

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ КРИСТАЛЛА *n*-ПАРАФИНА $C_{50}H_{102}$ И СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН¹

© 2000 г. Э. Ф. Олейник*, И. А. Кармилов**, С. В. Шеногин*, Н. К. Балабаев***,
М. А. Мазо*, С. Н. Чвалун****

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

**Московский физико-технический институт
141700 Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

***Институт математических проблем биологии
142292 Московская обл., г. Пущино

****Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 28.02.2000 г.
Принята в печать 24.05.2000 г.

Методами молекулярной динамики получен компьютерный кристалл *n*-парафина $C_{50}H_{102}$ и проанализирована его структура и динамика в интервале 200–450 К. В расчетной ячейке, содержащей 48 цепей $C_{50}H_{102}$, с пространственно периодическими граничными условиями при 200 К образуется практически идеальный кристалл ромбической сингонии с параметрами ячейки $a = 7.416 \text{ \AA}$, $b = 4.723 \text{ \AA}$ и $c = 2.625 \text{ \AA}$, который при 450 К переходит в расплав. Перед плавлением, при 400 К, ромбический кристалл образует высокоподвижную гексагональную мезофазу. Проанализировано тепловое расширение исходного кристалла, изменение плотности и конформационного состава его цепей при нагревании. Расчетные и экспериментальные данные хорошо совпадают. Исследовали также статистические сополимеры этилен–пропилен, которые получали случайной заменой атомов H в цепях ромбического кристалла C_{50} на группы CH_3 , вплоть до содержания последних 40% от общего числа атомов углерода в системе. Проанализированы нарушения структуры кристалла C_{50} с ростом концентрации групп CH_3 . При концентрации пропиленовых звеньев больше 15% вся система при 200 К аморфизуется за счет нарушения регулярности цепей при введении групп CH_3 . Химическая аморфизация происходит анизотропно: разупорядочение возникает сначала вдоль оси b кристалла C_{50} , а затем вдоль оси a . Проанализированы изменения конформационного состава цепей по мере введения в них химических дефектов.

ВВЕДЕНИЕ

Сополимеры этилена с пропиленом, а также сополимеры этих мономеров с высшими α -олефинами, особенно получаемые на металлоценовых катализаторах [1, 2], привлекают широкое внимание как полимерной индустрии [3, 4], так и академических исследователей [5]. Поиск корреляций молекулярной структуры с макроскопическими свойствами и морфологией (степень крис-

талличности, размер кристаллитов) таких сополимеров активно продолжается [2, 6, 7].

Эффективным методом изучения корреляций структура–свойство для макромолекулярных систем стало компьютерное моделирование в его различных вариантах [8–14]. Важно отметить, что большое число интересных с практической точки зрения структурно-химических и динамических задач для полимеров может быть успешно решено на персональных компьютерах, для которых сегодня существует весьма эффективное математическое обеспечение.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33395 и 99-03-32762) и фонда INTAS (грант 97-1936).

Настоящая публикация – одна из первых в серии проводимых нами работ по анализу методами компьютерного моделирования структуры и динамики цепных молекул, содержащих химические дефекты (звенья сомономеров, разветвления, ошибки присоединения мономеров и т.п.), а также полимерного блока, построенного из таких цепей. В настоящем цикле исследований мы хотим понять, как химические дефекты различного типа и размера приводят к нарушениям дальнего порядка в структуре трехмерного кристалла, построенного из простых, гибких и достаточно длинных цепей, и как происходит полная аморфизация такого кристалла при достижении критической концентрации дефектов. Мы хотим понять, как химические дефекты при малых концентрациях локально “упаковываются” в кристалле, как при нарушениях химической регулярности цепей меняются их конформации и локальная динамика и как, наконец, химические дефекты различного типа и их пространственное распределение в образце влияют на макроскопические свойства полимерного блока.

Конечно, такую работу можно выполнить экспериментально и многие эксперименты ведутся сейчас [2, 4, 6, 7]. Однако воссоздание достаточно представительной картины требует огромного объема эксперимента, будет очень дорогим и длительным. В то же время получение того же объема информации с помощью компьютерного моделирования, несомненно, более быстро и дешево, поэтому мы и решили идти таким путем.

Общая стратегия нашего подхода состоит в следующем.

1. Построение компьютерной модели “идеального”, достаточно простого цепного кристалла, в который мы могли бы затем вводить желаемые химические дефекты (сомономеры, заместители). Тщательная, широкая проверка соответствия полученной структуры компьютерного кристалла имеющимся экспериментальным данным. В случае хорошего совпадения структуры и свойств компьютерного кристалла с экспериментом такой кристалл становится для нас исходно идеальной, нулевой структурой, с которой мы будем сравнивать все нарушения, возникающие в системе за счет введения в нее химических дефектов.

2. Введение химических дефектов в цепи идеального исходного компьютерного кристалла. Необходимо вводить в цепи химические группы различного типа и размера (длины), в разных концентрациях, с разным пространственным распределением химических дефектов по цепям (статисти-

ческое распределение или блочные последовательности различной длины) и по образцу в целом имитировать в цепях различные микротактические последовательности.

3. Анализ нарушений в структуре исходного кристалла по мере накопления в нем химических дефектов, вплоть до полной потери структурной устойчивости решетки и ее полного перехода в аморфное состояние. Анализ изменений конформационной структуры и локальной динамики цепей по мере накопления химических дефектов в цепях и в системе в целом.

4. И, наконец, “измерение” некоторых макроскопических свойств полученных компьютерных сополимеров. Мы планируем “измерять” T_c , C_p , модуль Юнга и его анизотропию, тепловое расширение и некоторые другие свойства.

Идея вводить в полимерный кристалл химические, а не физические дефекты (флуктуации плотности, “кинки”, “джоги” и т.д.) связана с недостаточным пока уровнем знаний о реальной структуре физических дефектов в цепных системах. В то же время введение химических дефектов в исходно регулярные цепи позволяет не делать никаких априорных предположений о характере встраивания таких дефектов в полимерный блок. Локальная упаковка химических дефектов в блоке должна возникнуть сама в результате компьютерных экспериментов (при достаточной их продолжительности). Задача исследователя сводится в этом случае к анализу межмолекулярной упаковки дефектных цепей на локальном и глобальном уровнях и к анализу их динамики. Естественно, что такой анализ должен быть проведен для разного содержания и пространственного распределения химических дефектов в системе.

Для реализации заявленной стратегии в качестве исходной мы выбрали систему, содержащую в расчетной ячейке 48 упакованных в трехмерный кристалл цепей *n*-парафина $C_{50}H_{102}$. Компьютерное моделирование *n*-парафинов разной длины и в различных состояниях (криSTALL, расплав, стекло) проводили ранее [15–18]. Однако в нашем случае кристалл достаточно большой, Н-атомы заданы явным образом.

В настоящей статье мы опишем метод получения компьютерного кристалла из 48 цепей $n-C_{50}H_{102}$, проанализируем его структуру, тепловое расширение, плотность, конформации цепей и сравним полученные структурные данные с имеющимися экспериментом. После этого мы покажем, как статистическое замещение некоторых Н-атомов цепей исходного кристалла на группы CH_3 (ими-

Константы использованных в расчетах потенциалов

Связь	Длина валентных связей l , Å	θ, град	K_θ , кДж/моль	C_ϕ , кДж/моль	Z_ϕ	ε , кДж/моль	σ, нм
		валентные углы	торсионные углы	межмолекулярные взаимодействия			
C-H	1.10						
C-C	1.54						
C-CH ₃	1.54						
C-C-C		112.0	81.03				
H-C-H		109.5	130.81				
H-C-C		108.8	86.19				
C-C-C-C				12.58	1.0		
C-C-C-H				12.58	1.0		
C...C						0.17	0.365
H...H						0.12	0.236
CH ₃ ...CH ₃						0.25	0.380

тация химической структуры сополимера этилен–пропилен) меняет общую структуру и плотность системы, конформационный состав и динамику цепей.

