

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДОМЕННОЙ СТЕНКИ КРУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛЕ ПОЛИЭТИЛЕНА¹

© 1996 г. Н. К. Балабаев*, О. В. Гендельман**, М. А. Мазо**, Л. И. Маневич**

* Институт математических проблем биологии Российской академии наук
142292 Пущино Московской обл.

** Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 01.03.95 г.

На базе ранее предложенной модели кристалла полиэтилена изучена структура доменной стенки кручения. Расчеты проведены для микрокристаллита при 5 К и постоянном давлении. Показано, что доменная стенка имеет протяженную форму и сложную внутреннюю структуру. Энергия, запасенная в доменной стенке, в расчете на одну молекулу составила ~17 кДж/моль.

ВВЕДЕНИЕ

Структурные дефекты в полимерных кристаллах играют важную роль в процессах их релаксации, пластической деформации и плавления. Такие дефекты вносят сильные возмущения в свое ближайшее окружение и не могут быть рассмотрены в рамках линейной теории. Теоретические исследования указывают на особую роль статических и динамических структур, которые могут быть описаны решениями солитонного типа [1, 2]. Аналитические подходы позволили перечислить возможные типы дефектов и указать их общие свойства. В то же время устойчивость таких состояний и детали их пространственной и динамической организации могут быть выяснены лишь при помощи численного моделирования на атомарном уровне.

Нами проведены вычислительные эксперименты по релаксации структуры кристалла ПЭ как в случае отсутствия в нем структурных дефектов, так и при наличии дефектов закручивания всех молекул на 180°. Моделирование осуществляли в рамках метода молекулярной динамики [3] и его модификации [4], позволяющей поддерживать постоянными температуру и давление в системе.

ПОСТАНОВКА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Детальное описание модельной системы и некоторые вопросы организации вычислений приведены в работе [5]. Расчетная ячейка была взята в форме прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями. В ячейке

находились фрагменты бесконечно длинных полимерных цепей, уложенных в кристаллическую структуру. Было изучено несколько модельных систем. В случае бездефектного кристалла в расчетной ячейке находились фрагменты 24 молекул ПЭ, содержащие по 140 групп CH₂ (система 1), или 48 молекул – по 70 групп CH₂ (система 2). Для кристалла, имеющего доменную стенку кручения, были рассмотрены аналогичные образцы, однако фрагменты всех молекул, попавших в расчетную ячейку, содержали на одну группу CH₂ меньше. А именно: фрагменты 24 молекул по 139 звеньев (система 3) и 48 молекул по 69 звеньев (система 4). Нечетное число звеньев полимерной цепи в расчетной ячейке придает дефекту закручивания на 180° топологический характер, поскольку в силу периодических граничных условий вдоль полимерной цепи такой дефект не может исчезнуть.

Группы CH₂ в молекуле ПЭ моделировали объединенными атомами с массами 14 а. е. м. Длину валентных связей считали фиксированной – 0.153 нм. Валентные углы θ определяли потенциалами вида $u_3(\theta) = 0.5K_\theta(\theta - \theta_0)^2$, где $\theta_0 = 1.97$ рад (113°) – равновесное значение валентного угла, а $K_\theta = 331.37$ кДж/(моль рад²) – силовая постоянная. Потенциалы углов внутреннего вращения задавали в форме $u_4(\phi) = -18.41\cos(\phi) + 26.78\cos^3(\phi) - 8.37$ (кДж/моль). Здесь $\phi = 0$ соответствует засложненной, а $\phi = 180^\circ$ – развернутой конформациям трехзвенного фрагмента полимерной цепи. Невалентные взаимодействия определяли для каждой пары атомов, не образующей химической связи и не участвующей в образовании валентного угла. Их задавали в виде модифицированного потенциала Леннарда–Джонса с конечным радиусом взаимодействия $u_{nb}(r) = U_L(r) - U_L(R)$ при $r \leq R$, и $U_{nb}(r) = 0$ при $r > R$, где R – радиус взаимодействия.

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме “Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах” (Санкт-Петербург, 3–6 октября 1994 г.).

вия, а r – расстояние между атомами; $U_L(r) = 4\varepsilon_0[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$. Для параметров этого потенциала были приняты значения $\sigma = 0.38$ нм, $\varepsilon = 0.494$ кДж/моль, $R = 2.25\sigma = 0.85$ нм. Выбранные нами значения параметров взаимодействия близки к принятым в работе [6]. (В работе [7] величина параметра σ была взята значительно большей – 0.435 нм. Релаксация размеров образца к нулевому давлению при 5 К в этом случае приводит к очень низкой для кристалла ПЭ плотности $\rho = 0.88$ г/см³).

