

**ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ ИОНОГЕННЫХ  
АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ  
ВОДЫ: МЕЗОСКОПИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**П.В. Комаров<sup>2,3</sup>, И.Н. Веселов<sup>1</sup>, П.Г. Халатур<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Кафедра физической химии ТвГУ

<sup>2</sup>Кафедра теоретической физики ТвГУ

<sup>3</sup>ИНЭОС, РАН, Москва

*Целью данной работы является теоретическое изучение возможности использования амфифильных диблок-сополимеров для создания высокоэффективных протон проводящих мембран для топливных элементов.*

*Введение*

Топливные элементы (ТЭ) находятся в центре внимания многих прикладных исследований в силу их высокой значимости как экологически чистых источников энергии, способных производить электрическую энергию с высоким значением КПД. Ключевым элементом низкотемпературных ТЭ (рабочие температуры < 150°C) служат полимерные ионообменные мембраны (ПИМ). Они производятся на основе твердых полимерных электролитов – полимеров, в состав молекул которых входят функциональные группы, способные к диссоциации с образованием катионов или анионов. ПИМ служат электрическим изолятором между электродами ТЭ и газоразделителем топлива и окислителя. При достаточном содержании воды направленное движение ионов внутри структуры иономера обуславливает его ионную проводимость. Величина ионной проводимости, барьерные, механические и температурные свойства иономерных мембран обуславливают эффективность функционирования топливных элементов [1].

В соответствии с современными концепциями транспортные свойства ионообменных мембран рассматривают с учётом их морфологии. Перенос ионов обеспечивается проникающей сетью каналов, которые формируются ионогенными группами в результате фазового разделения гидрофильных и гидрофобных звеньев иономера. В статье Креуера и др. [2] дан детальный обзор результатов моделирования транспортных свойств ПИМ, полученных на основе различных взаимодополняющих подходов. Большинство из представленных в обзоре результатов были получены в ходе изучения свойств перфторполимеров группы Нафцион (Nafion® [3], производимых фирмой Дюпон). Иономеры данного класса обладают рекордной ионной проводимостью, однако ИПМ, про-

изводимые на их основе, имеют высокую стоимость, а их производство токсично. Кроме этого они не могут функционировать при температурах выше 80°C, из-за падения протонной проводимости.

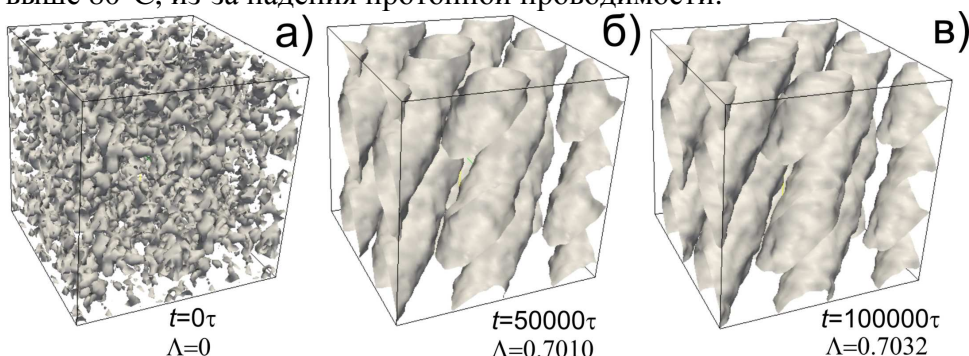


Рис. 1. Эволюция морфологии водных каналов и параметра порядка  $\Lambda$  в случае системы  $A_5B_{19}$ /вода ( $T = 300\text{K}$ ,  $w = 0.3$ ). Изоповерхности плотности частиц воды соответствуют  $\rho_w = 0.5$ . Мгновенные снимки ячейки моделирования построены для: а)  $t = 0 \tau$ , б)  $50000 \tau$ , в)  $100000 \tau$ . При построении данного и последующих рисунков в целях достижения большей наглядности ячейки моделирования были репродуцированы два раза вдоль осей  $x, y, z$

К настоящему моменту времени стало понятно, что увеличение рабочей температуры выше 110°C позволяет повысить КПД топливных элементов и преодолеть проблемы, связанные с загрязнением катализатора окисью углерода. Среди термостойких иономеров наибольшие надежды связывают с сульфированными полиароматическими полимерами, такими, как сульфированные полиэфирэфиркетоны (САПЭЭК) [4] и полиариленэфир-сульфоны (АПС) [5]. Эти полимеры имеют невысокую себестоимость, однако они часто обладают недостаточно высокой ионной проводимостью [6]. Поэтому поиск путей улучшения транспортных свойств таких материалов представляет собой актуальную задачу.

