования процесса испарения в системах $60 \times 30 \times 30 R_c^3$ со слоем воздуха $10 \times 30 \times 30 R_c^3$ и начальными объемными долями $\phi_{pol} = 0.05$, $\phi_{surf} = 0.04$, $\phi_{water} = 0.91$, $\phi_{water} = 0.89$ (1), 0.87 (2), 0.85 (3), 0.83 (4), 0.76 (5), 0.70 (6), 0.59 (7) и 0.44 (8). Для наглядности показаны только кривые аппроксимации данных функцией логнормального распределения.

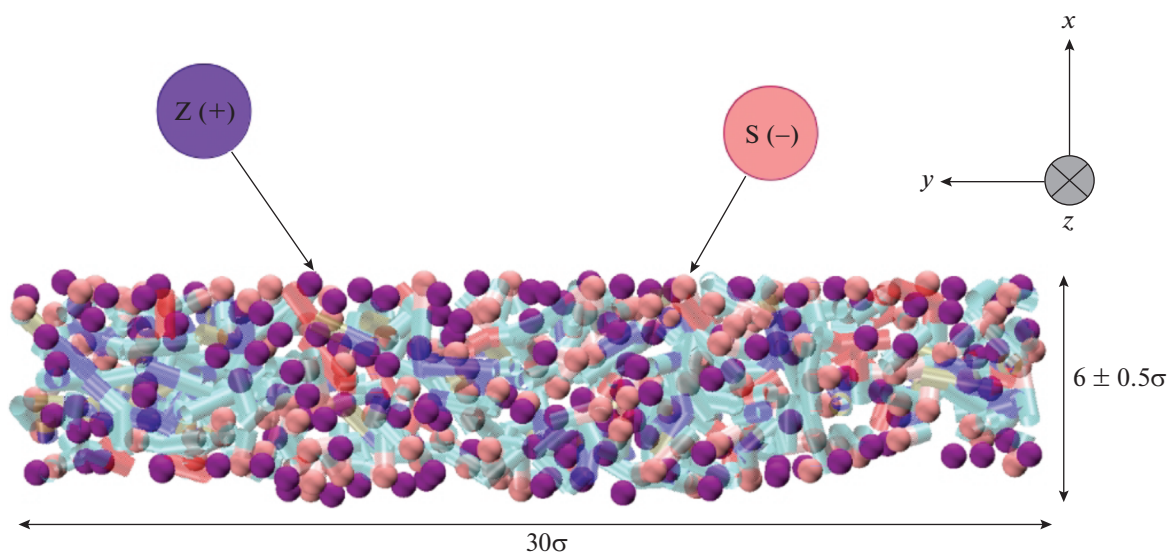


Рис. 10. Типичный срез квазидвумерной пленки после полного испарения растворителя. Начальные значения объемных долей $\phi_{pol} = 0.05$, $\phi_{surf} = 0.05$, $\phi_{surf} = 0.05$. Фиолетовыми шариками показаны положительно заряженные противоионы Z, розовыми шариками – отрицательно заряженные частицы ПАВ S. Частицы полимера отображены полупрозрачными.