Систему координат задавали таким образом, чтобы векторы кристаллографической ячейки a , b и c были параллельны координатным осям x , y , и z соответственно. Определим угол $\psi(i)$ поворота i -го двухзвенного фрагмента полимерной цепи вокруг оси z как угол, образованный проекцией на плоскость (x, y) биссектрисы валентного угла этого фрагмента с осью x . Для невозмущенного кристалла ПЭ все углы $\psi(i)$ в молекуле одинаковы и равны соответствующему “установочному” углу. Так, для идеального орторомбического кристалла ПЭ кристаллографическая ячейка содержит две молекулы, для которых установочные углы $\psi_1 = 45^\circ$, а $\psi_2 = 135^\circ$. При наличии в молекуле дефекта кручения угол $\psi(i)$ изменяется на дефектном участке полимерной цепи.

Для рассмотренных нами случаев бездефектного образца (системы 1 и 2) начальное расположение молекул соответствовало орторомбическому кристаллу ПЭ с параметрами прямоугольной кристаллографической ячейки $a = 0.74$ нм, $b = 0.49$ нм, $c = 0.255$ нм. Расчетная ячейка имела размеры $3a \times 4b \times 70c$ для системы 1 и $4a \times 6b \times 35c$ для системы 2. Установочные углы ψ_1 и ψ_2 для двух молекул, образующих кристаллографическую ячейку, принимали равными 45° и 135° соответственно.

Для систем 3 и 4 дефект кручения задавали поворотом фрагментов невозмущенной полимерной цепи вокруг оси молекулы на углы $\Delta\psi(z)$, зависящие от координаты z ее двухзвенных фрагментов по закону [1]

$$\sin[\Delta\psi(z)] = [(\operatorname{cth}^2 tz - 1)/(\operatorname{cth}^2 tz - \gamma^2)]^{0.5} \quad (1)$$

Зависимость (1) отвечает некоторому решению нелинейного динамического уравнения и описывает кооперативное кручение молекул в кристалле ПЭ в предположении малой изменяемости всех переменных [1]. Значения параметров t и γ^2 были предварительно вычислены нами для случая орторомбического кристалла и приведенных выше потенциалов взаимодействия. Они оказались равными $t = 0.012$ нм⁻¹ и $\gamma^2 = 0.57$. Согласно выражению (1), $\Delta\psi$ изменяется в пределах от 0° до 180° , и для найденных значений параметров поворот на $\sim 180^\circ$ реализуется уже на 10–15 звеньях полимерной цепи. Отметим в то же время, что

торсионные углы в молекуле на дефектном участке при этом изменились менее, чем на 30° , т.е. не претерпели конформационных изменений. Тогда, придерживаясь традиционной терминологии, можно сказать, что молекула сохранила форму *транс*-зигзага.

При задании начальных расположений молекул в системах 3 и 4 установочные углы для невозмущенных участков цепей и параметры кристаллографической ячейки были взяты такими же, как и для бездефектных образцов. Размеры расчетной ячейки в этих случаях составляли $3a \times 4b \times 69.5c$ для системы 3 и $4a \times 6b \times 34.5c$ для системы 4.

Чтобы проверить устойчивость полученных результатов к варьированию начальных данных, для систем 1 и 3 были проведены дополнительные расчеты, в которых исходное расположение молекул в кристаллографической ячейке соответствовало установочным углам $\psi_1 = \psi_2 = 90^\circ$. В этих случаях системы релаксировали к тем же равновесным состояниям, что и в базовых вариантах.

При постановке вычислительного эксперимента помимо координат всех атомов, попадающих в расчетную ячейку, в начальный момент времени необходимо задать также их скорости. Последние разыгрывали с использованием датчика случайных чисел и отвечали температуре 5 К.