#### *Возможные принципы улучшения морфологии иономерных мембран*

Данная работа является продолжением серии наших исследований [7], направленных на изучение свойств ПИМ. Нашей главной задачей является построение теоретической модели иономерных материалов для выработки рекомендаций по улучшению их структурных и транспортных свойств. Это подразумевает, что теоретическая модель поможет выбрать оптимальное химическое строение полимера, на основании которого можно будет создать иономерную мембрану с высокой ионной проводимостью.

Как известно, структура и диаметр каналов, обеспечивающих транспорт ионов в твердых иономерах, зависят от двух главных параметров:

а) *химического строения полимера – определяет особенности фазового разделения в полимерной матрице;*

б) содержание воды в мембране – влияет на морфологию водных каналов.

Содержание воды в иономерной мембране зависит от температуры эксплуатации. В рабочем режиме низкотемпературных топливных элементов ( $\sim 45^\circ\text{C}$ ) содержание воды в мембране характеризуется значением  $\lambda = 10 \div 20$  (которое соответствует числу молекул воды на одну сульфогруппу). С увеличением температуры до  $80^\circ\text{C}$  и выше величина  $\lambda$  значительно падает, что сопровождается сильной перестройкой структуры мембраны. По мере падения содержания воды сначала происходит уменьшение среднего диаметра водных каналов, затем, при достижении порогового значения  $\lambda$ , происходит разрыв проникающей сети каналов и в мембране образуются изолированные водные домены [7]. Значение  $\lambda = \lambda^*$ , при котором перестает существовать связанная сеть водных каналов, называется порогом перколяции (ПП). Как правило, при  $\lambda < \lambda^*$  мембрана перестает быть проводником ионов. Таким образом, одной из задач улучшения транспортных характеристик мембран является снижение порога перколяции.

Разрыв сети водных каналов при уменьшении содержания воды происходит из-за сильной неоднородности распределения полярных и неполярных доменов в полимерной матрице. Чем больше неоднородность, тем выше порог перколяции. Таким образом, наилучшими проводящими свойствами должна обладать мембрана с регулярной во всем объеме структурой водных каналов. В идеале минимальным порогом перколяции будет обладать мембрана, которая изначально (т.е. практически в сухом состоянии) содержит связанную сеть гидрофильных доменов, возникающую в результате фазового разделения в самой полимерной матрице между содержащимися в ней полярными и неполярными звеньями полимерной цепи.

Оптимальное строение полимерной матрицы с готовой перколирующей сетью ионогенных групп можно попытаться получить с помощью целенаправленного дизайна композиционной последовательности мономеров в полимерной цепи. Главное требование – простота синтеза заданной последовательности гидрофильных и гидрофобных участков полимера.

Для реализации сформулированной цели наиболее подходящим является использование *AB*-диблоксополимеров (ДС), состоящих из блоков двух типов: а) подверженных сульфированию и б) инертных к воздействию серной кислоты, как это предложено в работе [8]. Оптимизм использования ДС продиктован прежде всего тем, что в зависимости от химического строения в случае сильной несовместимости *A* и *B* блоков в ходе микрофазного разделения в полимерной матрице происходит формирование термодинамически устойчивых доменов определенной симметрии – гексагональной, кубической и ламеллярной.

