

Мультимасштабный компьютерный дизайн полимерных нанокompозитов



6 Multiscale Computer Design of Polymer Nanocomposites

Modern nanocomposite materials represent a polymer network (matrix) with incorporated filler particles of nanometer size. A common feature of this novel class of materials is their structural heterogeneity, which occurs at different length scales, and the presence of a network-like architecture of the matrix with a complex topology of chemically connected and strongly entangled polymer chains. We discuss a recently developed multiscale simulation strategy aimed at virtual molecular design and property prediction of these materials exhibiting certain unique morphological and thermo-mechanical characteristics.

Key words: nanocomposites, polymers, multiscale simulation.

AUTHORS:

P.G. Khalatur — Professor, Institute of Organoelement Compounds of RAS,
e-mail: khalatur@polly.phys.msu.ru

A.R. Khokhlov — Academician of RAS, Department of Physics, Moscow State University,
e-mail: khokhlov@polly.phys.msu.ru

Мультимасштабный компьютерный дизайн полимерных нанокомпозитов

6

Современный нанокомпозит — это полимерная сетка (матрица) с иммобилизованными твердыми частицами наполнителя нанометрового размера. Общей чертой этого нового класса материалов является структурная неоднородность, которая проявляется на различных масштабах, и сеточная архитектура матрицы со сложной топологией химически связанных и сильно перепутанных полимерных цепей. Обсуждается мультимасштабная компьютерная методология, недавно разработанная для виртуального молекулярного конструирования и предсказания свойств таких систем, которые обладают уникальными морфологическими и термомеханическими характеристиками.

Ключевые слова: нанокомпозиты, полимеры, многоуровневое моделирование.

АВТОРЫ:

П.Г. Халатур — профессор, Институт элементоорганических соединений РАН,
e-mail: khalatur@polly.phys.msu.ru

А.Р. Хохлов — академик РАН, физический факультет МГУ,
e-mail: khokhlov@polly.phys.msu.ru

Самая сложная молекула

В научно-популярной литературе бытует мнение, что самой сложной молекулой во Вселенной является ДНК, которая несет в себе всю генетическую информацию о живом организме. С химической точки зрения ДНК — это очень длинный полимер, имеющий форму двойной спирали и состоящий из четырех типов мономерных единиц — нуклеотидов. Они соединены в цепь фосфодиэфирными связями в той или иной последовательности. Расшифровка структуры ДНК на основании рентгеноструктурных данных явилась выдающимся открыти-

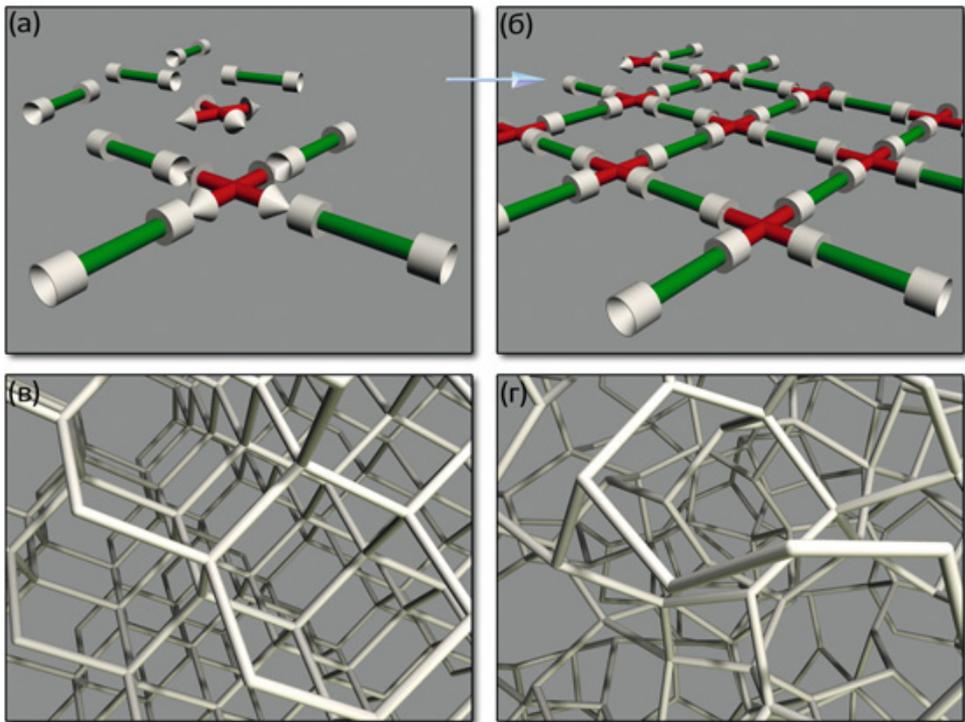


Рис. 1.

