

08

Определение второго вириального коэффициента для полипропилена в органических растворителях методами компьютерного моделирования

© В.И. Егоров, О.Г. Максимова

ФГБОУ высшего образования „Череповецкий государственный университет“, Череповец, Россия

E-mail: rvladegorov@rambler.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Представлены два новых метода расчета второго вириального коэффициента для разбавленных растворов полимера. Первый метод использует результаты молекулярно-динамического моделирования, а второй — гибридный подход, сочетающий Монте-Карло-моделирование и численное решение интегрального уравнения Орнштейна-Цернике. Показано, что оба метода дают правильную сравнительную характеристику вторых вириальных коэффициентов для растворов полипропилена с органическими растворителями. При этом метод на основе молекулярной динамики имеет преимущество в точности, а метод на основе гибридного подхода — в производительности.

Ключевые слова: полимерные растворы, метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, уравнение Орнштейна-Цернике.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59589.6606PA

1. Введение

Основная проблема теорий, претендующих на описание равновесных и динамических свойств сложных систем, таких, как „полимер+растворитель“, полимерные композиты и др., заключается в необходимости корректного учета на разных масштабах эффектов объемных взаимодействий звеньев полимерных цепей с молекулами растворителя или включениями. Центральную роль в изучении полимерных растворов занимает теория Флори-Хаггинса, в рамках которой величина объемного взаимодействия характеризуется значением второго вириального коэффициента. Наиболее часто используемым методом для расчета второго вириального коэффициента в полимерных растворах является полуфеноменологическая модель UNIFAC (UNIQUE Functional-group Activity Coefficient) [1,2]. Хотя этот метод успешно используется при предсказании фазового равновесия сложных систем, он не всегда дает точные результаты и требует экспериментальной верификации. Кроме того, расширение рамок использования метода UNIFAC для описания новых материалов требует проведения высокоточных экспериментов с целью определения феноменологических коэффициентов.

Расчет второго вириального коэффициента имеет практическое применение для определения механической устойчивости полимерных сепараторов в литий-ионных аккумуляторах [3,4]. Экспериментальные исследования [5] показали, что в зависимости от используемого растворителя полимерный сепаратор может значительно набухать, теряя свои механические свойства.

В связи с ростом интереса к использованию новых материалов для изготовления сепараторов возникает необходимость разработки метода подбора идеального растворителя.

Для оценки значения второго вириального коэффициента могут быть использованы методы компьютерного моделирования. Несмотря на то, что существуют множество работ по вычислению второго вириального коэффициента методом молекулярной динамики (МД, MD) для гомогенных систем, применение данного метода для растворов ограничивается системами „газ-жидкость“ [6,7]. Перспективным подходом также является использование гибридной схемы MC/RISM (Monte Carlo/Reference interaction site model) [8]. В этом подходе выполняется моделирование одиночной цепи методом Монте-Карло, а растворитель при этом описывается „упрощенным“ образом, используя интегральное уравнение Орнштейна-Цернике (уравнение теории RISM). Влияние растворителя на полимерную цепь описывается добавочным потенциалом $\Delta\psi$, который определяется самосогласованным выполнением Монте-Карло моделирования и численного решения интегрального уравнения. Хотя эта схема имеет высокую вычислительную эффективность, до сих пор она использовалась только в рамках достаточно простых и грубых моделей полимера и растворителя.

В настоящей работе предложены два новых метода для оценки объемных взаимодействий, основанные на подходах МД и MC/RISM. Методы были апробированы на растворах полипропилена с различными органическими растворителями (ацетон, ацетонитрил, циклопентан, этилацетат и бензол). Ранее в работе [9] нами были

исследованы релаксационные свойства полипропилена в данных растворах.

2. Модели и методы

Для описания растворителей и полимерных молекул использовались силовые поля OPLS-ua и TraPPE-ua, в которых СН-группы рассматриваются как единые силовые центры. Данные силовые поля с одной стороны обеспечивают хорошую точность описания экспериментальных свойств веществ, таких как плотность и теплота парообразования, и с другой стороны, являются гораздо более производительными, чем полноатомные модели. Предполагалось, что положение атомов внутри молекулы растворителя жестко фиксировано. Энергия межмолекулярного взаимодействия между силовыми центрами растворителей состояла из кулоновской энергии и потенциала Леннард-Джонса (ЛД). Параметры потенциалов были взяты из работ [10–14]. Параметры взаимодействия ЛД для силовых центров разного типа рассчитывались по правилам объединения Лоренца–Бертло.

