

УДК 544:519.876.5

## СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ СУБМИКРОННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЕГО МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2014 г. А. В. Шабанов\*, О. В. Шабанова\*\*, М. А. Коршунов\*

\*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

660036 Красноярск, Академгородок, 50/38

\*\*Специальное конструкторско-технологическое бюро “Наука” КНЦ СО РАН

660049, Красноярск, проспект Мира, 53

Поступила в редакцию 03.04.2013 г.

Методом молекулярной динамики определены конформационные состояния цепочек полиметилметакрилата в среде, состоящей из воды и мономера (метилметакрилата). Показано, что фиксируемые в эксперименте сферические частицы, появляющиеся в процессе полимеризации, представляют собой капельный агрегат нескольких цепочек, концентрации воды и мономера в котором отличаются от таковых для дисперсионной среды. Показано, что оптимальной для формирования капельных агрегатов сферической формы является концентрация метилметакрилата в исходной реакционной смеси на уровне 20%. Экспериментально установлено, что сферические частицы полиметилметакрилата с узким распределением по размерам образуются при концентрации метилметакрилата  $\approx 23\%$ .

DOI: 10.7868/S0023291214010145

### ВВЕДЕНИЕ

Из субмикронных частиц при некоторых условиях можно сформировать упорядоченные структуры с периодом, сравнимым с длиной световой волны. Такие структуры в научных публикациях принято называть сверхрешетками или фотонными кристаллами. Первое определение указывает на большой период ячейки по сравнению с обычными кристаллами, второе определение обусловлено их уникальными оптическими свойствами [1, 2].

Поведение фотонов в таких средах аналогично поведению электронов в кристаллических диэлектриках и полупроводниках. По этой причине спектр электромагнитных волн в них, так же как спектр электронных состояний в полупроводниках, имеет зонный характер, благодаря этому появляется возможность управления временем жизни в возбужденном состоянии атомов или молекул и локализации электромагнитных волн на дефектах решетки. Эта уникальная комбинация локализации света и управления радиационной динамикой открывает широкие перспективы практического применения фотонных кристаллов — от сверхчувствительных сенсоров до оптоэлектронных систем.

Для практического применения фотонных кристаллов необходимы воспроизводимые технологии создания их совершенных структур. На

практике формирование трехмерных периодических материалов возможно за счет укладки полимерных сферических частиц (одинакового размера) в регулярные матрицы в процессе осаждения из дисперсий. Поэтому важной экспериментальной задачей является получение частиц с очень узким распределением по размерам; это является главным условием образования бездефектных периодических структур [3, 4].

Условия образования сферических частиц из эмульгированного в воде метилметакрилата (ММА) описаны в [5, 6]. Процесс цепной радикальной полимеризации ММА можно условно разделить на три этапа: распад инициатора полимеризации с образованием радикалов — активных центров полимеризации, реакция мономера с радикалом инициатора и рост молекулы, обрыв цепи полимера. Полимеризация ММА исследована достаточно подробно, тогда как механизм образования сферических частиц из цепочек полимера изучен недостаточно. Для исследования этого процесса наиболее подходящим является метод молекулярной динамики. Этот метод успешно использовался для моделирования растворов и при изучении мембран, содержащих полиметилметакрилат (ПММА) [7].

МЕТОД РАСЧЕТА

Метод молекулярной динамики позволяет изучить поведение отдельной цепочки полимера или группы молекул полимеров как в среде, так и в вакууме. Этот метод подробно описан в ряде работ [8–13]. Он успешно использовался для расчета свойств различных молекулярных соединений. Основным этапом в этом методе является расчет сил, которые находятся из вида потенциала. Потенциал взаимодействия обычно представляется суммой нескольких слагаемых [14]:

$$U = U_s + U_b + U_t + U_{vdw} + U_e,$$

где  $U_s$  – потенциальная энергия валентных связей,  $U_b$  – валентных углов,  $U_t$  – торсионных углов,  $U_{vdw}$  – взаимодействий Ван-дер-Ваальса и  $U_e$  – кулоновских сил.