Химическая реакция между би- и тетрафункциональными мономерами (а) приводит к образованию сетчатой структуры (б). Схематически изображена простейшая сетка на плоскости (в), а также регулярная (д) и нерегулярная (е) сетки в объеме. Регулярная сетка устроена подобно правильной кристаллической решетке. Нерегулярный сетчатый полимер обладает широким распределением по размерам ячеек и всегда находится в аморфном состоянии. В реальной ситуации мономеры связываются случайным образом, что приводит к формированию структур с сильно выраженной неоднородностью

ем, за которое Ф. Крик, Дж. Уотсон и М. Уилкинс были удостоены Нобелевской премии в 1962 году. Сравнительно недавно был завершен грандиозный международный проект «Геном человека». В ходе его выполнения удалось определить последовательность нуклеотидов всех хромосом и митохондриальной ДНК. Таким образом, есть основания полагать, что на сегодняшний день мы знаем о строении наиболее сложных ДНК все (или почти все).

Существует, однако, класс таких молекул, устройство которых практически не поддается расшифровке. Речь идет о нерегулярных полимерных сетках. Они получаются при химическом связывании мономеров различной функциональности (рис. 1). Структура реальных сетчатых полимеров всегда сильно нерегулярна. Если соотношение между реагирующими мономерами близко к стехиометрическому, сетка может иметь сколь угодно большой размер. Он определяется только количеством вступивших в реакцию веществ. Весь занятый сеткой объем фактически представляет собой единую макромолекулу. Ее можно даже подержать в руках, если это, например, кусочек эпоксидной смолы или автомобильная шина из вулканизированной резины. С ростом размеров сетки стремительно увеличивается структурная и топологическая сложность системы (рис. 2). Не существует формального языка для однозначного описания всех ее особенностей. Более того, поскольку сетчатые полимеры находятся в аморфном состоянии, рентгеноструктурный анализ и другие экспериментальные методы оказываются мало информативными при изучении деталей структуры. Поэтому можно сказать, что нерегулярная полимерная сетка — это типичный «черный ящик», о внутренней организации которого мы практически ничего не знаем. С полной уверенностью можем отнести такие сетки к самым сложным молекулярным объектам. Следующий

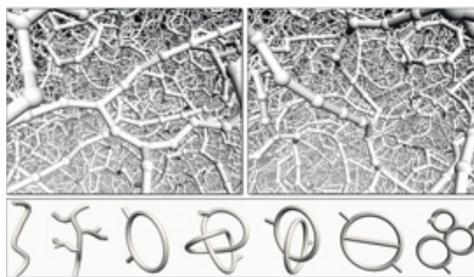


Рис. 2.

Участки нерегулярной полимерной сетки, построенной на компьютере. Сетка может рассматриваться как трехмерный односвязный граф, вершинами которого являются мономерные единицы, а ребрами — химические связи между ними. Здесь каждая вершина отвечает мезоскопическому представлению атомистической структуры мономеров. В графе присутствуют разнообразные связанные топологические элементы: линейные цепи и разветвленные древовидные фрагменты с одним присоединенным концом, входящие в сетку простые циклы, узлы и зацепленные друг за друга циклы, циклы с перемычками, составные мультикольцевые структуры и т. д. Поскольку мономеры реагируют по закону случая, это делает структуру возникающей сетки непредсказуемой. Разнообразие топологических элементов (топологическая сложность) быстро увеличивается с ростом размеров системы

уровень сложности демонстрируют взаимопроникающие сетки, которые построены из двух различных химически не связанных, но топологически зацепленных друг за друга сеток. Еще более сложными являются наноккомпозиты на основе полимерных сеток.