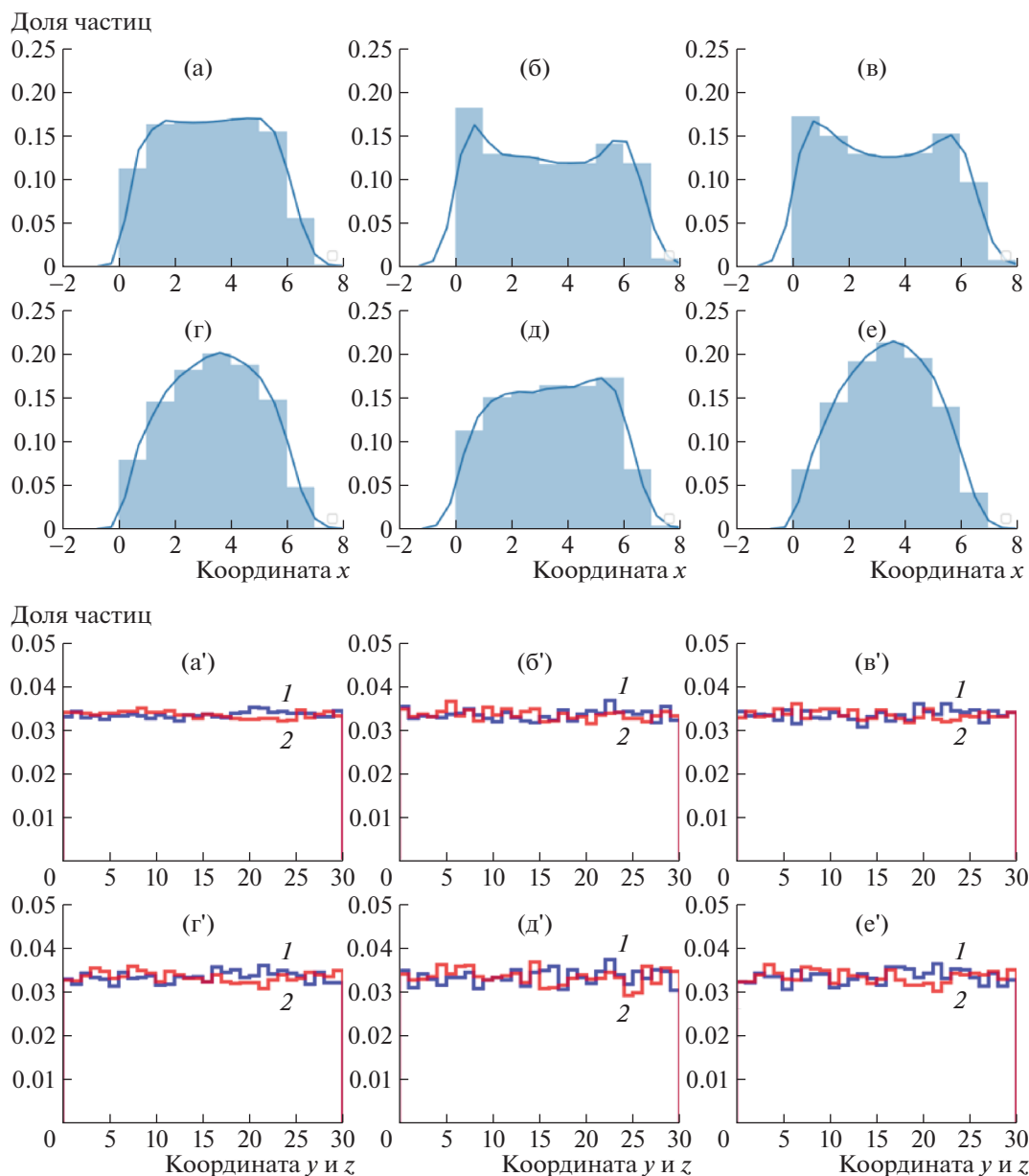


Рис. 11. Распределения частиц C1+C2 (а, а'), Z (б, б'), S (в, в'), O+P+N (г, г'), O (д, д') и P+N (е, е') в конечной пленке вдоль осей x, y, z (оси расположены согласно рис. 1) при $\lambda = 0.6$ после испарения растворителя. 1 (синяя кривая) – координата y , 2 (красная кривая) – координата z . Усреднение проводили по состояниям системы вдоль траектории 5×10^5 ДДЧ-шагов.