Хорошо известно, что при сокристаллизации цепей сополимеров этилена с α-олефинами некоторая доля звеньев α-олефина выдавливается из кристалла ПЭ в аморфную фазу [19, 20]. Однако часть “чужих” звеньев все-таки остается в кристалле, и они нарушают его структуру. В настоящем исследовании мы остановимся лишь на структурных и динамических эффектах, которые возникают в кристалле C₅₀ при введении в него звеньев пропилена (“чужие” звенья). Поведение и упаковка цепей в аморфной фазе будут рассмотрены в последующих работах.

РАСЧЕТНАЯ ЯЧЕЙКА. МЕТОДОЛОГИЯ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Мы использовали метод молекулярной динамики, описанный в [21, 22]. Все атомы 48 цепей *n*-парафина вводили явным образом, за исключением дефектов замещения CH₃-групп, которые моделировали объединенными атомами с массой 15 а. е. Валентные связи считали абсолютно жесткими стержнями, что позволило на порядок

увеличить шаг интегрирования, который составлял 0.001 пс. Валентные углы в системе задавали потенциалом $U(\theta) = 1/2K_\theta(\theta - \theta_0)^2$, торсионные взаимодействия $U_\phi = C_\phi/2[1 + Z_\phi(3\cos^3(\phi) - 2\cos(\phi))]$. Атомы, разделенные более чем двумя атомами или принадлежащие разным цепочкам, взаимодействовали между собой с потенциалом Леннард–Джонса (LJ) с ограниченным радиусом взаимодействия R_{ij} : $U_{LJ} = U_{LJ}(r_{ij}) - U_{LJ}(R_{ij})$, $r_{ij} < R_{ij}$, $U_{LJ} = 0$, $r_{ij} \geq R_{ij}$, где $U_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6]$, r_{ij} – расстояние между *i*-м и *j*-м атомами, $R_{ij} = 2 \times 2^{1/6}\sigma_{ij}$, $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i\varepsilon_j)^{1/2}$, $\sigma_{ij} = 0.5(\sigma_i + \sigma_j)$. Величины параметров потенциалов приведены в таблице [23].

Уравнения движения интегрировали численно по методу, разработанному Балабаевым [21, 22]. Для моделирования систем при постоянной температуре и давлении (NPT ансамбли) использовали термостат Берендсена [24].

Введение пропиленовых сомономеров в цепи реализовывали случайным замещением атомов H в цепочке *n*-парафина на группы CH₃. Начальные условия выбирали следующим образом: цепочки *n*-парафина C₅₀ устанавливали в положения, соответствующие геометрии идеального орторомбического кристалла ПЭ. Затем при 200 К система релаксировала. За времена 20–22 пс макроскопи-

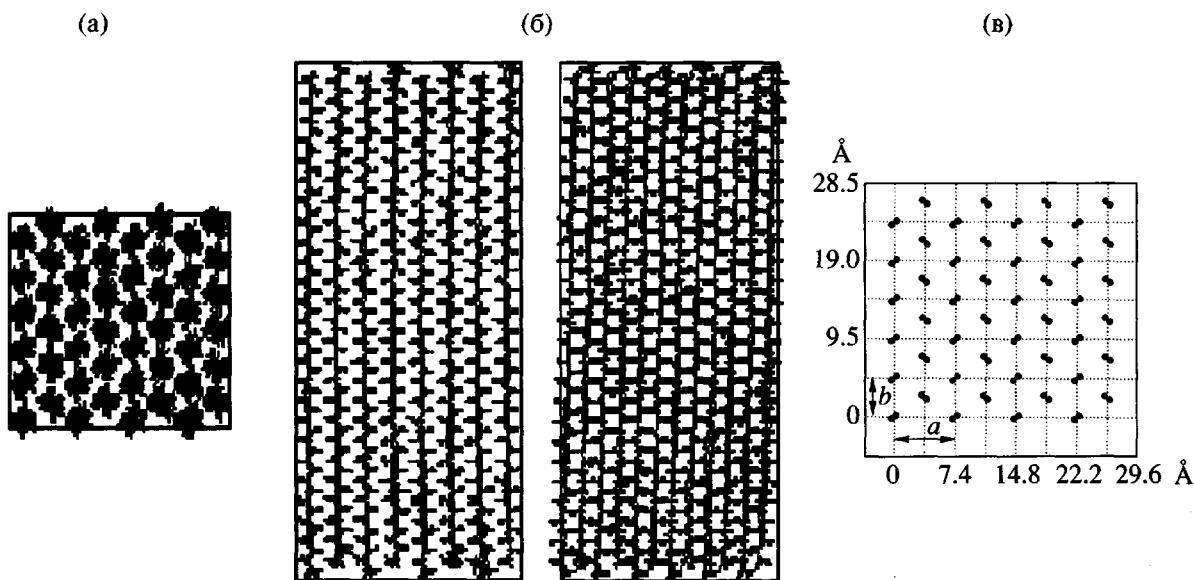


Рис. 1. а, б – Проекции бездефектного кристалла *n*-парафина C_{50} на кристаллографические плоскости ab , ac , bc . Структура получена при релаксации начального состояния (см. текст) C_{50} в течение 20 пс при 200 К; в – усредненная по времени и пространству проекция кристалла C_{50} на плоскость ab при 200 К.

ческие параметры кристалла (энергия, размеры кристаллографической ячейки, средняя плотность) выходили на предел, соответствующий их равновесным значениям для данной температуры. После этого мы останавливали вычисления и анализировали структуру и динамику полученного образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Кристаллическая структура *n*- $C_{50}H_{102}$ при 200 К*

На рис. 1 приведены проекции на кристаллографические плоскости компьютерного кристалла, полученного после релаксации начального состояния системы в течение 20 пс при 200 К. Средняя плотность “внутренней” (без концов цепей) области кристалла, составляет $\rho = 1014 \text{ кг}/\text{м}^3$, что хорошо соответствует плотности кристалла ПЭ [25, 26]. Полученный кристалл C_{50} при 200 К имеет ромбическую симметрию с параметрами ячейки: $a = 7.416 \text{ \AA}$, $b = 4.723 \text{ \AA}$ и $c = 2.625 \text{ \AA}$, что также хорошо совпадает с экспериментом [25, 26]. Некоторый наклон осей с цепей в расчетной ячейке (рис. 1, проекции ac и bc) связан с упаковкой концевых групп CH_3 *n*-парафина, которые стремятся расположиться во впадинах между окружающими ее концевыми группами в следующей ячейке (периодические граничные условия).

На рис. 2 представлены рассчитанные из атомных координат трехмерные межмолекулярные функции радиального распределения 3D(ММ)ФРР для этого кристалла при различных температурах. Нижняя кривая ($T = 200 \text{ K}$) соответствует кристаллу, показанному на рис. 1, и свидетельствует о высокой степени дальнего трехмерного порядка в системе. На рис. 3 приведены рентгенограмма, рассчитанная для внутренней (без концов цепей) части компьютерного кристалла (рис. 1), и экспериментальная рентгенограмма кристаллического ПЭ. Экспериментальные дифракционные измерения проводили на установке ДРОН-3, CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, фокусирующий кварцевый монохроматор, съемка “на просвет”. Видно, что пики в обеих рентгенограммах хорошо совпадают. Некоторый сдвиг пика (110) в сторону больших углов в расчетной рентгенограмме связан с несколько меньшим значением параметра b решетки в наших расчетах.