Для описания молекул полипропилена была использована модель TraPPE-ua [15]. Гамильтониан данной модели состоит из потенциала ЛД, энергий ковалентных связей, валентных и торсионных углов, а также потенциала „неправильных“ торсионных углов, обеспечивающего выстраивание боковых СН₃-групп вдоль одной стороны полимерной цепи. Первый из разработанных нами методов заключается в использовании расчетов МД и оценке параметра объемного взаимодействия по следующей формуле:

$$B_{\text{МД}} = -2\pi \int_0^{\infty} g_{\text{pp}}(r) \langle f_{\text{М}}(r) \rangle r^2 dr,$$

$$f_{\text{М}}(r) = \exp \left[-\frac{U_{\text{pp}}(r)}{k_{\text{B}}T} \right] - 1, \quad (1)$$

где $g_{\text{pp}}(r)$ — радиальная функция распределения „мономер-мономер“, $U_{\text{pp}}(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия мономеров, $f_{\text{М}}(r)$ — функция Майера.

Так как в данной модели потенциальная энергия взаимодействия задается не для мономеров, а для составляющих их СН-групп, то первым шагом необходимо рассчитать усредненную функцию Майера $\langle f_{\text{М}}(r) \rangle$. Для этого проводилось предварительное МД моделирование одиночной цепи в вакууме. Это моделирование выполнялось в пакете LAMMPS в каноническом ансамбле (NVT) при $T = 298.15$ К, шаг по времени составлял 0.25 fs, общее число шагов, в течение которых рассчитывались функции радиального распределения, равно $1.6 \cdot 10^6$, цепь полипропилена состояла из 50 мономеров. Каждые 1000 шагов записывалась величина парной потенциальной энергии взаимодействия всех силовых центров молекулы полипропилена, а также расстояние между

ними. Среднее значение функции $f_{\text{М}}(r)$ рассчитывалось методом гистограмм. В качестве расстояния между мономерами было взято расстояние между группами СН₂ полимерной цепи.

Для расчета функции $g_{\text{pp}}(r)$ было выполнено МД моделирование одиночной цепи в растворе. Общее число молекул растворителя составляло не менее 5000. Размер коробки и число молекул растворителя подбирались таким образом, чтобы концентрация молекул растворителя соответствовала табличному значению при стандартном давлении. Шаг по времени составлял 0.25 fs, общее число шагов, в течение которых рассчитывались функции радиального распределения, равно $4 \cdot 10^5$. Парные потенциалы „обрезались“ на расстоянии 20 Å, дальнедействующее кулоновское взаимодействие учитывалось через суммирование по методу Эвальда. Для расчета функций радиального распределения использовались стандартные средства LAMMPS.

Второй предлагаемый нами метод основывается на гибридной схеме MC/RISM, подробно описанной в работе [8]. Для расчета второго вириального коэффициента используется следующее выражение:

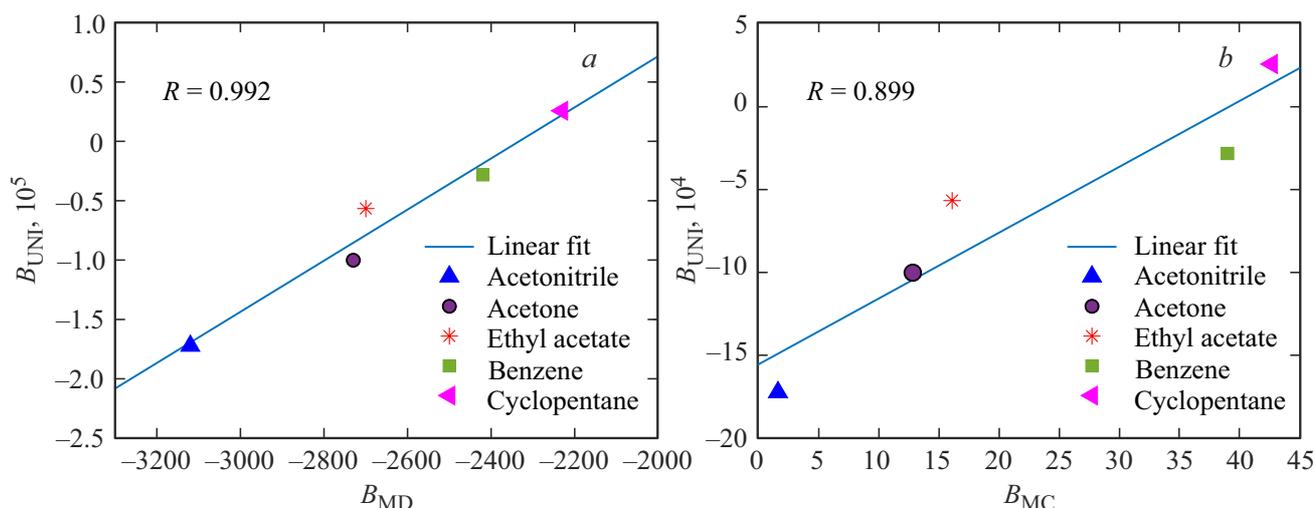
$$B_{\text{MC}} = 2\pi \int \left[1 - \exp \left\{ -\frac{U_{\text{pp}}(r) + \Delta\psi(r)}{k_{\text{B}}T} \right\} \right] r^2 dr, \quad (2)$$

где $\Delta\psi(r)$ — добавка к потенциалу, получаемая в результате MC/RISM-расчетов и описывающая влияние растворителя на полимер. Монте-Карло-моделирование одиночной цепи было реализовано в пакете MATLAB. На каждом шаге Монте-Карло выбирался случайный узел цепи и производился его сдвиг в пространстве в пределах сферы радиуса 0.05 Å. Затем новая конфигурация принималась с вероятностью, соответствующей стандартному критерию Метрополиса. Гистограмма распределения межузловых расстояний цепи формировалась каждую 1000 шагов Монте-Карло. Данные вычисления повторялись 500 раз, а затем усреднением данных гистограмм рассчитывалась итоговая функция внутримолекулярного распределения.

Самосогласованное решение уравнений RISM проводилось согласно алгоритму, описанному в работе [8]. Однако при определении корреляционных функций бинарной системы сходимость данной процедуры нарушается из-за большего числа искомых функций (всего $3 \cdot N_s$ функций, где N_s — число силовых центров в молекуле растворителя). Поэтому для обеспечения сходимости процедуры численного решения параметру смешивания τ задавалось малое значение 0.001 и расчеты прерывались, когда средняя относительная разница между текущим и предыдущим приближениями функции начинала увеличиваться.

3. Обсуждение результатов

Для проверки правильности разработанных методов было проведено сравнение рассчитанных по форму-



Корреляция значений второго вириального коэффициента, полученных методами UNIFAC-FV (B_{UNI}) и а) молекулярной динамики (B_{MD}), б) MC/RISM (B_{MC}). На рисунках указано значение коэффициента линейной корреляции R .

лам (1) и (2) параметров объемных взаимодействий B_{MD} и B_{MC} с результатами расчетов второго вириального коэффициента по модели UNIFAC-FV — B_{UNI} . Модель UNIFAC-FV является адекватным проверочным методом, т.к. для рассматриваемых соединений феноменологические коэффициенты хорошо подобраны и верифицированы.