Исследование ПММА методом молекулярной динамики проводилось в ряде работ [7, 15–17]. Значения параметров потенциалов  $U_s$ ,  $U_b$ ,  $U_t$  и  $U_e$  для ММА приведены в работе [15]. Эти параметры были использованы нами при расчетах.

Описание межмолекулярного взаимодействия было осуществлено через атом-атомные потенциалы [18]. Этот подход позволяет рассчитывать взаимодействие молекул, исходя из взаимодействия составляющих их атомов. Потенциал взаимодействия между атомами  $U_{vdw}$  был взят в форме

$$U_{vdw} = \sum_{i,j} \left( \frac{-A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij} \exp(-c_{ij}/r_{ij}) \right).$$

Для потенциала  $U_{vdw}$  использовались коэффициенты, приведенные в [19], как и в предыдущих наших работах [20–24]. В этих работах было показано, что результаты расчетов на основе этого потенциала параметров органических молекулярных кристаллов (постоянных и частот колебаний решетки) и структуры жидких кристаллов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В этих же работах подробно описан используемый нами метод молекулярной динамики. Параметры потенциала взаимодействия, использованные нами для расчета ПММА, приведены в таблице. Перекрестные значения  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$  потенциала находились по формулам

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii} + A_{jj}}, \quad B_{ij} = \sqrt{B_{ii} + B_{jj}}, \quad C_{ij} = (C_{ii} + C_{jj})/2.$$

Координаты атомов и их скорости в процессе взаимодействия находили, используя алгоритм Верле [13, 25]. Шаг по времени составлял 2 фс. Температура системы поддерживалась постоянной через коррекцию скоростей частиц. Для этого был использован термостат Берендсена [26, 27]. Начальные скорости атомов задавались с помощью случайного генератора чисел и имели максвелловское распределение, соответствующее выбранной температуре. Для ускорения расчетов

Значения параметров потенциала взаимодействия

Пара атомов	$A_{ij}$ , Å <sup>6</sup> ккал/моль	$B_{ij}$ , ккал/моль	$C_{ij}$ , Å <sup>-1</sup>	Источник
H–H	27.3	2654	3.74	[31]
C–C	568	83630	3.6	[31]
O–O	12762	96166	4.25	[32]

использовалась программа, составленная на языке FORTRAN с применением технологии CUDA [28].

Рассматриваемая среда состояла из молекул мономера ММА, воды и цепочек ПММА. При расчетах молекулы считались гибкими. Структурные параметры ММА и H<sub>2</sub>O (модель SPC) на первом шаге вычислений были взяты из работ [15] и [29] соответственно. Расчет точек плавления и кипения ММА (225 и 383 К) показал хорошее согласие с экспериментальными данными.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Сначала было рассчитано поведение отдельных цепочек ПММА в вакууме. Выяснено, что цепочки ПММА определенных размеров сворачиваются в компактные частицы, по форме близкие к шару. В литературе такие образования принято называть глобулами [30], размер которых определяется по радиусу инерции.

На рис. 1 показана рассчитанная зависимость времени образования глобул от длины цепочки (степени полимеризации  $n$ ). Расчеты были проведены при температуре 300 К в вакууме. Видно, что с увеличением длины цепочки время образования глобулы возрастает: быстрее всего образуются глобулы, содержащие небольшое число мономеров.