Кристалл содержит 2352 внутренних (без учета концевых) связей С–С. И при 200 К только одна из них находится в *гами*-конформации. Все остальные связи С–С имеют *транс*-конформации с торсионным углом $\phi = 180^\circ \pm 20^\circ$. Это свидетельствует о высокой степени конформационного порядка в системе.

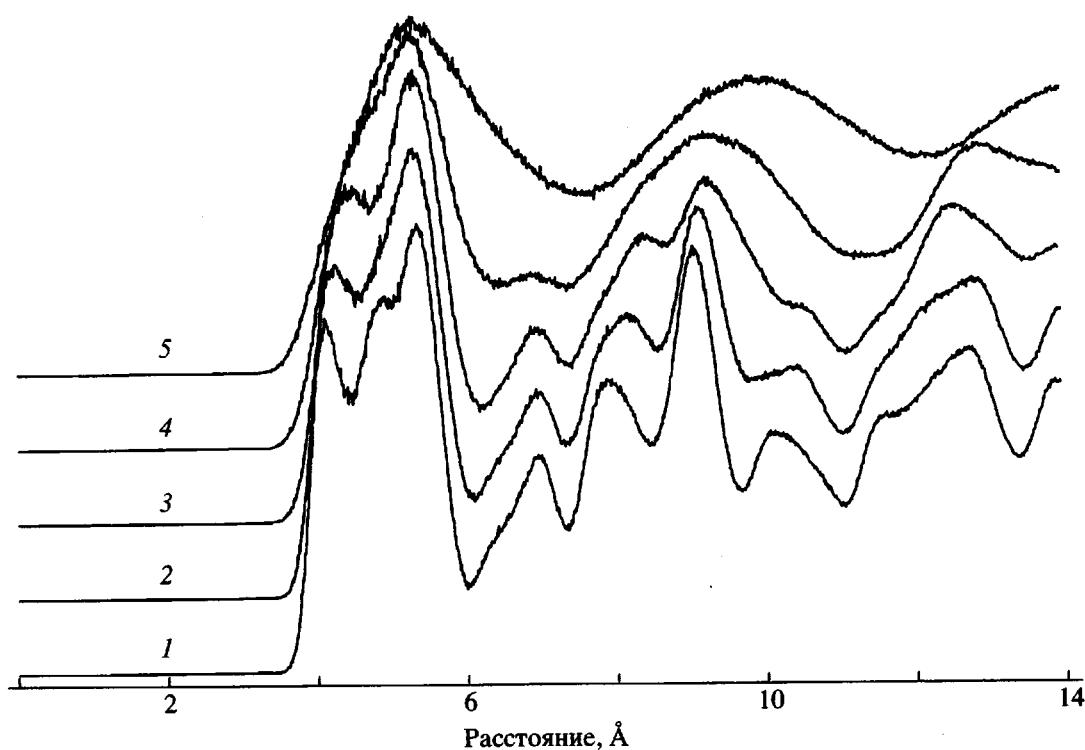


Рис. 2. Рассчитанные трехмерные межмолекулярные функции радиального распределения [3D(ММ)ФРР] для атомов углерода в идеальном отрелаксированном компьютерном кристалле C_{50} в функции температуры. $T = 200$ (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4) и 400 К (5).

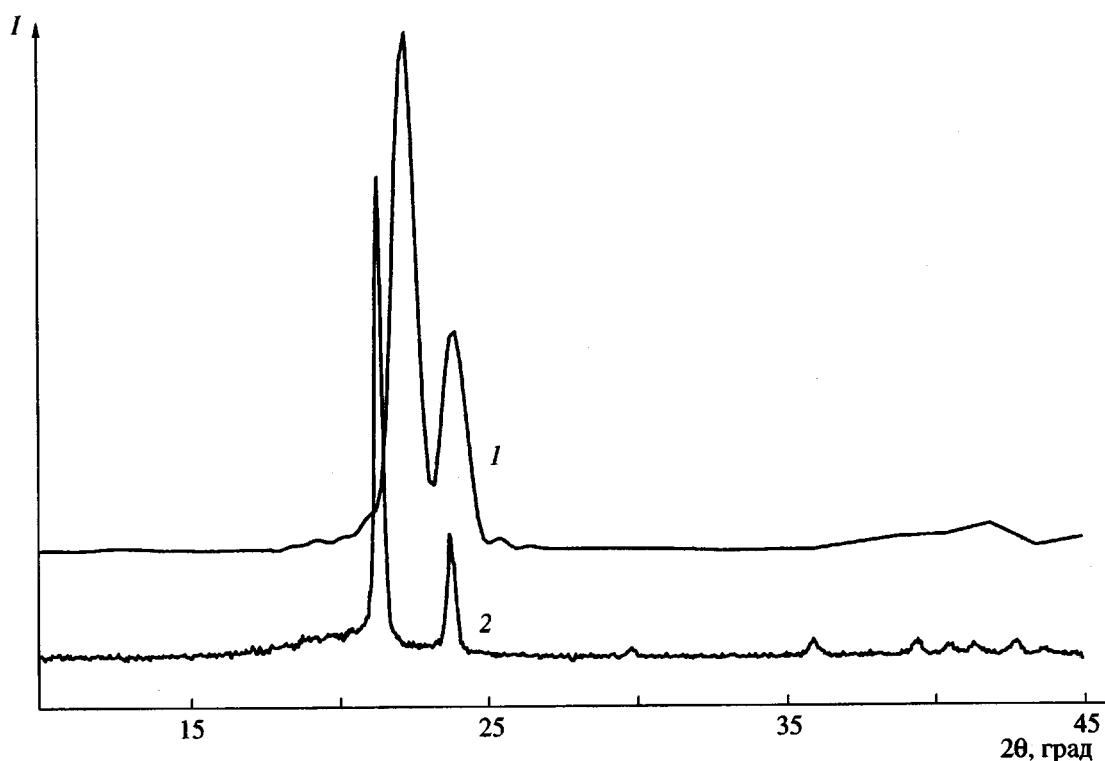


Рис. 3. Рентгенограммы: 1 – рассчитанная для идеального компьютерного отрелаксированного кристалла C_{50} при 200 К; 2 – экспериментальная рентгенограмма. $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

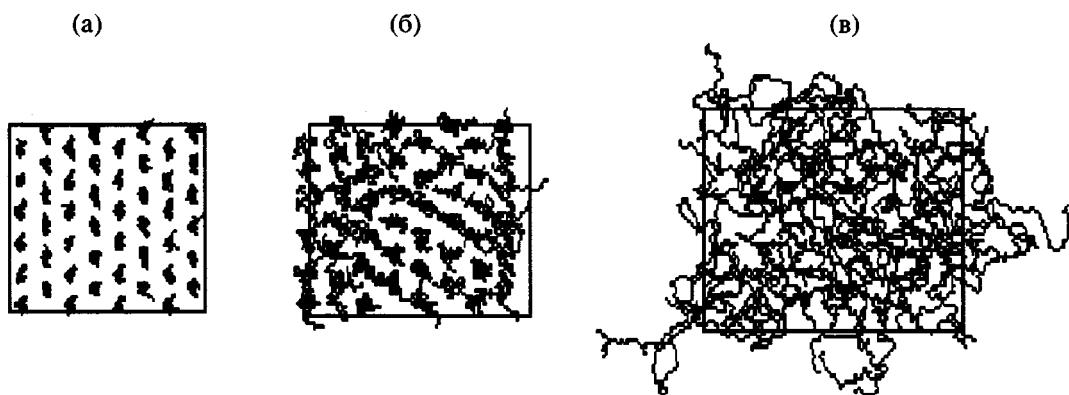


Рис. 4. Проекции скелетных атомов углерода отрелаксированного кристалла C_{50} на кристаллографическую плоскость ab при 200 (а), 400 (б) и 450 К (в).