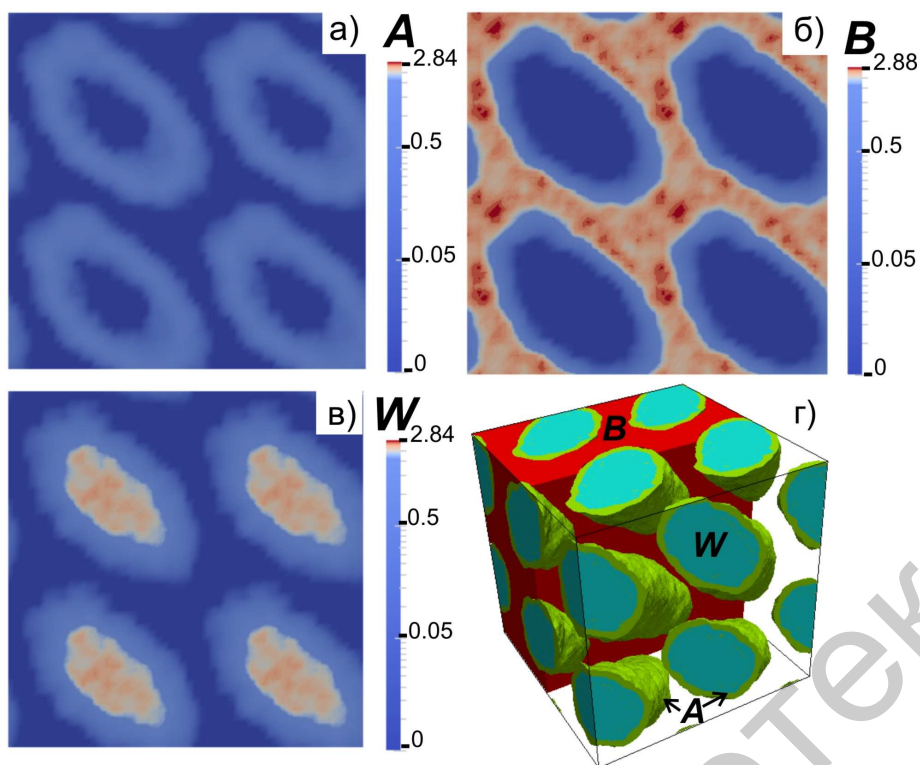


Рис. 2. Парциальные среднечисленные плотности мезоскопических частиц  $\rho_a$  для системы  $A_5B_{19}$ /вода ( $T = 300\text{K}$ ,  $w = 0.3$ ,  $L = 27\sigma$ ,  $t = 100000\tau$ ): а) изоконтурное построение на плоскости  $(x, y, 0)$  сечения ячейки моделирования для подсистемы A; б) B; в) W; г) комбинированное построение плотностей трех подсистем  $\rho_A \geq 0.5$ ,  $\rho_B \geq 1.75$ ,  $\rho_C \geq 0.75$

Домены с кубической симметрией типа примитивной (P), двойной алмазной (DD) и гироида (G) имеют трехмерную периодичность в пространстве. Следовательно, мембрана, в которой в силу мирозакономерного разделения образуются такие структуры, будет обладать хорошо организованной проникающей сетью каналов, что должно положительно сказываться на транспортных свойствах иономера. Таким образом, подбирая химическую структуру блоков и их длину, можно управлять морфологией мембраны. Заметим, что к настоящему времени накоплен большой опыт использования диблок-сополимеров в качестве наноразмерных матриц при лабораторном получении мезопористых неорганических материалов на основе  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и др. [9]. Успешный опыт получения иономерных мембран на основе полистеринсульфонат-блок-полиметилбутадиен описан в уже упомянутой выше работе [8]. Авторы данной публикации посредством изменения степени сульфирования полистеринового блока удалось получить мембраны с различной морфологией гидрофильных доменов.

Описанные выше соображения можно положить в основу теоретической модели. Изложим ее концепцию. Мы будем изучать иономер-

ную мембрану на основе diblock-сополимера. Для простоты зафиксируем количество воды в мембране, а в качестве главного параметра выберем отношение числа гидрофильных и гидрофобных блоков в полимерной цепи  $f$ . В качестве прообраза  $A$  и  $B$  блоков для задания взаимодействия в системе мы можем взять известный иономер, свойства которого хорошо изучены. Меняя  $f$ , на основе данной модели мы можем создавать прообраз полимерной мембраны с готовой проникающей сетью иономерных каналов. Параметры, при которых возникает перколирующая сеть каналов, могут служить ориентиром при синтезе «идеального» иономера.