Полимерные наноккомпозиты

Современный полимерный наноккомпозит представляет собой редко или густо сшитую сетку (матрицу), включающую в себя твердый наполнитель обычно в виде наночастиц сажи и различных минералов, нанокластеров металлов и полупроводников, углеродных нанотрубок и графена. Композитный материал является мультифазной структурно неоднородной системой, свойства которой во многом определяются синергизмом матрицы и наполнителя. Эти свойства зависят от равномерности распределения наполнителя в матрице, от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объемная доля которых чрезвычайно велика из-за малых размеров инкорпорированных частиц. Эмпирически установлено, что взаимодействие наполнителя с полимерным окружением должно быть оптимальным для того, чтобы обеспечить возможность его диспергирования и последующую иммобилизацию в матрице и предотвратить агрегацию частиц. Типичные размеры наночастиц и среднее расстояние между ними не должны сильно отличаться от характерного среднего размера ячеек полимерной сетки. Свойства наноккомпозитов могут быть существенно улучшены, если ансамбль частиц в матрице является структурно организованным. Разнообразие типов наноккомпозитов и быстро расширяющиеся области их практического применения делают актуальным развитие методологий компьютерного конструирования этого важного класса материалов.

Предсказание структуры и свойств полимерных наноккомпозитов возможно с использованием таких атомистических методов моделирования, как молекулярная динамика (МД) или метод Монте-Карло. Здесь нет принципиальных ограничений, однако в действительности на данном пути возникает ряд сложных технических проблем. Во-первых, несмотря на то, что полимерные композиты являются типичными наносистемами, характерные масштабы их структурных неоднородностей обычно весьма велики — они достигают десятков, а порой и сотен нанометров. Достаточно упомянуть разницу между размером отдельного атома ($\approx 0,1$ нм) и углеродной нанотрубки с сечением в несколько нанометров и длиной порядка 10^2 нм. Следовательно, адекватная компьютерная модель должна содержать сотни тысяч и миллионы атомов. Атомистиче-

ское моделирование подобных систем требует значительных вычислительных ресурсов. Вторая, гораздо более серьезная проблема связана с огромной разницей характерных масштабов времен: времена релаксации полимерной матрицы и небольших ее участков различаются на десять и более порядков величин. Хотя с применением сегодняшних массивно-параллельных многопроцессорных вычислительных комплексов (МВК) и агрессивных линейно-масштабируемых алгоритмов распараллеливания типа DC (domain decomposition — «декомпозиции доменов») или рекурсивных стратегий DAC (divide and conquer — «разделяй и властвуй») возможно моделирование методом МД систем из многих миллионов и даже миллиардов атомов [1], достижение состояния термодинамического равновесия для сетчатых полимеров и нанокомпозитов на их основе остается фактически нереальной задачей на атомистическом уровне. Еще одной очень серьезной трудностью является генерирование на компьютере полимерных сеток с корректной структурой и топологией, которые, как уже отмечалось, заранее не известны. Правильное моделирование сеток и, особенно, сильно сшитых сеток в равновесном ненапряженном состоянии — центральная проблема.

Очевидно, что решение названных задач невозможно в рамках какой-либо одной вычислительной концепции. Для этого необходим многоуровневый (мультимасштабный) подход, который сочетает взаимодополняющие атомистические, мезоскопические и континуальные модели и методы.

Мультимасштабное моделирование нанокомпозитов

Классическими примерами слабо и сильно сшитых сеток — эластомеров и реактопластов, соответственно — являются вулканизированные резины и эпоксидные смолы. Развитие методов их моделирования началось в нашей научной группе около десяти лет назад. Совместно с коллегами с Тайваня и из Германии была создана первая методика мультимасштабного моделирования эпоксидных сеток [2]. В основу этой и последующих разработок положена так называемая концепция «мезомасштабной химии» [3].

Идея состоит в том, что структура сетки формируется на компьютере подобно тому, как это происходит в химическом синтезе (в частности, при радикальной сополимеризации). Однако, в отличие от реального синтеза или квантово-химических расчетов, моделирование протекает на мезоскопическом уровне, т. е. на масштабах промежуточных между атомным и макроскопическим. Сначала исходные атомистические структуры мономеров преобразуются в мезоскопическое представление, затем проводится полимеризация огрубленных

молекул и уравнивание возникающей сетчатой структуры на мезомасштабе и лишь после этого восстанавливается детальное атомистическое строение сетки, которая исследуется стандартным методом МД. Иными словами, используется последовательное чередование атомистических и мезоскопических моделей и вычислительных методик.