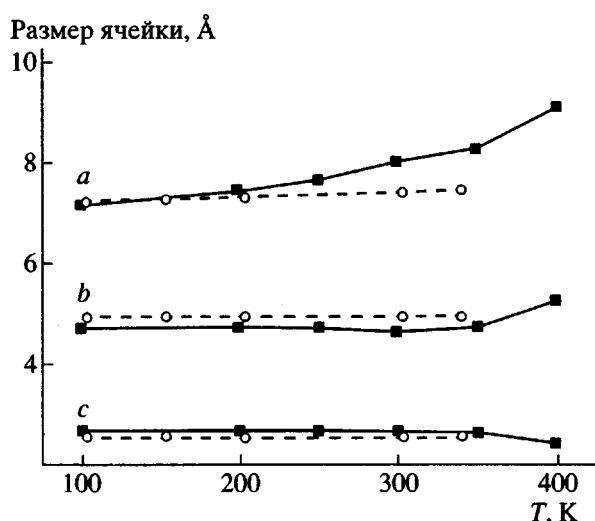


Рис. 5. Тепловое расширение по осям компьютерного кристалла парафина C_{50} . Сплошные кривые – численный эксперимент, штриховые – физический эксперимент [24].

Тепловое расширение

На рис. 4 приведены проекции расчетной ячейки на плоскости ab при разных температурах. Хорошо видно, что при 450 К система становится расплавом, сохраняющим, однако, высокую степень ориентации цепей. Переход системы в аморфное состояние при 450 К отчетливо проявляется в изменениях 3D(ММ)ФРР (рис. 2). Анализ одномерных (в направлениях осей a и b кристалла) функций радиального распределения показал, что дальний порядок несколько раньше нарушается в направлении b , чем a (анизотропия теплового расширения). На рис. 5 показано рассчитанное тепловое расширение кристалла по всем его кристаллографическим осям и соответствующие

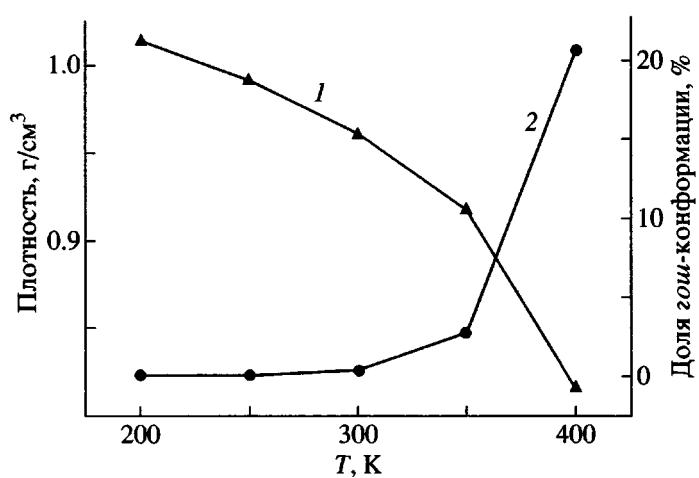


Рис. 6. Изменение средней плотности (1) и конформационного набора в цепях (2) с температурой для отрелаксированного кристалла C_{50} .

экспериментальные результаты [25]. Видно, что результаты численного эксперимента хорошо совпадают с результатами физического эксперимента. Рисунок 6 иллюстрирует изменения плотности и накопления гои-конформаций в системе при ее нагревании. При повышении температуры цепи в орторомбической структуре сохраняют исходный конформационный состав практически до 350 К (кривая 2), и лишь при более высоких температурах доля гои-конформаций резко возрастает. Средняя плотность системы (ее “внутренней” части) меняется монотонно в интервале 200–350 К и лишь после этого начинает спадать быстрее (кривая 1). Качественный характер кон-

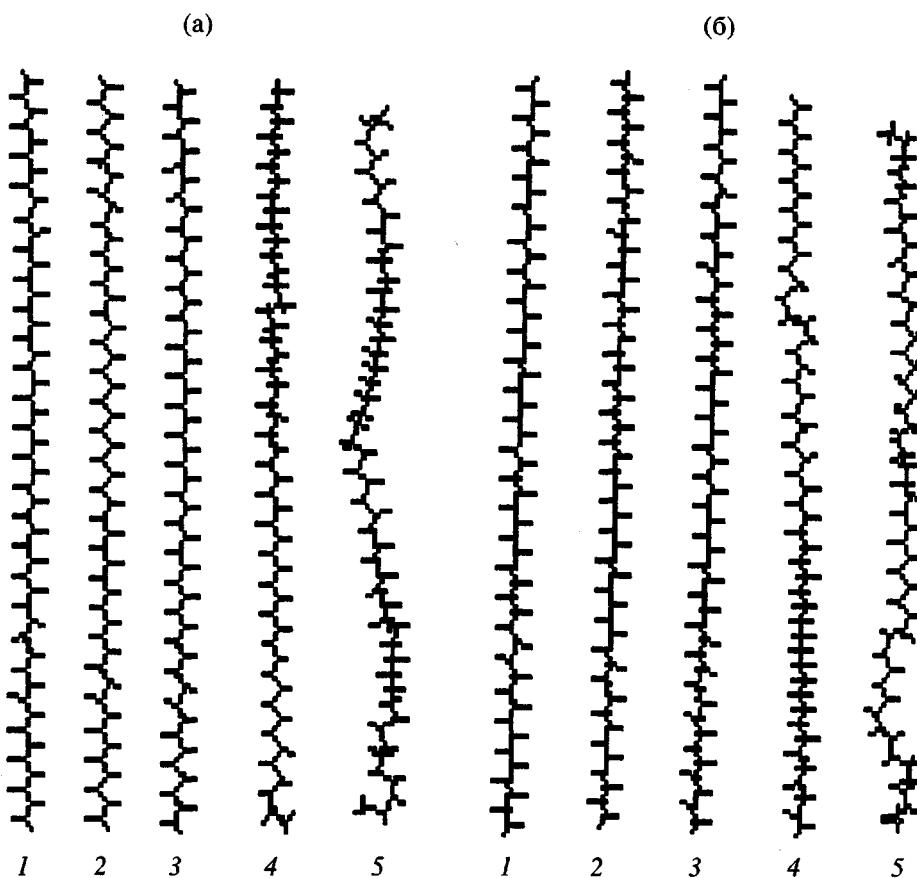


Рис. 7. Проекции одной из цепочек (выбрана для примера центральная цепочка кристалла, показанного на рис. 1) на кристаллографические плоскости *ab* (а), *ac* (б) при 200 (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4) и 400 К (5).

формационных изменений в цепочках при нагревании показан на рис. 7.

Приведенные выше результаты показывают, что полученный нами компьютерный кристалл *n*-C₅₀, точнее структура его “внутренней” части, без учета концов цепей (пять концевых атомов углерода), хорошо соответствует реальной структуре, плотности и конформационному составу бездефектного кристалла ПЭ [25, 26].

Конечно, можно было добиться лучшего совпадения параметров решетки кристалла C₅₀ с экспериментом путем вариации констант в потенциалах взаимодействия (таблица). Однако мы не ставили перед собой такой задачи, поскольку наши интересы связаны с анализом сополимеров и с разрушением решетки C₅₀ сомономерными звеньями α -олефинов. Для этих целей улучшение точности параметров исходной решетки C₅₀ не является необходимым.