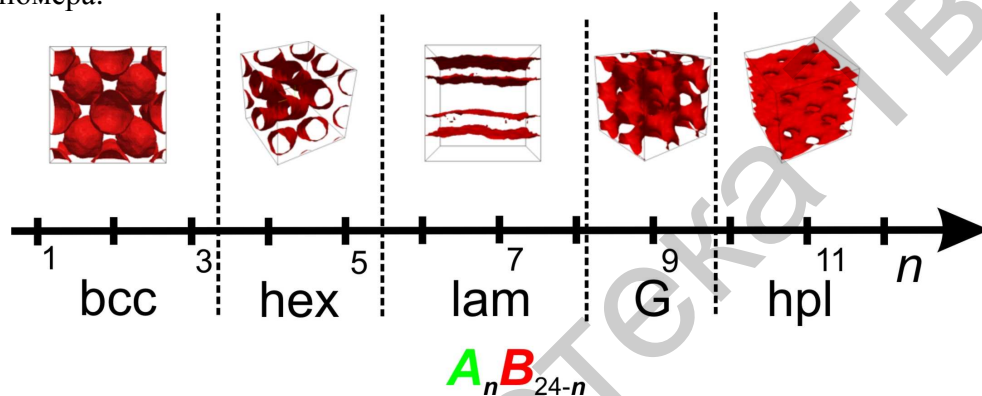


Рис. 3. Срез фазовой диаграммы для diblock-сополимера  $A_n B_{24-n}$  ( $T=300\text{K}$ ,  $w=0.3$ ). Вертикальные линии разделяют области наиболее частого возникновения различных морфологий для гидрофобных звеньев полимерной матрицы (bcc – объемноцентрированной, hex – гексагонально упакованных цилиндров, lam – ламеллярной, G – гироидной, перфорированной ламеллярной). Графическое построение изоповерхностей ( $\rho_A = 0.5$ ) выполнено для гидрофобных звеньев полимерной матрицы

Выбор метода реализации сформулированной модели определяется характерными масштабами, которыми обладает объект исследования. Поскольку объектом нашего изучения является морфология водных каналов, размеры которых могут достигать нескольких мкм, в этом случае оптимальным является использование лишь мезоскопических методов моделирования. К данной группе относят динамический метод функционала плотности [10], гибридный частично-полевой метод и метод диссипативной динамики частиц (ДПД) [11–15]. Отправной точкой во всех перечисленных подходах является огрубление модели полимерной системы с упрощенной моделью взаимодействия.

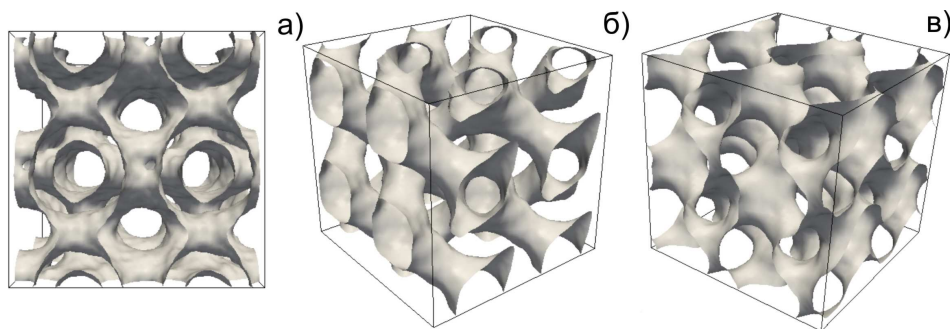


Рис. 4. Примеры различных кубических упорядочений, найденные при варьировании ячейки моделирования: а) примитивная ( $A_7B_{17}$ ,  $L=36\sigma$ ), б) двойная алмазная ( $A_8B_{16}$ ,  $L=28\sigma$ ), в) гироидная ( $A_9B_{15}$ ,  $L=23\sigma$ ). Графическое построение изоповерхностей ( $\rho_A = 0.5$ ) выполнено для гидрофобных звеньев полимерной матрицы ( $T=300\text{K}$ ,  $w=0.3$ )

Основным методом моделирования, применяемым в данной работе, является метод диссипативной динамики частиц. Этот метод является мезомасштабной техникой моделирования, предложенной Хогербругге и Коелманом [11;13] для изучения поведения мелкодисперсных частиц в потоке. Позднее данный метод был расширен и на молекулярные системы [15]. ДПД имеет ряд преимуществ перед другими методами моделирования. Во-первых, в нем учет гидродинамических взаимодействий реализован так, что он не содержит ресурсоемких расчетов. Во-вторых, используемые в ДПД значения временного шага для интегрирования уравнений движения в несколько раз больше, чем в методах молекулярной или броуновской динамики. Все это позволяет моделировать крупномасштабные системы, содержащие сотни тысяч частиц, обычно недоступные для классических методов молекулярной динамики из-за огромного количества вычислений.