Полученные значения B_{MD} и B_{MC} значительно отличаются от результатов метода UNIFAC-FV. Причина таких расхождений заключается в следующем: используемая нами модель полимерной цепи содержит „непарные“ слагаемые потенциальной энергии, а именно энергию валентных и торсионных углов, которые невозможно учесть в рамках формул (1) и (2). Тем не менее можно предположить, что вклад данных взаимодействий слабо зависит от растворителя. Тогда, если это предположение верно, то между значениями вириальных коэффициентов, полученных методами UNIFAC-FV и МД, должна быть корреляция. Действительно, если построить зависимости B_{UNI} от B_{MD} и B_{MC} (рисунок) для различных растворителей, то полученные точки хорошо укладываются на линейную зависимость. При этом все три метода дают правильную сравнительную характеристику величины объемного взаимодействия в растворе. Иными словами, если расположить растворители в порядке возрастания полученных вириальных коэффициентов, то оба метода дают одинаковый ряд: ацетонитрил, ацетон, этилацетат, бензол и циклопентан. Линейная аппроксимация в методе MC/RISM имеет худшее согласие (коэффициент линейной корреляции $R = 0.899$), чем в методе МД ($R = 0.992$). Тем не менее, несмотря на меньшую точность по сравнению с методом МД, метод MC/RISM обладает большей скоростью вычислений, так как в нем для описания растворителей используется упрощенный „язык“ интегральных уравнений.

4. Заключение

По сравнению с методом UNIFAC-FV, оба разработанных метода правильно дают сравнительную характеристику вторых вириальных коэффициентов для растворов полипропилена с органическими растворителями. Показано, что имеется линейная корреляция между результатами разработанных методов и метода UNIFAC-FV, и тем самым возможно оценить вириальный коэффициент раствора полимера, зная вириальный коэффициент для двух других растворов данного полимера.

4.1. Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. **20**, 2, 331 (1981). <https://doi.org/10.1021/i200013a024>
- [2] Y. Dong, Y. Guo, R. Zhu, J. Zhang, Z. Lei. Ind. Eng. Chem. Res. **59**, 21, 10172 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00113>
- [3] A.V. Maksimov, M. Molina, O.G. Maksimova, G.Y. Gor. ACS Appl. Polymer Mater. **5**, 3, 2026 (2023). <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c02074>
- [4] G. Gor, A.V. Maksimov, O. Maksimova, M. Molina. Electrochem. Soc. Meet. Abstr. **244**, 3, 461 (2023). <https://doi.org/10.1149/MA2023-023461mtgabs>
- [5] G.Y. Gor, J. Cannarella, C.Z. Leng, A. Vishnyakov, C.B. Arnold. J. Power Sources **294**, 167 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.028>
- [6] K. Koga. J. Phys. Chem. B **117**, 41, 12619 (2013). <https://doi.org/10.1021/jp4085298>
- [7] A.A. Chialvo, O.D. Crisalle. J. Chem. Phys. **150**, 12, 124503 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5047525>

- [8] P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov. *Molecular Phys.* **93**, 4, 555 (1998). <https://doi.org/10.1080/002689798168899>
- [9] В.И. Егоров, О.Г. Максимова. *Изв. РАН, сер. физ.* **87**, 9, 1316 (2023). [V.I. Egorov, O.G. Maksimova. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys.* **87**, 9, 1349 (2023). <https://doi.org/10.3103/S1062873823703288>]
- [10] A. Bródka, T.W. Zerda. *J. Chem. Phys.* **104**, 16, 6313 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.471271>
- [11] Y.M. Muñoz-Muñoz, G. Guevara-Carrion, M. Llano-Restrepo, J. Vrabec. *Fluid Phase Equilibria* **404**, 150 (2015).
- [12] R.D. Mountain. *J. Phys. Chem. C* **117**, 8, 3923 (2013). <https://doi.org/10.1021/jp3083562>
- [13] S. Eckelsbach, T. Janzen, A. Köster, S. Miroshnichenko, Y.M. Muñoz-Muñoz, J. Vrabec. In: *High Performance Computing in Science and Engineering '14* / Eds W. Nagel, D. Kröner, M. Resch. P. 645. Springer International Publishing (2015). https://doi.org/10.1007/978-3-319-10810-0_42
- [14] E.E. Fileti, S. Canuto. *J. Computat. Methods. Sci. Eng.* **4**, 4, 559 (2004). <https://doi.org/10.3233/JCM-2004-4403>
- [15] M. Martin, J.I. Siepmann. *J. Phys. Chem. B* **103**, 21, 4508 (1999). <https://doi.org/10.1021/jp984742e>

Редактор Е.В. Толстякова