Для контроля достаточности длины цепей кристалла C₅₀ мы провели также некоторые чис-

ленные эксперименты с *n*-парафином C₁₀₀H₂₀₂ и убедились, что моделирование кристалла с более длинными цепями приводит нас практически к тем же результатам по структуре, конформационному составу цепей и плотности кристалла, при, естественно, более длительных временах численного эксперимента. Поэтому мы пришли к заключению, что компьютерный кристалл *n*-C₅₀, его внутренняя часть вполне адекватно передает физическую структуру твердого ПЭ и, поэтому компьютерный кристалл *n*-C₅₀ стал для нас “нулевой”, идеальной структурой сравнения.

Образование гексагональной фазы

Перед плавлением ромбический *n*-парафин C₅₀ меняет свою структуру и при 400 К образует гексагональную ротационно-кристаллическую fazу. Образование такой фазы в экспериментах с некоторыми *n*-парафинами хорошо известно в литературе [27, 28]. Недавно важную роль гексаго-

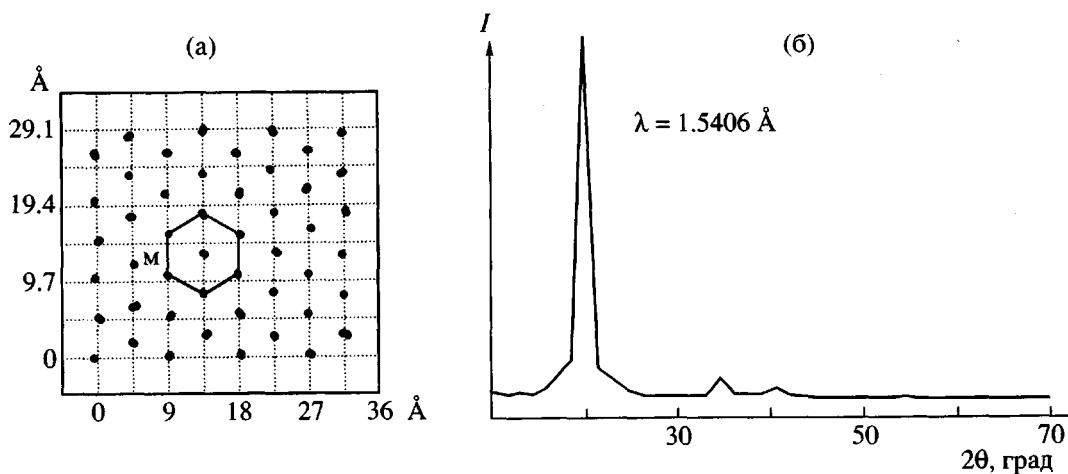


Рис. 8. Усредненная по времени и пространству проекция отрелаксированного кристалла C_{50} на плоскость ab при 400 К (а) и рентгенограмма, рассчитанная для этого кристалла (б).

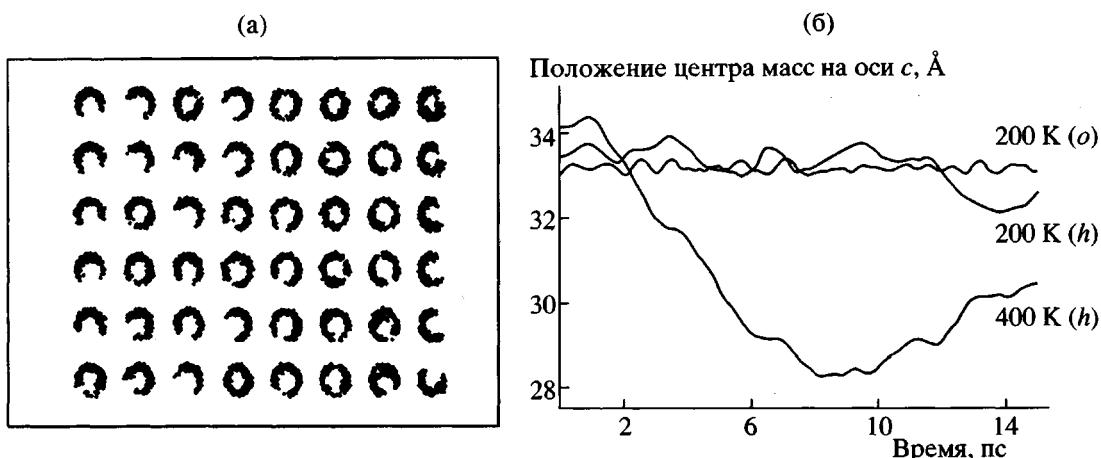


Рис. 9. а – Вращение атомов С цепи М (показанной на рис. 8а) n -парафина C_{50} в гексагональной фазе за 15 пс ($T = 400$ К). Показано вращение для каждого из 48 атомов (кроме концевых) цепи М; б – смещение центра масс одной из цепочек (вдоль оси c) во времени при различной температуре. h , o – гексагональная и ортотромбическая фазы соответственно.

нальной фазы в процессах кристаллизации ПЭ обсуждали в работах [29, 30].

На рис. 8а показана проекция структуры C_{50} на плоскость ab при 400 К. Переход исходно ромбической структуры в гексагональную виден вполне отчетливо. Рассчитанная рентгенограмма (рис. 8б) прямо указывает на гексагональную упаковку. Средняя плотность “внутренней” части кристалла этой фазы $\rho = 816 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Гексагональная фаза действительно оказывается высокоподвижной. Цепи в ней испытывают быстрое вращение вокруг своей оси и, кроме того, центры тяжести цепей смещаются (вдоль оси c) на 6 \AA за 8 пс. На рис. 9 показаны вращательная и

трансляционная подвижность цепей в гексагональной фазе.

Возникает вопрос, почему гексагональная фаза появляется в численных экспериментах в столь длинноцепочечном парафине, как $C_{50}\text{H}_{102}$? Реальный эксперимент свидетельствует о том, что такая фаза при нормальных давлениях не может возникать в n -парафинах длиннее, чем $(\text{CH}_2)_{43}$. Однако существенную роль в стабильности гексагональной фазы может играть размер ее кристалла, как это было проанализировано в работах [29, 30]. При определенных условиях фаза, метастабильная при бесконечном размере кристалла, может стать наиболее стабильной при малых раз-

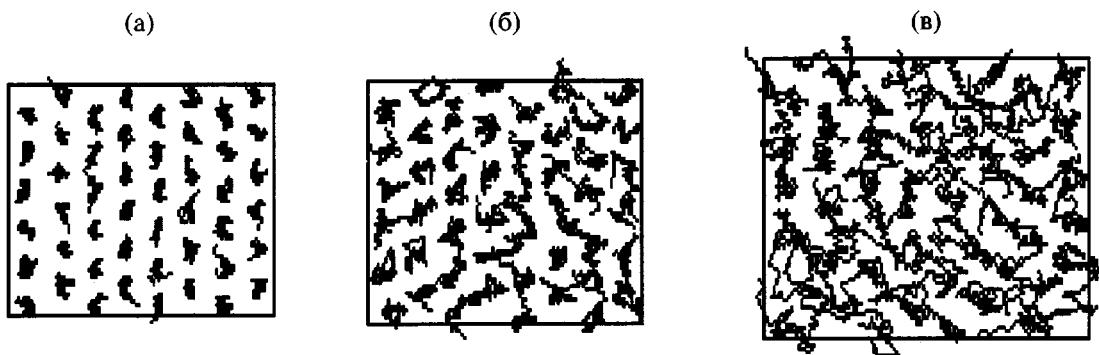


Рис. 10. Проекции скелетных атомов углерода сополимеров этилен–пропилен на плоскость, перпендикулярную осям цепей ($T = 200$ К). Содержание звеньев пропилена 10 (а), 40 (б) и 80% (в).