Недавно был завершен большой проект, финансируемый Европейской комиссией (The 7th Framework Programme – «7-я Рамочная программа») и правительством Российской Федерации, в котором принимали участие научные группы из университетов и исследовательских центров Германии, Франции, Нидерландов, Италии, Греции и России. Итогом стала разработка программного комплекса для виртуального многоуровневого компьютерного конструирования полимерных нанокompозитов [4]. Наряду с концепцией «мезомасштабной химии», основные идеи, положенные в основу данного комплекса, были предложены участниками нашей группы. С российской стороны решающий вклад внесли также команды разработчиков из «Кинтех Лаб.», ИМПБ РАН, ИХФ РАН и ИВС РАН.

В зависимости от характера решаемой задачи реальная система моделируется на том или ином уровне пространственного разрешения, причем возможна сквозная передача информации между различными уровнями. Реализуется сопряжение результатов вычислений в цепочке «квантовая химия → атомистическое моделирование ↔ мезоскопическое описание ↔ атомистическая молекулярная динамика → теория сплошных сред → макроскопические свойства материала». Некоторые этапы в цепочке являются взаимно обратимыми, т. е. возможна передача данных не только с нижнего уровня на верхний, но и с верхнего на нижний уровень.

Комплекс программ [4] предназначен для расчетов на высокопроизводительных суперкомпьютерах структурных, механических и физико-химических свойств полимерных композитов, построенных из эластомеров и реактопластов с различными типами наполнителей в виде углеродных нанотрубок, силикатных частиц разнообразной формы, наночастиц сажи и минералов и др. Используются следующие вычислительные подходы: теоретико-информационные методы и алгоритмы; диссипативная динамика частиц (ДДЧ), включая реакционную схему ДДЧ; различные варианты атомистической молекулярной динамики; численное решение уравнений механики сплошных сред методами конечных элементов, методы квантовой химии. Имеются разнообразные средства визуализации данных. Иерархическая стратегия моделирования состоит из следующих шести главных этапов:

(1) Наночастицы и полимеризующиеся мономеры, взятые из имеющейся базы данных или из встроенного генератора атомистических структур, аппроксимируются мезоскопическими объектами с использованием разработан-

ной нами автоматизированной процедуры «прямого проецирования» (direct mapping), в основе которой лежит идеология нейронных сетей (адаптивный алгоритм расширяющегося нейронного газа).

(2) Огрубленные молекулы мономеров в присутствии наполнителя реагируют друг с другом согласно концепции «мезомасштабной химии» до достижения требуемой степени конверсии и формируют сетчатую матрицу. Для этого служит разработанный нами распараллеленный реакционный вариант метода ДДЧ. Параметрами модели выступают энергетические характеристики взаимодействия огрубленных мономеров, которые определяются предварительно из данных атомистических или квантово-химических расчетов, а также константы скоростей химических реакций.

(3) Методом ДДЧ моделируется построенный наноккомпозит в свободном или нагруженном состоянии до достижения термодинамического равновесия. На данном этапе возможен анализ топологии сетки и предсказание ее некоторых механических свойств.

(4) Мезоскопическая система преобразуется в атомистическое представление с помощью автоматизированной схемы «обратного проецирования» (reverse mapping).

(5) Методом молекулярной динамики проводится атомистическое моделирование. Могут быть выбраны как оригинальные молекулярно-динамические программы, так и широко известные пакеты программ, находящиеся в открытом доступе (LAMMPS, DL_POLY, GROMACS). Для массивных распараллеленных вычислений используются такие высокопроизводительные многопроцессорные суперкомпьютеры с распределенной памятью, как МБК «Ломоносов» и «Чебышев». В требуемые моменты времени можно вернуться к мезоскопическому представлению системы и поменять либо уточнить ее структуру, а затем вновь перейти на атомистический уровень описания.

(6) Микроскопические параметры из предыдущего этапа служат для предсказания макроскопических свойств материала методом конечных элементов.