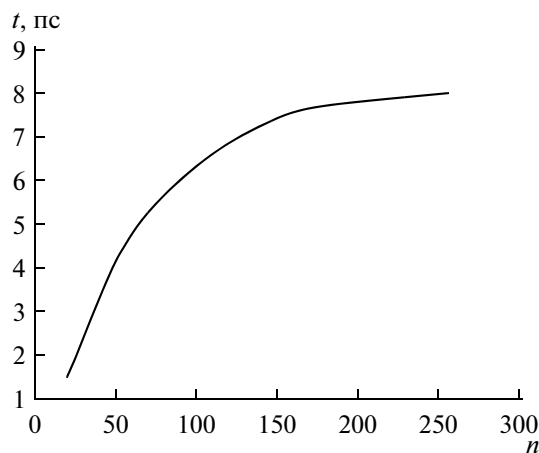
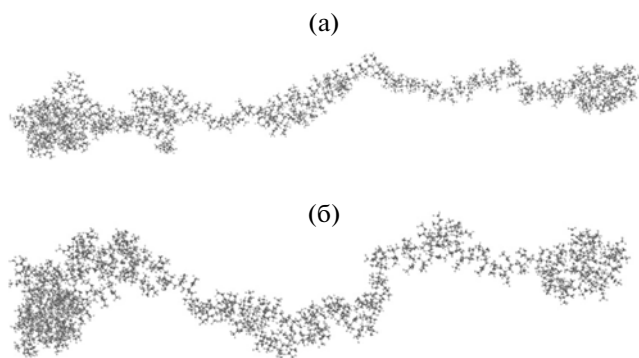


Рис. 1. Зависимость времени образования глобул из отдельных цепочек ПММА от степени полимеризации  $n$ .

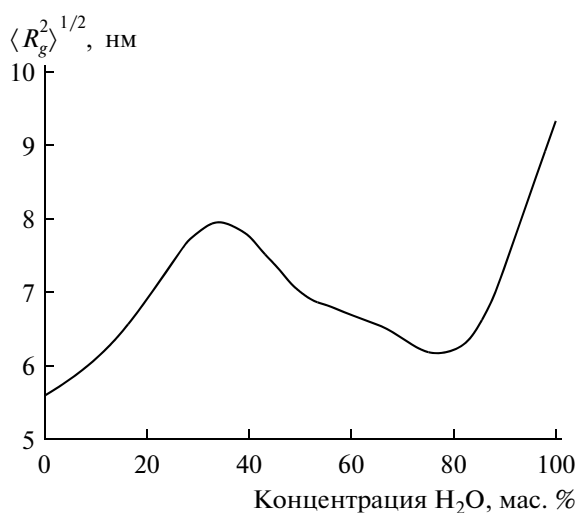


**Рис. 2.** Изменение конформации цепочки ПММА длиной 320 мономеров со временем: (а) – длина траектории 10 пс, (б) – 300 пс.

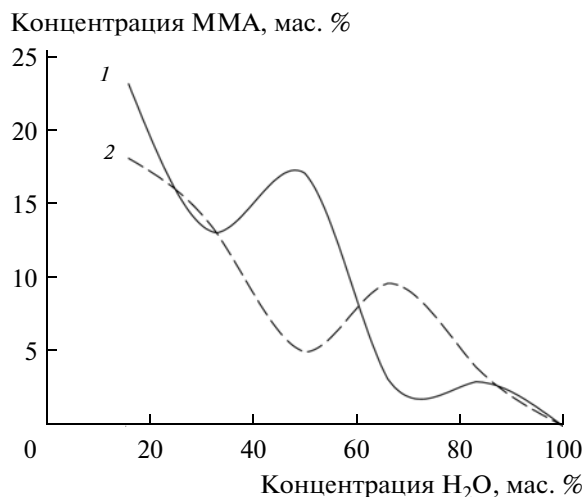
На рис. 2 показано изменение конформации цепочки ПММА, состоящей из 320 мономеров, со временем для длины траектории 10 (а) и 300 пс (б). Как видно, на данном временном интервале цепочка в глобулу не сворачивается. Расчеты показывают, что и цепочки ПММА большей длины не сворачиваются в глобулу.

В реальных условиях сферические образования формируются в среде, состоящей из смеси воды и ММА. ПММА растворим в ММА, и при изменении концентрации мономера изменяется вязкость среды. Это приводит к изменению скоростей роста и обрыва цепей. Поэтому при полимеризации образуются цепочки разной длины. Эти цепочки могут образовывать глобулы. При этом размер глобул может зависеть от концентрации воды и ММА.