мерах кристалла. Другими словами, чем меньше размер кристаллита, тем относительно стабильнее (по сравнению с ромбическим кристаллом) может становиться гексагональная фаза. По-видимому, появлению гексагональной фазы в наших численных экспериментах способствует именно это обстоятельство.

Образование гексагональной фазы для C_{50} в наших компьютерных экспериментах показывает, что выбранные потенциалы взаимодействия достаточно хорошие, и молекулярно-динамическое моделирование способно передавать тонкие детали структуры цепных систем.

Статистические сополимеры этилен–пропилен

Получив “идеальный” компьютерный кристалл $n\text{-}C_{50}$, мы смогли приступить к компьютерному “синтезу” сополимеров этилен–пропилен разного состава. Процедура “синтеза” была следующей. Атомы водорода случайно замещали на метильные группы, но так, чтобы два дефекта не принадлежали одному скелетному атому углерода; также были запрещены комбинации, при которых группы CH_3 располагались бы в трех соседних атомах С цепи. Применение такой схемы позволило “получать” статистические сополимеры этилен–пропилен с содержанием пропиленовых звеньев до 80% (40 групп CH_3 на 100 атомов С цепи).

На рис. 10 показаны проекции расчетной ячейки ($T = 200$ К) на плоскости исходного кристалла при содержании пропиленовых звеньев 10, 40 и 80%. Отчетливо видно, что исходный совершенный кристалл (рис. 1) аморфизуется при возрастании концентрации пропилена в цепи, и при высоких

значениях концентрации пропилена система становится полностью аморфной. Об этом же свидетельствуют межмолекулярные функции распределения 3D(ММ)ФРР (рис. 11). Видно, что при концентрации пропилена более 10% вид ФРР соответствует структуре с отсутствием дальнего порядка.

На рис. 12 приведены изотермические ($T = 200$ К) изменения средней плотности с ростом концентрации пропилена в системе. Видно, что расчетные плотности хорошо совпадают с реальным экспериментом [25, 31]. (В работе [31] экспериментальные плотности (рис. 12) при самых малых концентрациях пропилена, очевидно, занижены.)

Накопление пропиленовых звеньев в системе приводит к некоторым интересным эффектам. Так, расширение (изотермическое) системы из-за возрастания химической дефектности и нарушение дальнего порядка происходит анизотропно: система теряет регулярность в направлении b исходного кристалла раньше, чем в направлении a (рис. 13). При концентрации пропиленовых звеньев 40% регулярность вдоль оси a сохраняется полностью, в то время как в направлении b исчезает. Сравнивая 3D(ММ)ФРР на рис. 2 и 11, можно заключить, что введение около 10–12% дефектов CH_3 в систему приводит к нарушениям в структуре кристалла, близким к таковым при нагревании исходного бездефектного кристалла C_{50} до 400 К. “Механизмы” процесса аморфизации совершенного кристалла C_{50} при нагревании и по мере “сополимеризации”, т.е. обогащения цепей пропиленовыми звеньями (изотермическая аморфизация), заметно отличаются. Так, обогащение цепей сополимеров гош-конформациями начина-

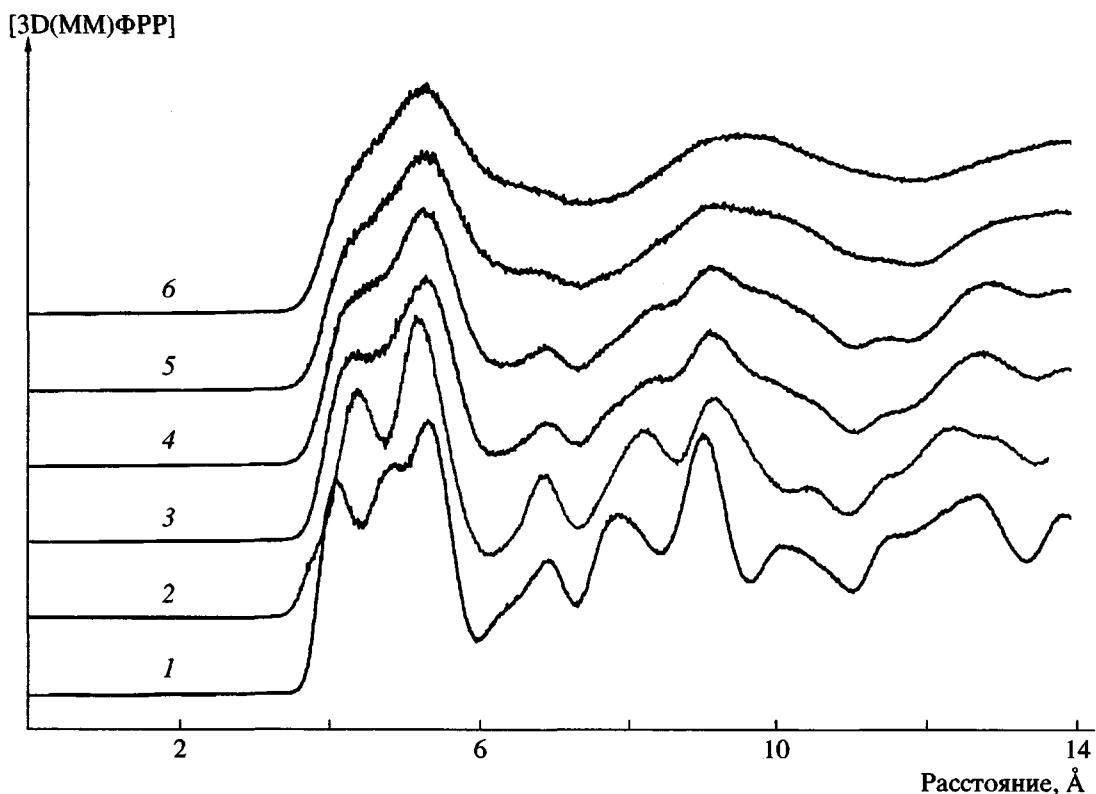


Рис. 11. Рассчитанная трехмерная межмолекулярная функция радиального распределения [3D(MM)ФРР] ($T = 200$ K) для атомов углерода сополимеров этилен–пропилен при содержании звеньев пропилена 0 (1), 3 (2), 7 (3), 10 (4), 15 (5) и 20% (6).

ется уже при малых концентрациях групп CH_3 и растет практически линейно с концентрацией последних (рис. 14). Концентрация *гош*-конформеров в сополимере становится уже большой (2.5%)

при содержании пропиленовых звеньев 15%. Введение 15% пропиленовых звеньев при 200 K приводит примерно к такому же содержанию *гош*-конформеров, как нагревание совершенного кристалла C_{50} до 350 K (рис. 6).

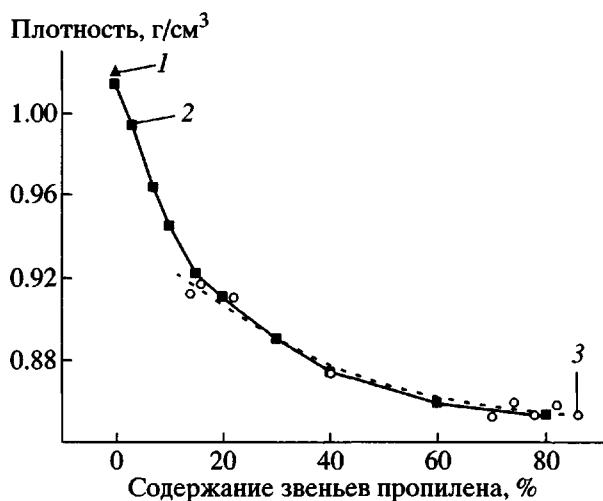


Рис. 12. Средняя плотность блока сополимеров этилен–пропилен ($T = 200$ K) при различном содержании пропиленовых звеньев: 1 – эксперимент [24], 2 – моделирование, 3 – эксперимент [30].