#### *Модель и метод расчетов*

В работе рассматривалась модель полимерной мембраны, построенной на основе линейного диблок-сополимера, состоящего из  $N$  звеньев одинакового диаметра  $\sigma = 1$ , взаимодействующих по закону Гука. Каждое звено в зависимости от степени огрубления ставится в соответствие одному или нескольким мономерам в реальной цепи. Предполагается, что модельная цепь содержит два вида термодинамически несовместимых звеньев – гидрофильные (подсистема  $A$ ) и гидрофобные ( $B$ ). Общее строение цепи определяется как  $A_nB_{N-n}$ . Ее композиционный состав регулируется параметром  $f_A = n/N$ . Третья подсистема в модели соответствует воде (подсистема  $W$ ).

Смесь молекул диблок-полимера и воды помещается в кубическую ячейку моделирования с длиной ребра  $L$  с периодическими граничными условиями. Общее число мезоскопических частиц (МЧ) в системе равно  $3L^3$ , что соответствует среднечисленной плотности  $\rho = 3$ . Та-

кой выбор плотности приводит к корректному описанию гидродинамического поведения системы [15]. Так же как и в молекулярной динамике эволюция  $i$ -й мезоскопической частицы в методе диссипативной динамики описывается системой уравнений движения Ньютона:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \text{ и } \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{f}_i. \quad (1)$$

Для простоты, масса всех частиц принимается за 1, поэтому сила, действующая на частицу, равна ее ускорению. Характерная единица времени определяется как  $\sigma\sqrt{1/k_B T}$  ( $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура). Равнодействующая сила  $\mathbf{f}_i$  состоит из четырех групп попарно аддитивных слагаемых

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}^{Spr} + \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^R + \mathbf{F}_{ij}^D, \quad (2)$$

где  $\mathbf{F}_{ij}^{Spr}$ ,  $\mathbf{F}_{ij}^C$ ,  $\mathbf{F}_{ij}^R$  и  $\mathbf{F}_{ij}^D$  – соответственно вклады внутрицепных (деформация валентной связи), консервативных, случайных и диссипативных сил. Суммирование ведется по всем частицам, находящимся внутри области, ограниченной радиусом обрезки взаимодействия  $r_c = \sigma$ . Штрих в  $\mathbf{F}_{ij}^{Spr}$  означает, что при вычислении данной силы учитываются только частицы входящие, в состав одной цепи. При этом

$$\mathbf{F}_{ij}^{Spr} = C / \mathbf{r}_{ij} - \sigma / \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (3)$$

где  $C = 4 k_B T / \sigma$  – коэффициент жесткости, при таком значении  $C$  свободные полимерные цепи приобретают размер гауссова клубка [16].

Консервативные силы определяют химическую природу мезоскопических частиц:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} (1 - \frac{r_{ij}}{r_c}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (4)$$

где  $a_{ij}$  – амплитуда максимального отталкивания силовых центров  $i$  и  $j$ ;  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$  и  $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / r_{ij}$ . Следует обратить внимание на тот факт, что частицы могут занимать одну и ту же область пространства, поскольку диссипативные силы определены как линейные функции расстояния между взаимодействующими центрами. Таким образом, в данном методе не учитывается исключенный объем.

Диссипативная сила дается выражением

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma \omega^D(r_{ij}) (\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (5)$$

здесь параметр  $\gamma = 4,5 \tau^{-1}$  – коэффициент трения,  $\omega^D(r_{ij})$  – весовая функция,  $\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ , описывает гидродинамическое трение, уменьшающую энергию частиц, и как следствие их скорости.

Случайная сила  $\mathbf{F}_{ij}^D$  характеризует уровень теплового шума в системе и взаимодействие частиц с тепловым резервуаром

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} \xi \omega^R(r_{ij}) \theta_{ij} \mathbf{F}_{ij}, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (6)$$

где коэффициент  $\xi$  характеризует силу теплового шума;  $\theta_{ij}$  – случайная величина, с нормальным распределением, ее среднее значение равно нулю, а дисперсия –  $\gamma k_B T / \tau$  ( $\tau$  – время корреляции). Как и диссипативная сила, она действует вдоль линии, соединяющей взаимодействующие частицы, эта сила возвращает энергию в систему, компенсируя действие диссипативной силы, т.е. обеспечивает сохранение полного импульса и момента импульса системы.