На рис. 3 показана расчетная зависимость радиуса инерции глобулы ПММА от концентрации



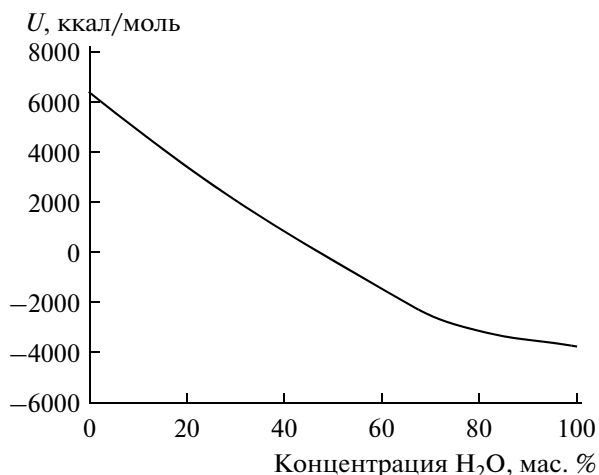
**Рис. 3.** Зависимость радиуса инерции глобулы ПММА от концентрации молекул воды в растворе при температуре 300 К.



**Рис. 4.** Зависимости концентрации ММА внутри глобулы (1) и в дисперсионной среде (2) от общей концентрации воды в смеси.

воды в ММА. При концентрации мономера 100% молекулы ММА взаимодействуют с глобулой и находятся как внутри глобулы, так и в ее оболочке, при этом, как следует из расчетов, происходит уменьшение радиуса инерции глобулы. Молекулы воды имеют размер меньше, чем молекулы ММА, поэтому они легче диффундируют внутрь глобулы, при этом, как следует из расчетов, радиус инерции увеличивается, что связано с изменением межмолекулярных взаимодействий и увеличением расстояний между молекулами мономера. Это наблюдается до концентрации воды  $\approx 30\%$ . При этом размеры глобулы увеличиваются настолько, что внутрь глобулы могут более легко проникать молекулы ММА (рис. 4). Увеличение локальной концентрации молекул ММА внутри глобулы приводит к ее сжатию и уменьшению радиуса инерции, что продолжается до концентрации воды  $\approx 80\%$ . При дальнейшем увеличении концентрации воды и уменьшении концентрации ММА число молекул  $H_2O$  внутри глобулы снова начинает расти, изменяя эффективное взаимодействие между молекулами ММА и ПММА, при этом радиус инерции опять увеличивается.

На рис. 5 представлено изменение энергии системы ПММА–ММА–вода при изменении концентрации воды в смеси. При концентрации воды  $\approx 80\%$  на зависимости наблюдается излом. Его появление, по-видимому, связано с изменением конформации молекулы полимера. При этом увеличивается радиус инерции и концы полимерных цепочек становятся более открытыми, что может привести к увеличению скорости полимеризации, поскольку повышается вероятность подхода мономера к концу цепи.



**Рис. 5.** Изменение энергии системы ПММА–ММА–вода при изменении концентрации воды в смеси.

Расчеты показали, что если цепочки ПММА со степенью полимеризации меньше 200 находятся в смеси воды с ММА, то в системе образуются глобулы из переплетенных цепочек полимера. На рис. 6а показан мгновенный снимок процесса объединения ряда цепочек ПММА в глобулу в среде, состоящей из воды и ММА. Затем из этих глобул вследствие переплетения находящихся в них цепочек ПММА образуются сферические частицы, наблюдаемые в эксперименте. При этом внутри этих частиц, наряду с ПММА, находится смесь воды и ММА.