Ключевым моментом всей вычислительной схемы является реализация обратимых переходов от атомистического (А) описания системы к мезоскопическому (М). Именно на этой основе оказалось возможным моделирование полимерных сеток. В процедуре «прямого проецирования» переход А → М означает понижение уровня пространственного разрешения. На основе адаптивного алгоритма, расширяющегося во времени нейронного газа, осуществляется поиск оптимального распределения массы вещества в занятом молекулой пространстве (его кластеризация) и установление оптимальных связей между кла-

стерами — областями локализации масс. Число кластеров существенно меньше числа атомов в молекуле. Образно говоря, подобное преобразование напоминает взгляд на реальный мир сквозь закопченное стекло, когда детали предметов становятся неразличимыми, а их контуры размываются. Наглядную иллюстрацию для молекул дает *рис. 3*. По сравнению с исходными, взаимодействие между огрубленными структурами описывается более «мягкими» потенциалами, которые обычно имеют простую аналитическую форму. Но самым важным является то, что в мезомире время течет гораздо быстрее, чем в реальном мире. В результате при адекватном выборе параметров появляется возможность моделировать химические реакции в весьма больших объемах вещества, а также сравнительно легко достигать равновесного состояния для сложных сетчатых структур с сильно перепутанными полимерными цепями. Разработанные методы «мезомасштабной химии» [3] позволяют изучать различные типы химических реакций. Один из примеров мезомасштабной сетки был приведен на *рис. 2*. Для анализа топологии служат специально созданные быстрые рекурсивные алгоритмы, с помощью которых легко выделить все возможные топологические примитивы (деревья, циклы и т. п.), подсчитать их число и найти распределение по размерам. Восстановление атомистической структуры (переход $M \rightarrow A$)

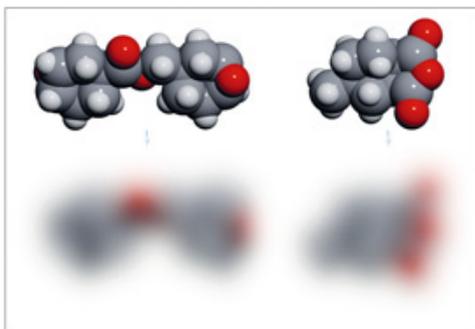


Рис. 3.

Схематическая иллюстрация перехода от атомистического к мезоскопическому представлению молекул. Многие структурные детали «размываются» и становятся неразличимыми, в общих чертах сохраняется лишь форма объекта. Здесь мы находимся буквально в одном шаге от описания дискретных систем в терминах непрерывных полей. Изображены молекулы двух мономеров, сополимеризация которых приводит к формированию сильно сшитой сетки эпоксидной смолы

сводится к оптимальному размещению молекул в соответствующих областях, которые заняты их мезоскопическими аналогами, с последующим перераспределением химических связей, возникших или разорванных в ходе полимеризации, и релаксацией модели. Заметим, что теперь достаточно выполнить релаксацию не всей системы, а лишь ее небольших частей.

Программный комплекс имеет модульную структуру и построен на основе клиент-серверной архитектуры, что дает возможность использовать распределенные вычислительные ресурсы. Он позволяет предсказывать структурные, механические, электрические, теплофизические, диффузионные, барьерные и оптические свойства

полимерных нанокомпозитов, содержащих как немодифицированный, так и химически модифицированный наполнитель. С точки зрения пользователя, сопряжение результатов вычислений, проводимых для заданных уровней описания системы, происходит при помощи интегрированного рабочего стола, обеспечивающего наглядное управление цепочками передачи данных. Подобная цепочка моделирования композитных материалов является уникальной и до сих пор не была реализована ни в одном программном продукте. Комплекс обеспечивает аккумуляцию результатов в иерархической базе данных, которая может хранить атомистические структуры наночастиц и исходных полимеризующихся молекул, основные результаты моделирования, а также данные экспериментальных исследований материалов.

Некоторые примеры расчетов, которые были выполнены для нанокомпозитов на основе слабо и сильно сшитых сеток, представлены на *рис. 4*, где изображены скриншоты, полученные в ходе атомистического моделирования систем методом молекулярной динамики.

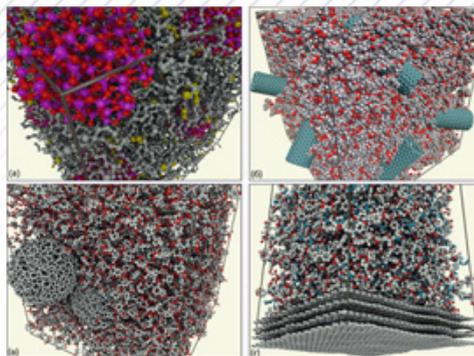


Рис. 4.