Амплитуды  $\mathbf{F}_{ij}^R$  и  $\mathbf{F}_{ij}^D$  удовлетворяют флуктуационно-диссипативной теореме [17], что обеспечивает переход системы в хорошо выраженное равновесное состояние. В работе [18] показано, что одна из двух весовых функций, входящих в уравнение (4) и (5), может быть выбрана произвольно и этот выбор определяет вторую весовую функцию. Для простоты весовые функции обычно задаются в следующей форме:

$$(\omega^R(r_{ij}))^2 = \omega^D(r_{ij}) = \begin{cases} (r_c - r_{ij})^2, & r_{ij} < r_c, \\ 0, & r_{ij} \geq r_c. \end{cases} \quad (7)$$

Функция  $\omega^R(r_{ij})$  определяет направление действия силы между частицами. Существует также взаимосвязь между константами  $\gamma$  и  $\xi$ ,  $\xi^2 = 2\gamma k_B T$  обеспечивающая отклик моделируемой системы на изменение энергии или температуры [6].

Интегрирование уравнений движения (1)-(2) осуществляется с помощью модифицированного метода скоростей Верле [19]. В нем вектор скорости, используемый для расчета силы взаимодействия, вычисляется с использованием половинной силы, рассчитанной на предыдущем шаге. Используемый метод позволяет уменьшить ошибку интегрирования. Шаг интегрирования уравнений движения (1) был выбран  $\Delta t = 0.05 \tau$ .

Энергетические параметры  $a_{ij}$  связаны с параметром Флори–Хаггинса  $\chi_{ij}$  простым соотношением [15]:

$$a_{ij} = 25 + 3.497 \chi_{ij} k_B T \quad (8)$$

Если  $a_{ij} \sim 25$ , то  $\chi_{ij} \sim 0$ , что означает хорошую смешиваемость подсистем  $i$  и  $j$ , чем больше значение  $a_{ij}$ , тем больше несовместимость двух компо-



мент. Для проведения моделирования мы взяли значения параметров Флори–Хаггинса из работы [7]  $\chi_{AB} = 21.6/RT$ ,  $\chi_{AW} = 1.32/RT$  и  $\chi_{BW} = 33.6/RT$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная). Эти значения отвечают системе САПЭЭК/вода ( $A$  – сульфированные звенья,  $B$  – несulfированные,  $W$  – вода). Такой выбор обусловлен тем, что в первых данные параметры соответствуют реальной набухшей полимерной матрице, а во вторых большое значение  $\chi_{AB}$  обеспечивает фазовое разделение гидрофобных и гидрофильных звеньев даже при малом содержании воды в системе. Последнее позволяет сэкономить время на поиск адекватных поставленной задаче силовых параметров и сфокусировать исследования на изучении влияния композиционного состава диблок-сополимера на морфологию полимерной мембраны.

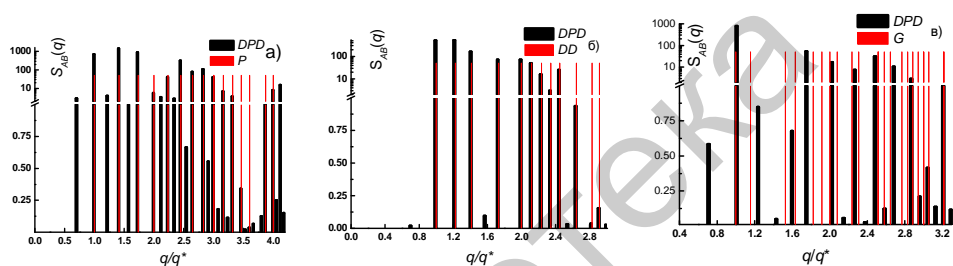


Рис. 5. Сравнение расчетного структурного фактора (DPD) для структур, показанных на рис. 4, с рефлексами, характерными для биконтинуальных кубических структур: а)  $P$  – примитивной, б) двойной алмазной ( $DD$ ), в) гироидной ( $G$ )

### Результаты и обсуждение

Модель иономерной мембраны была построена из цепей диблок-сополимера  $A_nB_{N-n}$  ( $N = 24$ ). Отношение гидрофобных и гидрофильных звеньев регулировалось параметром  $n = 1 \div 12$  ( $f_A = 0.04 \div 0.5$ ). Диапазон изменения  $n$  был ограничен, поскольку при больших значениях  $n > 12$  гидрофильные звенья образуют доминантную фазу, делая полимер водорастворимым. Поскольку нас главным образом интересовало изменение структуры водных каналов в зависимости от доли гидрофильных звеньев, среднечисленное содержание мезоскопических частиц воды  $w$  в мембране было фиксировано значением 0.3 (доля всех МЧ в системе принимается за единицу). Мы также варьировали размер кубической ячейки моделирования  $L=20-36\sigma$  для выявления структурных упорядочений с разными характерными масштабами (общее число мезоскопических частиц изменялось от 24000 до 139968).