В литературе существует представление, что вблизи каждой из групп CH_3 , присоединенной к полимерной цепи ПЭ (короткие разветвления), обязательно возникает *гош*-конформация в цепи [19]. Мы проверили это предположение, проследив за конформациями цепей около каждой группы CH_3 для сополимеров всех исследованных нами составов. Результат оказался следующим: в среднем отношение *гош*-конформаций к числу введенных групп CH_3 равно 1 : 3. Иными словами, далеко не каждое разветвление CH_3 приводит к появлению *гош*-конформеров в цепях CH_2 .

Изотермическая аморфизация кристалла C_{50} при введении в него групп CH_3 вызывает изменение подвижности цепей. На рис. 15 показан характер взаимного смещения цепей вдоль оси c при нагревании и введении групп CH_3 (200 K). Второй пик функции распределения соответствует среднему расстоянию (1/2 периода решетки,

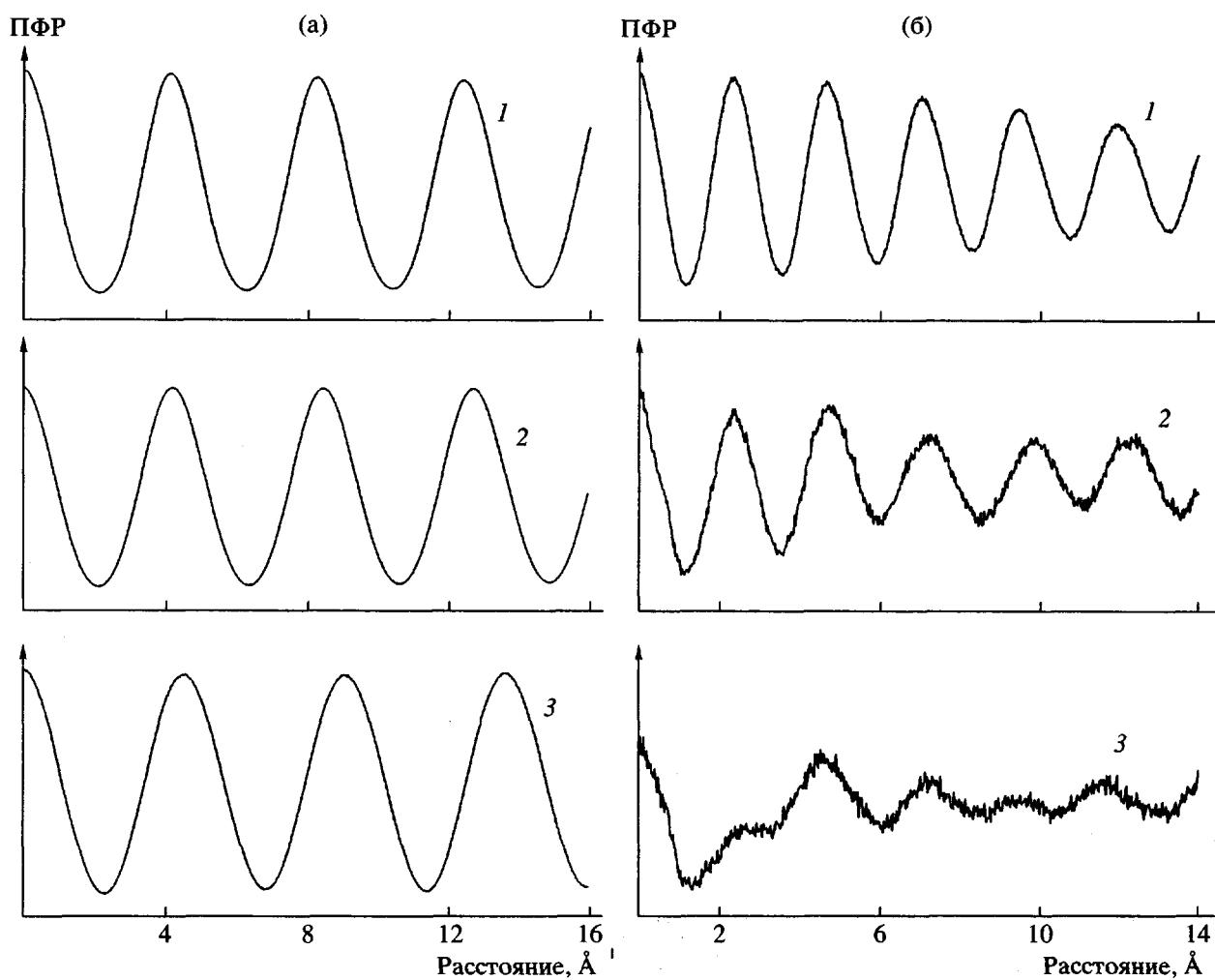


Рис. 13. Парная функция распределения (ПФР) атомов углерода для сополимеров этилен–пропилен ($T = 200$ К) при содержании звеньев пропилена 10 (1), 15 (2) и 40% (3) вдоль оси a (а) и оси b кристалла (б).

1.27 Å) между соответствующими атомами углерода соседних цепей. При нагревании бездефектного кристалла до 350 К всякая корреляция между положениями цепей вдоль оси c пропадает (пик 1.27 Å размывается полностью). То же происходит при 200 К в случае концентрации пропиленовых звеньев в системе $\approx 15\%$. Однако подвижность цепей в последнем случае не возрастает. Цепи сополимера остаются при 200 К практически в неизменных по ориентациям (вращение вокруг оси цепи) положениях в течение всего времени счета (36 пс). То же самое справедливо для поступательной подвижности цепей (смещение вдоль оси c) после полной химической аморфизации системы. Это значит, что аморфные сополимеры этилен–пропилен, при содержании пропилена от 15 до 80%, при 200 К находятся в стеклообразном состоянии.



Рис. 14. Изменение конформационного набора при 200 К в цепях кристалла C_{50} при различном содержании пропиленовых звеньев.