мерными, за исключением естественной размытости границ. Это справедливо и для частиц типа С и О. Для частиц Р и Н в середине пленки вдоль оси x (рис. 11, верхняя часть) наблюдается повышенная концентрация, которая компенсируется пониженной долей частиц S и Z в середине пленки вдоль той же оси. Концентрация частиц S и Z вблизи обеих поверхностей пленки выше, чем в ее объеме. Аналогичная картина характерна для всего интервала $0 \leq \lambda \leq 3$. Таким образом, для предложенной модели в рассмотренных системах при

любых значениях параметра λ происходит формирование пленок с равномерным распределением цепей полимера. При этом фиксируется повышенная концентрации заряженных групп ПАВ и противоионов вблизи поверхностей пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью мезоскопического компьютерного моделирования методом ДДЧ исследованы водные растворы акрилового сополимера и низ-

комолекулярного анионного ПАВ, в молекуле которого полярная группа расположена посередине между двух гидрофобных участков. В таких системах могут формироваться мицеллы из цепей сополимера (по сути — коллоидные частицы), стабилизированные молекулами ПАВ. При испарении растворителя (воды) образуются пленки, морфология которых зависит от химического строения компонент, состава системы (концентрации компонент в исходном растворе) и от внешних параметров (температуры). В работе предложена мезоскопическая модель, в которой одна частица соответствует группе из нескольких (порядка 10) атомов. В модели учтены основные особенности строения молекул сополимера и ПАВ. Особое внимание уделено стабилизации коллоидной дисперсии в водном растворе с помощью электростатического взаимодействия, сила которого регулируется комбинацией двух параметров — заряда и длины Бьеррума. Модель позволяет описывать структурные и динамические свойства довольно широкого класса систем на мезоскопических масштабах.

В настоящей работе эта модель использована для исследования морфологии пленок в зависимости от концентраций входящих в нее компонентов и значений параметра электростатического взаимодействия между заряженными группами ПАВ. Показано, что в исходном растворе (до испарения) число и размер стабилизированных мицелл меняется немонотонно с изменением параметра электростатического взаимодействия, т.е. правильно подбирая параметры модели можно получить сильно дисперсные растворы с большим числом мицелл небольшого размера (когда максимальной оказывается площадь поверхности мицелл). С точки зрения практического применения это свойство весьма полезно, например, для долгого хранения таких дисперсий перед их использованием для приготовления пленок. Однако, как следует из моделирования процесса испарения, при постепенном уменьшении доли растворителя в растворе наблюдается разрушение мицелл и формирование однородной по сечению пленки с молекулами сополимера, находящимися преимущественно в объеме пленки, и с повышенной концентрацией молекул ПАВ на ее поверхности. Подчеркнем, что в исследуемой конкретной системе стабильные мицеллярные морфологии после испарения растворителя не сохраняются, и получают “хорошие” (с точки зрения низкой проницаемости для различных веществ) пленки с однородной морфологией. Разработанная мезоскопическая модель может быть обобщена на другие системы, а результаты могут быть полезны для начального скрининга систем на этапе, предшествующем экспериментальному поиску оптимальных условий формирования защитных покрытий на основе акриловых полимеров.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” национального исследовательского центра “Курчатовский институт” (субсидия Министерства образования и науки, идентификатор работ RFMEFI62117X0016), <http://ckp.nrcki.ru/> (проведение тестовых расчетов) и ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М.В. Ломоносова [41] при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-01254_a) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Авторы также выражают признательность А.А. Гаврилову за предоставленный код ДДЧ программы [22, 25], использованный в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tan, Boon Hua*. PhD Thesis. University of Twente, 2007.
2. *Urban D., Takamura K.* Polymer Dispersions and Their Industrial Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
3. *Rosen S.L.* Fundamental Principles of Polymeric Materials. New York: Wiley, 2012.
4. *Steward P.A., Hearn J., Wilkinson M.C.* // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2000. V. 86. № 3. P. 195.
5. *Lei Y., Child J.R., Tsavalas J.G.* // *Colloid Polym. Sci.* 2012. V. 291. P. 143.
6. *Kientz E., Hohl Y.* // *Colloids Surf. A.* 1993. V. 78. P. 255.
7. *Martin-Fabiani I., Lesage de la Haye J. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10 № 13. P. 11221.
8. *Arnold C., Thalmann F.* // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. № 28. P. 9135.
9. *Zhao C.-L., Holl Y., Pith T., Lambla M.* // *Brit. Polym. J.* 1989. V. 21. P. 155.
10. *Lamminmaki T.T., Kettle J.P., Puukko P.J.T., Gane P.A.* // *C. Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 3287.
11. *Kientz E., Charneau J.Y., Holl Y., Nansse G.* // *J. Adhes. Sci. Technol.* 1996. V. 10. P. 745.
12. *Haq Z., Thompson L.* // *Colloid Polym. Sci.* 1982. V. 260. P. 212.
13. *Shirakbari N., Ebrahimi M., Salehi-Mobarakeh H., Khorasani M.* // *J. Macromol. Sci. B* 2014. V. 53. P. 1286.
14. *Butler L.N., Fellows C.M., Gilbert R.G.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92. P. 1813.
15. *Hoogerbrugge P.J., Koelman J.M.V.A.* // *Europhys. Lett.* 1992. V. 19. P. 155.
16. *Koelman J.M.V.A., Hoogerbrugge P.J.* // *Europhys. Lett.* 1993. V. 21. P. 363.
17. *Schlijper A.G., Hoogerbrugge P.J., Manke C.W.* // *J. Rheol.* 1995. V. 39. P. 567.
18. *Groot R.D., Warren P.B.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 107. P. 4423.