При вовлечении в расчет большего числа глобул в эмульсионной среде (до 150) образовывались

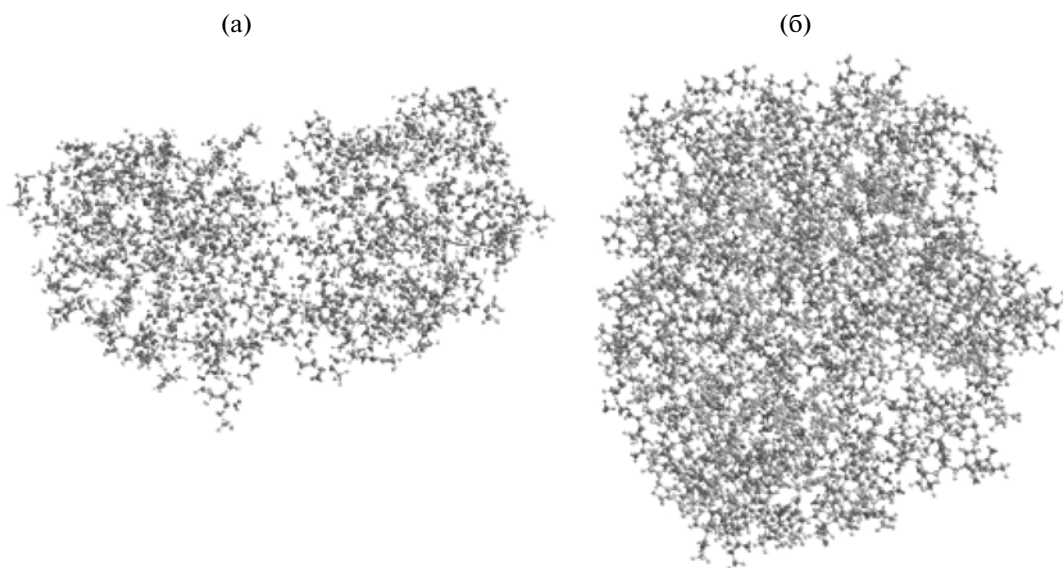
сферические частицы диаметром около 100 нм (длина траектории 600 пс). При этом цепочки ПММА переплетались между собой, соединяя первоначальные глобулы. Пример сферической частицы с небольшим числом молекул ПММА приведен на рисунке 6б. Таким образом, можно сделать вывод, что сферические частицы образуются из глобул меньшего размера за счет их взаимного сцепления/слияния.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

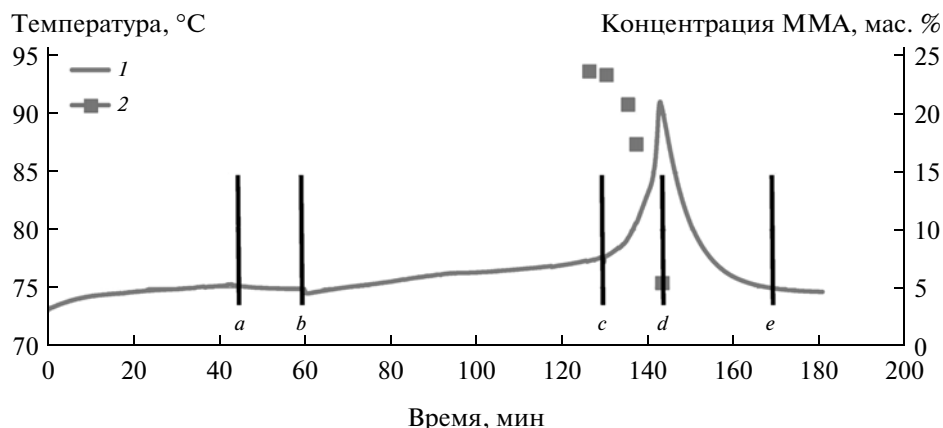
Были проведены эксперименты по получению водных дисперсий субмикронных частиц ПММА (методика [5, 6] с некоторыми изменениями). После стабилизации температуры в реакторе с помощью термостата проводились измерения колебаний температуры реакционной смеси в режиме динамического наблюдения (рис. 7).

Для установления оптимальных условий синтеза сфер исследователя проводили с водными эмульсиями, содержащими от 25 до 50% ММА (здесь и далее концентрации приведены только в мас. %).