В качестве начального состояния системы ( $t = 0$ ) было использовано случайное распределение полимерных цепей и мезоскопических частиц воды внутри ячейки моделирования. Для устранения влияния неучтенных особенностей начального распределения мы провели по три серии

независимых расчетов. Переход системы в равновесное состояние контролировался с помощью расчета параметра порядка [20]

$$\Lambda = \frac{1}{L^3} \sum_{i=A,B,W} \int (\rho_i^2(\mathbf{r}) / \rho^2 - f_i) dV, \quad (9)$$

где  $\rho_i(\mathbf{r})$  – локальная плотность подсистемы  $i$ ,  $\rho$  – средняя плотность всех компонент,  $f_i$  – объемная доля подсистемы  $i$ . Параметр порядка позволяет определить прекращение структурной перестройки системы. Близкие к нулю значения параметра порядка отвечают гомогенной системе, в то время как  $\Lambda \gg 0$  указывает на фазовое разделение.

Как правило, для каждого набора параметров в ячейке моделирования происходит быстрое фазовое разделение гидрофильных и гидрофобных звеньев полимерной цепи, при этом частицы воды формируют отдельную фазу. Такое поведение объясняется большим значением произведения  $N\chi_{AB}$ , которое показывает, что система находится в режиме сильной сегрегации. Морфология системы в целом стабилизируется уже в течении первых 50000 шагов интегрирования уравнений движения (1). Это хорошо показывает стабилизация параметра порядка  $\Lambda(t)$ , который для  $t > 50000\tau$  флюктуирует около хорошо определенного среднего значения. Опираясь на этот факт, максимальное время моделирования было ограничено значением  $t_{\max} = 1000000 \tau$ . Характерный пример фазового разделения в случае системы  $A_5B_{19}$ /вода для мезоскопических частиц воды ( $W$ ) и изменения параметра порядка (9) представлен на рис. 1.

В конечном состоянии для всех подсистем наблюдается хорошо выраженное негомогенное распределение мезоскопических частиц. Это иллюстрирует рис. 2, на котором выполнено построение среднечисленной плотности  $\rho_\alpha$  для МЧ на сечении  $(x, y, 0)$ , в случае  $A_5B_{19}$ /вода образующей инверсную цилиндрическую фазу для гидрофобной подсистемы  $B$ . Максимальные значения плотностей  $\rho_A$  и  $\rho_B$  приходятся на области, не заполненные водой. При этом гидрофобная подсистема формирует переходные зоны с размытой границей в которой присутствуют фазы  $B$  и  $W$  (см. рис. 2а,б,в). На рис. 2 г представлено комбинированное построение для всех подсистем. Отчетливо видно, что водные кластеры (при выбранном наборе параметров) образуют цилиндрические домены с гексагональной упаковкой, которые внедрены в матрицу полимера и покрыты «оболочкой» из гидрофильных звеньев. Наблюдаемое строение переходной зоны между гидрофобной фазой и водной по своему характеру согласуется с результатами работ по моделированию мембран на основе нафтона [3] и САПЭЭК [7].

Для всех выбранных систем конечная морфология демонстрирует сильную зависимость от начального состояния  $\{x_i(0), v_i(0)\}$  мезоскопических частиц и от длины ребра ячейки моделирования  $L$ . Поэтому мы варьировали  $L$  в пределах от  $21\sigma$  до  $36\sigma$ . Для каждого набора парамет-

ров в зависимости от конечного состояния системы было выполнено от трех до десяти независимых просчетов. Это позволило определить вероятность  $\omega(f_A, L)$  возникновения морфологий с различными пространственными группами симметрии. Значения  $\omega$  позволяют выполнить отбор найденных морфологий при фиксированном параметре  $f_A$  и  $L \in [21\sigma, 36\sigma]$ .