На этапе релаксации системы к заданным значениям давления $p = 0$ и температуры 5 К уравнения движения содержали дополнительные члены, отвечающие “термостату Берендсена” [4]. При численном интегрировании уравнений движения использовали эффективные алгоритмы, учитывающие наличие абсолютно жестких валентных связей в молекуле [8]. Шаг разностной аппроксимации $h = 0.002$ пс обеспечивал устойчивое интегрирование уравнений движения. После релаксации системы к равновесному состоянию расчет продолжался в рамках традиционного метода молекулярной динамики с сохранением полной энергии системы. При этом оказалось, что во всех случаях значения температуры и давление в системе с хорошей точностью сохранялись вблизи значений, предписанных на стадии релаксации. Не изменились и другие характеристики системы.

БЕЗДЕФЕКТНЫЙ КРИСТАЛЛ

Как известно [9], кристалл ПЭ реализуется в двух основных модификациях. При низких температурах – в виде моноклинной структуры, в которой плоскости всех молекул параллельны. При высоких температурах (> 100 К) – в виде орторомбического кристалла. Принятая в настоящей работе модель полиметиленовой цепи широко применяется как для аналитических предсказаний

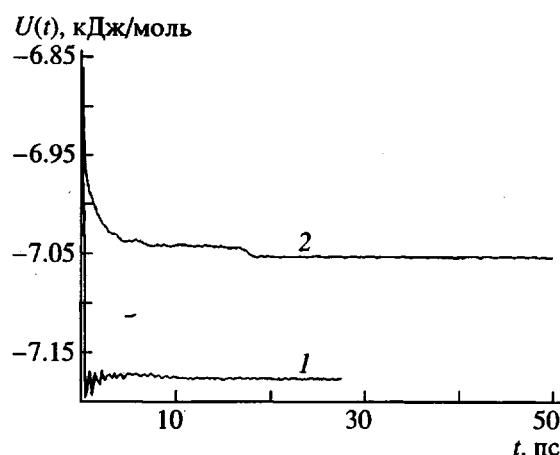


Рис. 1. Релаксация потенциальной энергии микрокристаллита ПЭ при отсутствии в нем дефектов (система 1) (1) и при наличии доменной стены кручения на 180° (система 3) (2). Энергии $U(t)$ приведены в расчете на одну группу CH_2 .

свойств ПЭ, так и в численных расчетах. И хотя, как было показано в работе [10], ее использование при моделировании кристаллического ПЭ не воспроизводит точно структуру последнего, полученную на основе данных рентгеновских экспериментов, применение этой упрощенной модели во многих случаях вполне оправдано. При таком модельном представлении полимерной системы возможна эффективная постановка вычислительных экспериментов при изучении структурных дефектов в ПЭ, позволяющая включать в рассмотрение достаточно большое число полимерных молекул и изучать их структурную релаксацию на достаточно больших временах. Кроме того, для такой модели имеются аналитические предсказания пространственной структуры и динамики для ряда дефектов в ПЭ [1, 2]. Эти предсказания нуждаются в проверке, и вычислительный эксперимент предоставляет такую возможность.

Стадией, предшествующей изучению свойств дефекта в полимерном кристалле, является установление характеристик бездефектных образцов. Только зная их, можно будет точно указать

те изменения, к которым приводит наличие дефекта.

На рис. 1 (кривая 1) показано изменение потенциальной энергии системы 1 в процессе ее релаксации. В течение нескольких пикосекунд энергия системы выходит на равновесное значение и затем лишь незначительно флюкутирует вблизи него. Подобным образом ведут себя и другие величины: размеры кристаллографической ячейки a , b и c ; плотность системы ρ ; составляющие полной энергии $U_{nb} = \sum u_{nb}$, $U_3 = \sum u_3$, $U_4 = \sum u_4$. Все эти характеристики, полученные после релаксации системы в течение ~ 25 пс, сведены в таблицу.

Увеличение числа молекул в расчетной ячейке (система 2), как следует из таблицы, приводит к несущественным изменениям значений параметров кристаллографической ячейки и компонент энергии. Это означает, по-видимому, что полученные характеристики уже могут быть отнесены к макроскопическому образцу.