Было установлено, что реакция идет медленно с небольшим выделением тепла (интервал времени *bc* на рис. 7) до достижения концентрации мономера  $\approx 22\%$ . Затем происходит полимеризация основной части ММА, сопровождающаяся значительным разогревом реакционной смеси (интервал *cd* на рис. 7) за короткий промежуток времени – около 10 мин. При этом, чем больше исходная концентрация мономера, тем больше времени занимает “медленная” часть процесса и



**Рис. 6.** Начало процесса слияния глобул ПММА в эмульсионной среде, состоящей из воды и мономеров ММА (а), и сферическая частица, образованная 10 глобулами (б).



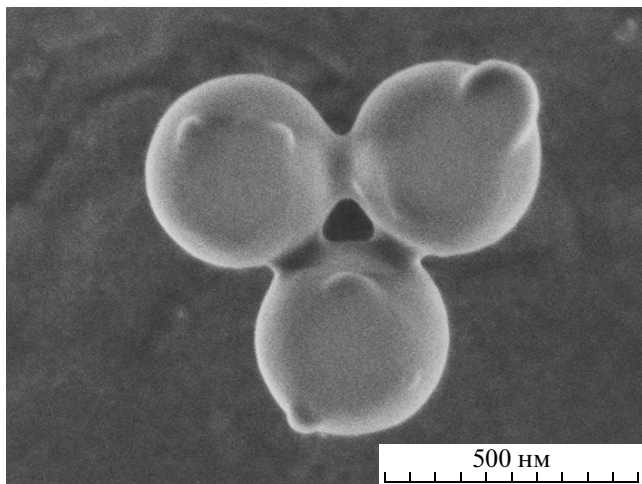
**Рис. 7.** Изменения со временем температуры (1) и концентрации ММА в реакционной смеси (2) в процессе его полимеризации: интервал *ab* — период термостатирования реактора, *b* — момент введения инициатора полимеризации, интервал *bc* — период протекания реакции с незначительным выделением тепла, *cd* — полимеризации основного количества ММА, *de* — период остывания реакционной смеси до температуры термостатирования.

выше температура разогрева смеси в “быстрой” его части — вплоть до кипения раствора.

Для смесей с исходным содержанием ММА более 40% разброс частиц по размерам увеличивается с ростом концентрации мономера, при этом могут образовываться частицы с нарушенной сферичностью (рис. 8).

Исходя из расчетных и экспериментальных данных можно предположить, что изменение радиуса инерции молекулы ПММА (при концентрациях ММА меньше 20% в воде) при прочих одинаковых параметрах приводит к изменению динамической вязкости жидкости.

Реакция полимеризации экзотермична. Уменьшение текучести приводит к ухудшению теплоотвода от реагирующей среды, что способствует локальному росту температуры и, как следствие,



**Рис. 8.** Частицы ПММА, полученные при концентрации ММА 45%.

уменьшению вязкости. Таким образом, система является самоподдерживающейся на границе перехода “золь—гель”, что способствует однородности роста сфер по всему объему реактора.

Кроме того, при увеличении температуры скорость диффузии мономеров увеличивается, что приводит к росту скорости полимеризации из-за повышения вероятности подхода мономера к концу цепи. Рост скорости полимеризации приводит к ускоренному повышению температуры, что опять увеличивает скорость полимеризации, поэтому в реакционной смеси идет лавинообразное нарастание температуры. В ходе реакции, очевидно, снижается концентрация мономера. С уменьшением концентрации мономера уменьшается также и скорость полимеризации [30]. Как следствие, в дальнейшем снижается и температура реакционной смеси.

Таким образом, при падении концентрации ММА ниже 20% резко возрастает скорость полимеризации, что приводит к формированию длинных цепочек, из которых образуются глобулы, объединяющиеся в сферические частицы одинакового размера.

Морфология частиц ПММА была исследована с помощью электронного микроскопа S5500 фирмы Hitachi (имеет следующие основные характеристики: разрешение 0.4 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ, максимальное увеличение 2000000 $\times$ , возможность изменять ускоряющее напряжение от 0.5 до 30 кВ с шагом 1 кВ и ток зонда от 1 до 10 нА).