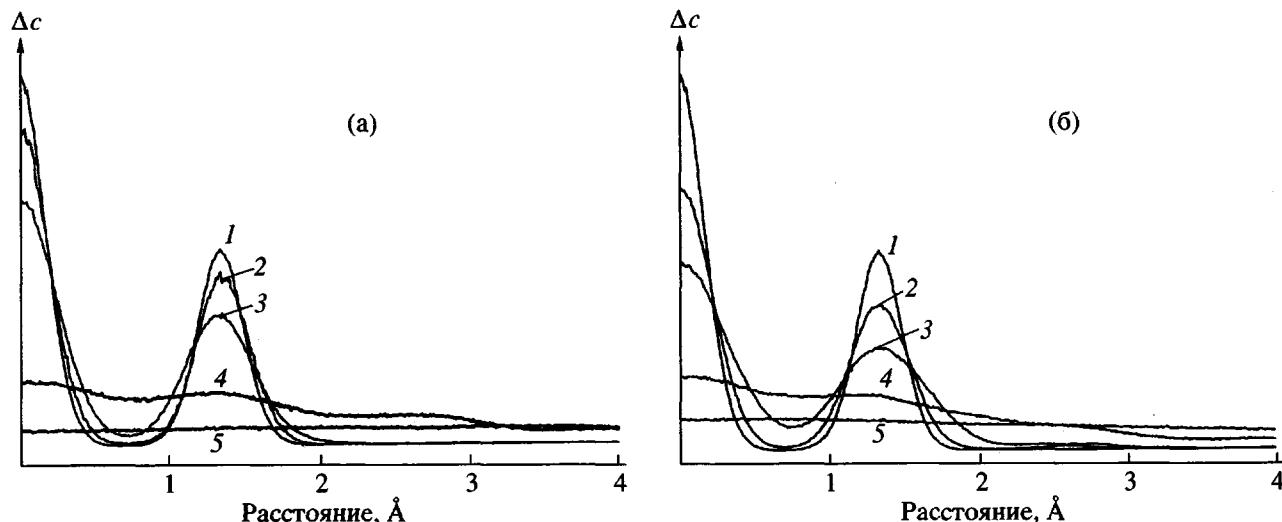


Рис. 15. Взаимное смещение Δc цепей C_{50} вдоль оси цепи при нагревании (а) и при введении групп CH_3 (200 К) (б). а: $T = 200$ (1), 250 (2), 300 (3), 350 (4) и 400 К (5); б: содержание звеньев пропилена 0 (1), 3 (2), 7 (3), 15 (4) и 80% (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные молекулярно-динамические исследования показали, что анализ структуры статистических сополимеров этилена и пропилена возможен в рамках выбранного модельного подхода. Проводимые нами сейчас расчеты свидетельствуют о возможности анализа локальной структуры твердого тела, построенного из нерегулярных цепных молекул, т.е. характера упаковки химических дефектов в кристалле и в твердом аморфном теле. Кроме того, предложенный подход дает возможность анализировать локальную динамику нерегулярных цепей. В дальнейшем мы планируем исследовать также структуру и цепную динамику сополимеров этилена с *n*-бутеном, *n*-гексеном и *n*-октеном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminsky W., Arndt M. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 127. P. 143.
2. Krenstel B.A., Kissin Y.V., Stotskaya L.L. Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins. Munich; Vienna; New York: Carl Hanser Verlag, 1997.
3. Polypropylene. Past, Present and Future: The Challenge Continues. Ferrara, Italy, 1998.
4. Mathot V.B.F., Scherrenberg R.L., Pijpers T.F.J., Engelen Y.M.T. // New Trends in Polyolefin Science and Technology. 1996. P. 71.
5. Kitamaru R. // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 137. P. 42.
6. De Ballesteros O.D., Auriemma F., Guerra G., Corradi ni P. // Macromolecules. 1996. V. 29. P. 7141.
7. Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers / Ed. by Mathot V.B.F. Munich: Hanser Publ., 1998. P. 231.
8. Computer Simulation of Polymers / Ed. by Roe R.J. New York: Prentice Hall, 1991.
9. Interdisciplinary Workshop on Molecular Modeling of Polymers / Ed. by Rutledge G.C., Theodorou D.N. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
10. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science / Ed. by Binder K. New York: Oxford Univ. Press, 1995.
11. Porter D. Group Interaction Modelling of Polymer Properties. New York: Marcel Dekker, 1995.
12. J. Mat. Chem (Special Issue on Computer Modelling Studies of Condensed Matter). 1994. V. 4. № 6.
13. Adv. Polym. Sci. (Atomistic Modelling of Physical Properties) / Ed. by Suter U.W. 1994. V. 116.
14. Computational Modeling of Polymers / Ed. by Bicerano J. Basel: Marcel Dekker, 1992.
15. Балабаев Н.К., Булатов В.В., Грицков А.Г., Луневская Л.В., Мазо М.А., Олейник Э.Ф. // Математические методы в исследовании полимеров. Пущино: Ин-т мат. проблем биологии, 1982. С. 71.
16. Dodd L.R., Theodorou D.N. // Adv. Polym. Sci. (Atomistic Modelling of Physical Properties). 1994. V. 116. P. 249.
17. Sumpter B.G., Noid D.W., Liang G.L., Wunderlich B. // Adv. Polym. Sci. (Atomistic Modelling of Physical Properties). 1994. V. 116. P. 27.
18. Noid D.W., Sumpter B.G., Wunderlich B. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 2. P. 664.

19. *Balta Calleja F.J.* // Morphology of Polymers. Berlin; New York: Walter de Gruyter and Co, 1986.
20. *Salazar J.M., Balta Calleja F.J.* // *Polym. Bull.* 1980. № 2. P. 163.
21. Балабаев Н.К. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Товбина Ю.К. М.: Наука, 1996. С. 258.
22. Балабаев Н.К., Грициов А.Г., Шноль Е.Е. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. С. 1096.
23. *Weiner S.J., Kollman P.A., Case D.A., Singh U.C., Ghio C., Algona G., Profeta Jr.S., Weiner P.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. V. 106. № 3. P. 765.
24. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., Gusteren W.F., Di-Nola A., Haak J.R.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 8. P. 3684.
25. *Balta-Calleja F.J., Vonk C.G.* X-Ray Scattering of Synthetic Polymers. Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo: Elsevier, 1989.
26. Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989.
27. *Broadhurst M.G.* // *J. Res. of Nat. Bur. Stand. A.* 1962. V. 66. № 3. P. 241.
28. *Ryckaert J.-P., Klein M.L.* // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 85. № 3. P. 1613.
29. *Keller A., Hikosaka M., Rastogi S., Toda A., Barham P.J., Goldberg-Wood G.* // *Phil. Trans. Roy. Soc. London. A.* 1994. № 348. P. 3.
30. *Rastogi S., Hikosaka M., Kawabata H., Keller A.* // *Macromolecules.* 1991. V. 24. № 24. P. 6384.
31. Антипов Е.М., Попова Е.В., Красникова Н.П., Белов Г.П., Буняят-заде А.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1482.

Molecular Dynamics Simulation of the Structure of $C_{50}H_{102}$ *n*-Paraffin and Ethylene–Propylene Random Copolymers

E. F. Oleinik*, I. A. Karmilov**, S. V. Shenogin*, N. K. Balabaev***,
M. A. Mazo*, and S. N. Chvalun****

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Moscow Physicotechnical Institute,
Institutskii per. 9, Dolgoprudnyi, Moscow oblast, 141700 Russia

***Institute of Mathematical Biology Problems, Russian Academy of Sciences,
Pushchino, Moscow oblast, 142292 Russia

****Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—A C_{50} *n*-paraffin crystal was simulated by molecular dynamics method and the crystal structure variation was studied in the temperature range from 200 to 450 K. Subject to periodic boundary conditions at 200 K, the sample consisting of 48 $C_{50}H_{102}$ chains represented a virtually ideal orthorhombic crystal with the unit cell parameters $a = 7.416 \text{ \AA}$, $b = 4.723 \text{ \AA}$, $c = 2.625 \text{ \AA}$. At $T = 450$ K, the crystal transforms into melt. Prior to melting (at $T \sim 400$ K), the orthorhombic crystal exhibits the formation of a hexagonal mesophase characterized by a high molecular mobility. Thermal expansion of the crystal, variation of the polymer density, and evolution of the chain conformation composition were followed in the course of heating. The results of model calculations are in good agreement with experimental data available in the literature. Statistical ethylene–propylene copolymers were modeled by randomly substituting CH_3 groups for hydrogen atoms in the orthorhombic C_{50} *n*-paraffin crystal. The CH_3 group concentration varied from zero up to a level corresponding to 40% of the total carbon content in the system. The development of distortions in the C_{50} crystal in the course of the CH_3 substitution for hydrogen was traced. When the content of propylene units exceeds 15%, the entire system exhibits amorphization at 200 K caused by breakage of the long-range order as a result of incorporation of the CH_3 groups acting as structural defects. The amorphization process is anisotropic, being first developed in the b axis and then in the a axis of the C_{50} crystal. Variation of the conformational composition of chains in the course of the introduction of CH_3 groups are analyzed.