На рис. 2 для отрелаксированного образца (система 1) приведены средние за время $\Delta t = 1.5$ пс углы поворота фрагментов полимерных цепей $\Psi(i)$ в зависимости от номера фрагмента i для всех 24 молекул бездефектного образца (система 1). Видно, что кручение любой из молекул не превышает нескольких градусов. Все молекулы распределены между двумя подклассами (доменами): одни отвечают установочным углам, попадающим в область 70° , для других эти углы составляют $\sim 110^\circ$. Анализ расположения молекул в расчетной ячейке показал, что в каждый из подклассов входит по четыре подряд идущих молекулярных слоя микрокристаллита, параллельных оси x (напомним, что расчетная ячейка имеет периодические граничные условия, и, в частности, для системы 1 в ней находится 8 слоев молекул, которые лежат в плоскостях, параллельных плоскости xz). Плоскости молекул в каждом из подклассов образуют одинаковые углы $\sim 20^\circ$ с осью u и углы $\sim 40^\circ$ между плоскостями молекул из разных подклассов. Дополнительное расслоение в каждом из подклассов вызвано непосредственным контактом граничных слоев разных доменов. На рис. 2а молекулам из этих слоев отвечают внутренние полосы, объединяющие по

Характеристики микрокристаллов ПЭ при 5 К и нулевом внешнем давлении

Система, №	Состав системы	E , кДж/моль	U_3	U_4	U_{nb}	a	b	c	ρ , г/см ³
			кДж/моль	нм					
1	$24 \times C_{140}$	-23971	52	35	-24197	0.705	0.451	0.255	1.153
2	$48 \times C_{70}$	-23988	46	29	-24201	0.708	0.449	0.255	1.153
3	$24 \times C_{139}$	-23384	47	207	-23787	0.728	0.439	0.255	1.146
4	$48 \times C_{69}$	-22924	35	358	-23460	0.745	0.431	0.255	1.142

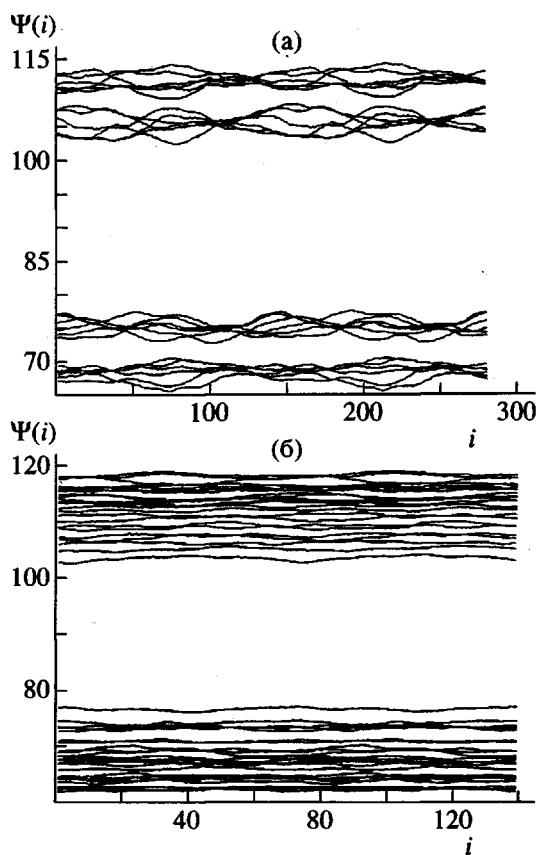


Рис. 2. Средние за время $\Delta t = 1.5$ пс углы поворота фрагментов полимерных цепей $\Psi(i)$ в зависимости от номера фрагмента i для 24 (а) и 48 (б) молекул бездефектного образца. Рисунок соответствует двум периодам расчетной ячейки по длине цепи.

шесть кривых – по три для молекул с одной из сторон соответствующего домена и по три с другой (в силу периодических граничных условий домены имеют две (!) общие границы).

Для системы 2 (рис. 2б) все молекулы также сгруппировались в два подкласса, отвечающих установочным углам $\sim 70^\circ$ и $\sim 110^\circ$ соответственно. В этом случае, однако, каждый из подклассов содержит по шесть подряд идущих молекулярных слоев, параллельных оси x .

СТРУКТУРА ДОМЕННОЙ СТЕНКИ

Согласно существующим представлениям доменная стенка представляет собой кооперативный дефект с одинаковой формой закрутки всех цепей образца. Ренекер и Мазур [11], исходя из такой предпосылки и считая, что в невозмущенной части кристалла ПЭ сохраняется орторомбическая структура, рассчитали как протяженность доменной стенки вдоль направления цепей, так и ее энергию. Для этого они рассмотрели образец,