Было установлено, что сферы — пористые и под воздействием электронного пучка уменьшаются в размерах (рис. 9). При этом, по-видимому, происходит испарение оставшейся после слияния глобул смеси ММА и воды.

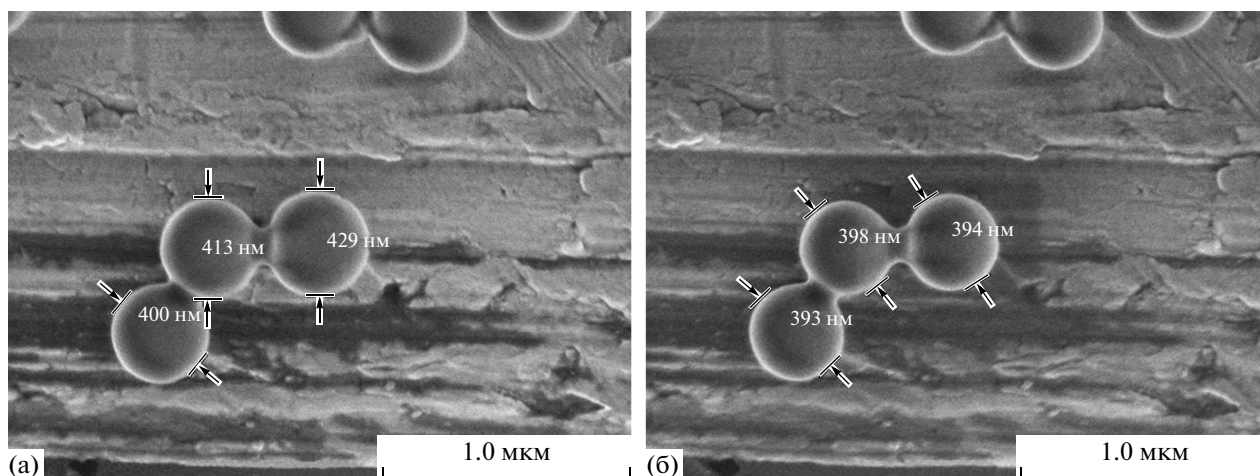


Рис. 9. Сферические частицы при малом времени нахождения в электронном луче микроскопа (а) и при длительном экспонировании (б).

Было установлено, что при начальных концентрациях мономера в смеси менее 25% формируются сферы, разброс размеров которых составляет менее 10%. Такие сферы уже укладываются в бездефектные коллоидные кристаллические структуры (рис. 10). Средний диаметр сфер при этом можно варьировать в пределах от 100 до 400 нм.

### ВЫВОДЫ

Определены условия, при которых можно получить водные дисперсии субмикронных частиц ПММА одинакового размера. Частицы с высокой степенью сферичности получаются при концентрации ММА  $\approx 23\%$ . Формирующиеся в процессе синтеза глобулы и сферические частицы содержат внутри себя ММА и воду.

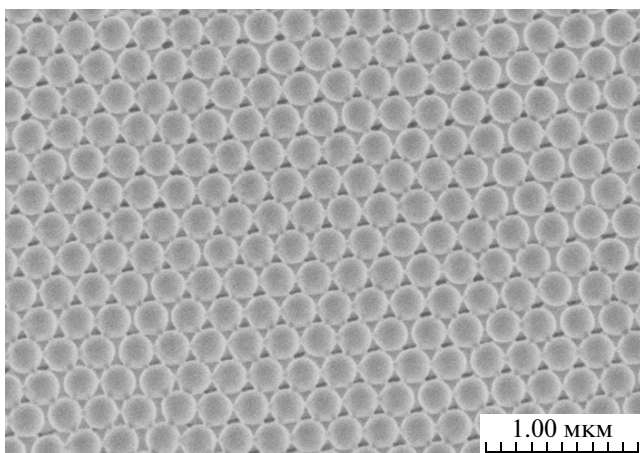


Рис. 10. Слой сферических частиц ПММА. Исходная концентрация ММА 15%.