Атомистические модели полимерных нанокомпозитов: (а) Вулканизированная резина из полибутадиена с силикатными частицами. (б) Сильно сшитая эпоксидная сетка с инкорпорированными углеродными нанотрубками. (в) Эпоксидная сетка, содержащая аморфные наночастицы сажи. (г) Эпоксидная сетка на основе бисфенола А, взаимодействующая с поверхностью графита. Изображены скриншоты базовых ячеек с периодическими граничными условиями. На рисунках (а), (б) и (в) атомы водорода не изображены. По ссылке <https://drive.google.com/uc?export=download&id=ФАЙЛ> можно посмотреть или скачать видеоклипы, которые иллюстрируют процесс генерирования полимерной сетки на мезомасштабе и временную эволюцию атомистических моделей нанокомпозитов (на место поля **ФАЙЛ** после знака равенства следует подставить коды файлов:

```
0Bxb_BEKrGVjha2tmRmUwWEJMS2c,
0Bxb_BEKrGVjhVThyQnNtWF84cHc,
0Bxb_BEKrGVjhaFV2S2ZscmR2bTA,
0Bxb_BEKrGVjhTTJ3MnlhT0JBMWM, 0Bxb_
BEKrGVjhSDI5VmZlYm1NcG8 или 0Bxb_
BEKrGVjhV0lNVmh5TGJzdEk)
```

Заключение

Создание новых композитных материалов происходит преимущественно эмпирически по принципу проб и ошибок. Одна из главных решаемых задач — добиться равномерного диспергирования наполнителя в матрице. Быстрое раз-

витие компьютерной техники и высокопроизводительных вычислений открывает заманчивые перспективы для рационального молекулярного конструирования полимерных нанокомпозитов, предсказания их структуры и свойств.

По сравнению с обычными композиционными материалами полимерные нанокомпозиты обладают улучшенными механическими, термическими, барьерными, электрическими, оптическими и другими специальными характеристиками. За последние годы удалось экспериментально обнаружить целый ряд интересных свойств нанокомпозитных материалов, а также наметить перспективные пути их практического применения. В частности, наночастицы металлов и их оксидов, диспергированные в полимерной матрице, демонстрируют повышенную каталитическую активность и суперпарамагнетизм. Нелинейные оптические свойства композитов, которые содержат нанокластеры из полупроводников, позволяют создавать на их основе управляемые квантовые светодиоды для применения в микроэлектронике и телекоммуникации. Полимерные матрицы с иммобилизованным наполнителем в виде многослойных нанотрубок способны выступать в качестве эффективных материалов для полевой эмиссии электронов. Отметим еще важный класс «умных» полимерных наноматериалов, которые обладают регулярной структурой и формируются в результате самосборки функциональных надмолекулярных агрегатов за счет молекулярного распознавания и упорядочения составляющих элементов.

Во многих случаях результаты виртуального молекулярного конструирования могут быть отправной точкой для углубленного понимания происходящих процессов и последующего получения наноструктурированных композитных материалов с уникальными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской комиссии (The 7th Framework Programme, project No. 295355), Министерства образования и науки РФ (государственный контракт 16.523.12.3001) и РФФИ. Все расчеты проводились на МВК «Ломоносов» и «Чебышев».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khalatur P.G. Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science: Methods and Main Results // In: Polymer Science: A Comprehensive Reference. – Volume 1: Basic Concepts and Polymer Properties / Editors-in-Chief: K. Matyjaszewski and M. Möller, Elsevier B.V. – 2012. – pp. 417–460.
2. Komarov P.V., Chiu Yu-T., Chen S.-M., Khalatur P.G., Reineker P. Macromolecules. – 2007. – 40. – 8104–8113.
3. Khalatur P.G., Khokhlov A.R. Adv. Polymer Sci. – 2006. – 195. – 1–100.
4. Программный комплекс для многомасштабного моделирования полимерных нанокомпозитов [Электронный ресурс]. – Рег. номер ФАП PR13045, 2013. URL: <http://fap.sbras.ru/node/4009>