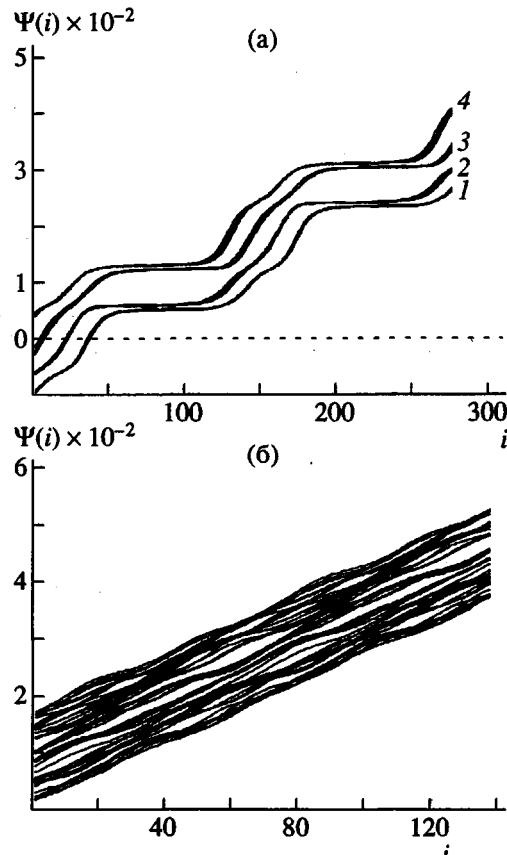


Рис. 3. Средние за время $\Delta t = 1.5$ пс углы поворота фрагментов полимерных цепей $\Psi(i)$ в зависимости от номера фрагмента i для 24 (а) и 48 (б) молекул образца, содержащего доменную стенку кручения на 180° . Рисунок соответствует двум периодам расчетной ячейки вдоль цепи.

состоящий из 19 полиметиленовых цепей, уложенных в изолированный микрокристаллит с орторомбической упаковкой цепей в невозмущенной части образца. Все молекулы одинаковым образом были закручены на 180° , и доменная стенка таких кручений расположена в центре образца. Полученная конфигурация была взята в качестве стартовой, а далее с помощью метода Ньютона–Рафсона искали минимум потенциальной энергии для центральной молекулы образца, причем когда конфигурация молекулы изменялась, идентичным же образом изменялись конфигурации всех остальных молекул. Ясно, что при этом должны были сохраняться как заданное изначально взаимное расположение молекул, так и одинаковая форма закрутки всех цепей. Вне дефекта сохранялась орторомбическая структура кристалла. Полученная в работе [11] протяженность доменной стенки кручения на 180° равна ~ 10 звеньев, а избыточная энергия, ассоциирующаяся с таким дефектом в расчете на одну молекулу, составляла ≈ 62.2 кДж/моль. Проведенное в

работах [1, 2] при тех же предположениях аналитическое исследование оказалось в хорошем соответствии с приведенными выше численными результатами.

Переходя к исследованию структурных дефектов на основе предложенной в настоящей работе модели полимерного кристалла, представлялось естественным рассмотреть вначале тот же случай симметрии, что и в работах [1, 2] и [11]. В отличие от работы [11] приняли, что образец состоял из бесконечных цепей с наложенными периодическими граничными условиями по всем трем направлениям. Отличались также значения параметров потенциалов взаимодействия. Минимизацию энергии образца осуществляли в рамках метода молекулярной динамики, периодическим уменьшением кинетической энергии системы в процессе ее движения. Как и в работе [11], конформации всех молекул изменялись идентичным образом. Для системы 3 (24 молекулы длиной 139 звеньев в расчетной ячейке) при ортотромбической упаковке молекул и наличии доменной стенки кручения на 180° релаксация к нулевому давлению и минимуму полной энергии системы привела к следующим результатам: протяженность доменной стенки составила ~40 звеньев, а энергия, ассоциирующаяся с дефектом и равная разности энергий образца с дефектом и без него, в расчете на одну молекулу равна ~40.8 кДж/моль. Таким образом, в нашем случае протяженность дефекта оказалась в 4 раза большей, а энергия дефекта в 1.5 раза меньшей, чем было получено в работе [11]. Тем не менее эти результаты находятся в качественном соответствии, а их различие может быть объяснено спецификой использованных моделей.

Приведенные в предыдущем разделе результаты молекулярно-динамического исследования бездефектного кристалла свидетельствуют о том, что при рассмотренных температурах ортотромбический кристалл релаксирует к кусочно-моноклинной структуре. В связи с этим имелись все основания ожидать, что и однородный кристалл с доменной стенкой при отказе от предположения об одинаковой форме закрутки всех цепей образца будет релаксировать в неоднородное состояние с меньшей энергией. В то же время по существующим представлениям подобная модификация постановки задачи могла привести лишь к некоторому усложнению формы и снижению энергии дефекта с сохранением основных особенностей его структуры.