19. *Espanol P., Warren P.B.* // Europhys. Lett. 1995. V. 30. P. 191.
20. *Espanol P.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 52. P. 1734.
21. *Groot R.D.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 11265.
22. *Gavrilov A.A., Chertovich A.V., Kramarenko E.Yu.* // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 174101.
23. *Li X., Guo J., Liu Y., Liang H.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 074908.
24. *Ortiz V., Nielsen S.O., Discher D.E., Klein M.L., Lipowsky R., Shillcock J.* // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 17708.
25. *Gavrilov A.A., Chertovich A.V., Kramarenko E.Yu.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 3. P. 1103.
26. *Mehravar E., Leswin J., Reck B., Leiza J.R., Asua J.M.* // Progr. Organic Coatings. 2017. V. 106. P. 11.
27. *Shang Q., Liu H., Lijing G., Xiao G., Xiao G.* // Asian J. Chem. 2013. V. 25. № 10. P. 5347.
28. *Allen M., Tildesley D.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon, 1987.
29. *Hildebrand J.* // J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. № 1. P. 66.
30. *Hildebrand J.* // Science. 1965. V. 150. P. 441.
31. *Hockney R.W., Eastwood J.W.* // Computer Simulation Using Particles. Bristol; New York: Adam Hilger, 1989.
32. *Askadskii A.A.* Computational Materials Science of Polymers. Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 2001.
33. *Auer A.A., Richter A., Berezkin A.V., Guseva D.V., Spange S.* // Macromol. Theory Simul. 2012. V. 21. P. 615.
34. *Komarov P.V., Markina A.A., Ivanov V.A.* // Chem. Physics Lett. 2016. V. 653. P. 24.
35. *Vanya P., Sharman J., Elliot J.* // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. № 21.
36. *Lee W.-J., Ju S.-P., Wang Y.-C.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. № 6.
37. *Belmares M., Blanco M., Goddard W.A., Ross R.B., Caldwell G., Chou S.-H., Pham J., Olofson P.M., Thomas Cristina* // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. № 15. P. 1814.
38. *Wang Y.-L., Lyubartsev A., Lu Z.-Y., Laaksonen A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 20. P. 7701.
39. *Komarov P.V., Veselov I.N., Khalatur P.G.* // Polymer Science. 2010. V. 52. № 2. P. 191.
40. *Berezkin A.V., Papadakis C.M., Potemkin I.I.* // Macromolecules. 2016. V. 49. № 1. P. 415.
41. *Voevodin V.I., Antonov A., Nikitenko D., Shvets P., Sobolev S., Sidorov I., Stefanov K., Voevodin Vad., Zhurmatiy S.* // J. Supercomputing Frontiers Innovations. 2019. V. 6. № 2. P. 4.