Моделирование методом молекулярной динамики показало, что сферические частицы образованы не одной, а несколькими цепочками полиметилметакрилата. Именно эти многоцепочечные частицы и наблюдаются в эксперименте. Данные расчетов методом молекулярной динамики также указывают на наличие внутри частиц смеси воды и ММА. Из них следует, что оптимальной для получения сферических частиц является концентрация ММА в реакционной смеси до 20%. Этот результат также согласуется с данными реальными экспериментами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабанов В.Ф., Ветров С.Я., Шабанов А.В. Оптика реальных фотонных кристаллов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
2. Фотонные кристаллы и нанокompозиты: структурообразование, оптические и диэлектрические свойства / Под ред. Шабанова В.Ф., Зырянова В.Я. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009.
3. Немцев И.В., Шабанова О.В., Шабанов А.В. // Вестник СибГАУ. 2012. № 1 (41). С. 126.
4. Morozov E.V., Shabanova O.V., Pavlov V.F., Falaleev O.V. // The 11-th Int. Conf. on Magnetic Resonance Microscopy Joint Topic Conference on NMR in Well Logging and Core Analysis. Beijing, 2011. P. 66.
5. Schrodner R., Balakrishnan N. Inverse Opal Photonic Crystals. A Laboratory Guide. University of Minnesota, 2001.
6. Меньшикова А.Ю., Евсеева Т.Г., Чекина Н.А., Иванчев С.С. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. С. 478.
7. Lu K.-T., Tung K.-L. // Korean J. Chem. Eng. 2005. V. 22. P. 512.
8. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987.

9. *Frenkel D., Smit B.* Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. London: Academic Press, 1996.
10. *Rapaport D.C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge: University Press, 1995.
11. *Wilson M.R.* // Int. Rev. Phys. Chem. 2005. V. 24. P. 421.
12. *Berardi R., Zannoni C., Lintuvuori J.S., Wilson M.R.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. P. 174107-1.
13. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров / Под ред. Иванова В.А., Рабиновича А.Л., Хохлова А.Р. М.: Изд-во "Научный мир", 2010.
14. *Picken S.J., van Gunsteren W.F., van Duijnen P.Th., de Jeu W.H.* // Liquid Cryst. 1989. V. 6. P. 357.
15. *Chen C., Maranas J. K., García-Sakai V.* // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 9630.
16. *Soldera A.* // Polymer. 2002. V. 43. P. 4296.
17. *Sane S.B., Cagin T., Goddard W.A., Knauss W.G.* // J. Comput.-Aided Mater. Des. 2001. V. 8. P. 87.
18. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971.
19. *Ботвич А.Н., Подопригора В.Г., Шабанов В.Ф.* Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Новосибирск: Наука, 1989.
20. *Шабанов В.Ф., Спиридонов В.П., Коршунов М.А.* // Журн. прикл. спектр. 1976. Т. 25. С. 698.
21. *Коршунов М.А., Шабанов В.Ф.* // Рос. нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 1–2. С. 75.
22. *Коршунов М.А.* // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 106. С. 395.
23. *Коршунов М.А., Шабанов А.В., Крахалев М.Н.* // Физ. мезомеханика. 2011. Т. 14. № 6. С. 30.
24. *Шабанов А.В., Коршунов М.А.* // Физ. мезомеханика. 2012. Т. 15. № 5. С. 30.
25. *Swope W.C., Andersen H.C., Berens P.H., Wilson K.R.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 637.
26. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R.* // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3684.
27. *Julin J., Napari I., Vehkamäki H.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 224517.
28. *Van Meel J.A., Arnold A., Frenkel D., Zwart S.F.P., Belleman R.G.* // Mol. Simul. 2008. V. 34. P. 259.
29. *Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., Hermans J.* // Intermolecular Forces. Ed. by Pullman B. Dordrecht: Reidel Publ., 1981. P. 331.
30. *Бартнев Г.М., Френкель С.Я.* Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
31. *Williams D.E.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 3770.
32. *Taddei G., Bonadeo H., Marzocchi M.P., Califano S.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 966.