На рис. 3 представлены первые результаты среза фазовой диаграммы наиболее часто возникающих морфологий для гидрофобных звеньев полимерной матрицы. Примеры найденных биконтинуальных кубических морфологий представлены на рис. 4. Для их идентификации были рассчитаны структурные факторы системы и выполнено сравнение с рефлексами, характерными для этих структур (см. рис. 5). Из выявленных биконтинуальных кубических морфологий наибольшей вероятностью возникновения характеризуется гироидная структура, возникающая для цепей  $A_9B_{15}$ . Другие биконтинуальные структуры P и DD обладают меньшей вероятностью возникновения в сравнении с другими фазовыми разделениями в мембране, поэтому они отсутствуют на срезе фазовой диаграммы, представленной на рис. 3.

Как было уже отмечено выше, гироидная структура является наиболее подходящей для «идеальной» системы водных каналов в иономерной мембране, потому что, как и другие кубические морфологии, характеризуется системой водных каналов, обладающей перколяцией по трем независимым направлениям. Кроме того, симметрия данного упорядочения позволяет ожидать, что при уменьшении содержания воды в мембране характеристики водных каналов будут изменяться равномерно во всем объеме мембраны. Последнее означает, что такая мембрана будет обладать низким значением порога перколяции.

#### *Выводы*

В работе представлены первые результаты расчетов морфологии системы водных каналов иономерной мембраны на основе АВ-диблок-сополимера, выполненные в рамках метода диссипативной динамики. Полученные результаты показывают, что посредством изменения соотношения длин блоков можно получить проникающую (по трем независимым направлениям) систему водных каналов во всем объеме иономерной мембраны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-92005-ННС\_а). Авторы также благодарят суперкомпьютерный комплекс «Чебышев» НИИВЦ МГУ за предоставленные вычислительные мощности.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. // Fuel Cells. 2001. V. 1. № 1. P. 5.
2. Kreuer K. D., Paddison S., Spohr E. and Schuster M. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4637.
3. Wilson M. S., Gottesfeld S. // Electrochem J. Soc. 1992. V. 139. P. 28.
4. Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Yu S., Einsla B.R., Mc Grath J.E. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4587.
5. Parvole J., Jannasch P. // Macromolecules, 2008. V. 41. P. 3893.
6. Lakshmi V.V., Choudhary V., Varma I.K. // Macromol. Symp. 2004. V. 210. P. 21.
7. Комаров П.В., Веселов И.Н., Халатур П.Г. // Высокомолекулярные соединения. 2010. Т. 52. № 2. С. 279.
8. Park M.J., Downing K.H., Jackson A., Gomez E.D., Minor A.M., Cookson D., Weber A.Z., Balsara N.P. // Nano Lett. 2007. V. 7. № 11. P. 3547.
9. Förster S., Konrad M. // J.Mater.Chem. 2003. V. 13. P. 2671.
10. Fraaije J.G.E.M., van Vlimmeren B.A.C., Maurits N.M., Postma M., Evers O.A., Hoffman C., Altevogt P., Wood G.G // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 10. P. 4260.
11. Sides S.W., Kim B.J., Kramer E.J., Fredrickson G.H. // Phys. Rev. Lett. 2006. №96. P. 250601.
12. Hoogerbrugge P.J., Koelman J. // Europhysics Letters, 1992. V.19. P.155.
13. Koelman J.M.V.A., Hoogerbrugge P.J. // Europhysics Letters, 1993. V.21. P.363.
14. Espanol P., Warren P. // Europhysics Letters. 1995. V. 30. P. 191.
15. Groot R.D., Warren P.B. // J of Chem. Phys. 1997. V. 107. P. 4423.
16. Groot R.D., Warren P.B. // J of Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 8713.
17. Doi M., Edwards S. F. «The Theory of Polymer Dynamics» Oxford: Oxford Science Publications. UK, 1986.
18. Espanol P. Warren P. //Europhys. Lett. 1995. V. 30. P. 191.
19. Allen M.P., and Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, Oxford: UK. 1987. P 78–81.
20. Groot R.D., Madden T.J., Tildesley D.J. // J.Chem. Phys. 1999. V. 110. №19. P. 9739.
21. Wescott J.T., Qia Y., Subramanian L., Capehart, T.W. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 134702.

**INVESTIGATIONS OF SELF-ORGANIZATION OF AMPHIPHILIC  
DIBLOK IONOGENIC COPOLYMERS IN THE PRESENCE OF  
WATER: MESOSCOPIC MODELING**

**P.V. Komarov, I.N. Veselov, P.G. Khalatur**

*The main goal of this work is theoretical study of the possibility of using diblok amphiphilic copolymers for the creation of highly proton conductive membranes for fuel cells applications. The performed calculations are based on the method of dissipative particle dynamics.*