В действительности результатом дальнейшей релаксации системы 3 при 5 К явилось принципиально иное поведение, которое, однако, полностью согласуется с результатами исследования структуры бездефектного кристалла. Хотя дефект сохранился в виде кооперативной доменной

стенки, но изменились как пространственный масштаб этой стенки, так и (что особенно важно) ее внутренняя структура. Характерная закрутка на угол $\sim 180^\circ$ реализуется теперь на ~70 звеньях цепи, а взаимное расположение участков с малой закруткой (концы дефекта) соответствует системе моноклинных доменов, полученных при моделировании бездефектного образца. На рис. 3а, где фактически показаны профили всех 24 цепей, хорошо видны основные особенности дефекта. Дело в том, что на этом рисунке каждая из кривых 1–4 представляет собой результат наложения соответствующих зависимостей для шести молекул, расположенных в двух слоях, параллельных оси x образца. Кривые 1 и 2 (как и кривые 3 и 4) принадлежат одному и тому же моноклинному дому, охватывающему четыре параллельных оси x слоя молекул. При этом два из них, отвечающих кривой 1, лежат внутри домена, а два других (кривая 2) на его границах (картина, аналогичная показанной на рис. 2 для случая бездефектного микрокристаллита). Несовпадение пространственных профилей кривых 1 и 2 (они могут быть практически совмещены сдвигом вдоль цепи и поворотом на некоторый угол) свидетельствует о сложной структуре области локализации. Зеркальная же симметрия цепей 1 и 4 и соответственно 2 и 3 отражает тот факт, что моноклинные домены повернуты друг относительно друга на некоторый угол.

Сравнение энергий (таблица) для бездефектного образца (система 1) и образца с доменной стенкой кручения (система 3) позволяет получить оценку энергии дефекта, приходящуюся в среднем на одну молекулу. Эта величина в данном случае оказалась равной $\Delta U \approx 16.9$ кДж/моль, что весьма существенно отличается от результата, полученного в работе [11].

Расчеты, проведенные нами для системы 4, содержащей в расчетной ячейке сорок восемь 69-звенных фрагментов, дали равномерную закрутку цепей и их относительную ориентацию (рис. 3б). Прежде всего, это явилось, по-видимому, результатом недостаточной для формирования доменной стенки величины периода вдоль цепи. Концы дефекта вследствие периодических граничных условий сильно взаимодействуют друг с другом и приводят к искажению его формы. Тем не менее, оценка энергии дефекта в расчете на одну молекулу дает величину $\Delta U \approx 14.9$ кДж/моль, что близко к результату, полученному для системы 3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 93-03-4543 и 93-03-18086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург В.В., Маневич Л.И., Рывкина Н.Г. // Механика композитных материалов. 1991. № 2. С. 249.
2. Manevich L.I., Ryvkiña N.G. // Colloid. Polym. Sci. 1989. V. 80. P. 78.
3. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.
4. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gunsteren W.F., Di-Nola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
5. Балабаев Н.К., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 1. С. 26.
6. Rigby D., Roe R.J. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2254.
7. Noid D.W., Sumpster B.G., Wunderlich B. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 2. P. 664.
8. Балабаев Н.К., Грициов А.Г., Шноль Э.Э. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 5. С. 1096.
9. Кутайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
10. Ryckaert J.-P. // Molec. Phys. 1985. V. 55. № 3. P. 549.
11. Reneker D., Mazur J. // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 3.

Modeling Twist Domain Walls in Polyethylene Crystals**N. K. Balabaev, O. V. Gendel'man, M. A. Mazo, and L. I. Manevich***Institute of the Mathematical Problems of Biology, Russian Academy of Sciences
Pushchino, Moscow oblast', 142292 Russia**Semenov Institute of Chemical Physics
Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—The structure of twist domain walls in a polyethylene crystal is studied on the basis of the previously developed numerical model of polyethylene crystal. The calculations are performed for a microcrystal under constant pressure at 5 K. The domain wall is shown to have an elongated shape and a complex internal structure. The energy stored in the domain wall amounts to about 17 kJ/mol per molecule.