На правах рукописи

ВОЛГИН Игорь Вадимович

ДИФФУЗИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ В РАСПЛАВАХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Специальность 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

Санкт-Петербург

2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокомолекулярных соединений Российской академии наук

Научный руководитель: Люлин Сергей Владимирович, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук.

Крамаренко Елена Юльевна, Официальные оппоненты: профессор РАН, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное доцент. бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет М.В. Ломоносова», доцент кафедры физики полимеров и

Фаткуллин Наиль Фидаиевич,

кристаллов Физического факультета.

доктор физико-математических профессор, наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», профессор кафедры физики молекулярных систем Института физики.

имени

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «10» июня 2021 г. в 1100 часов на заседании диссертационного совета Д 002.229.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокомолекулярных соединений Российской академии наук по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31, конференц-зал.

С библиотеке диссертацией можно ознакомиться в научной Федерального Института государственного бюджетного учреждения науки высокомолекулярных Российской академии сайте ИВС PAH соединений наук И на по ссылке http://macro.ru/OLD_DOC/council/dis/VolginIV/VolginIV_dis.pdf.

Автореферат разослан « 2021 года. »

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физико-математических наук

Тощевиков Владимир Петрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В последнее время особое внимание исследователей уделяется изучению подвижности наночастиц и построению теорий их диффузии в полимерных жидкостях – растворах и расплавах полимеров. Во многом это обусловлено использованием наночастиц в качестве наполнителей в полимерных композитах, находящих все большее применение в качестве различных конструкционных и функциональных материалов. С другой стороны, это связано с возможностью определения свойств самих полимеров на основании данных о подвижности в них наночастиц.

Подвижность наночастиц в жидкостях может характеризоваться несколькими режимами диффузии. До столкновения с частицами среды, т.е. на фемто- или даже пикосекундных масштабах времен движение наночастицы происходит в баллистическом режиме диффузии, когда средний квадрат ее смещения является квадратичной функцией времени. Данный режим обычно наблюдается только в компьютерном моделировании. На больших пространственных масштабах диффузия наночастицы происходит в нормальном (или эйнштейновском) режиме, когда средний квадрат ее смещения пропорционален времени. Наличие баллистического и нормального режимов характерно для движения наночастиц в растворах низкомолекулярных соединений, однако отличительной особенностью диффузии наночастиц в полимерной жидкости является наличие промежуточного субдиффузионного режима, в котором средний квадрат их смещения пропорционален степенной функции времени с показателем от 0 до 1. Иначе говоря, движение наночастицы в субдиффузионном режиме происходит медленнее, чем в других режимах диффузии. В общем случае пространственно-временные масштабы различных режимов диффузии могут варьироваться в диапазоне от фемтосекунд и ангстремов (баллистический режим) до секунд и десятков нанометров (нормальный режим).

Теоретическое описание особенностей диффузии наночастиц возможно с применением различных подходов, которые условно можно разделить на две группы.

К первой из них относятся подходы, в которых диффузия рассматривается как физический процесс, обусловленный свойствами среды на молекулярном уровне (активационные теории, теории свободного объема, и др.). Областью применения таких теорий является интерпретация и объяснение экспериментальных данных о диффузионных свойствах молекул растворителей, красителей и др., т.е. особенностях их подвижности в нормальном режиме диффузии. Однако теоретическое описание особенностей движения наночастиц в субдиффузионном режиме было предложено лишь недавно в рамках теории Рубинштейна с соавт. [1], рассмотревших конкретный случай диффузии сферических наночастиц с применением скейлингового подхода.

Ко второй группе относятся универсальные подходы, допускающие точное описание диффузии как стохастического процесса с применением обобщенного уравнения Ланжевена (Generalized Langevin Equation, GLE-подход) или в рамках теории непрерывных во времени случайных блужданий (Continuous-Time Random Walk, CTRW-теория) [2]. С использованием этих подходов также возможно описание подвижности наночастиц в субдиффузионном режиме, наличие которого обусловлено особенностями взаимодействия наночастиц с окружающей средой (CTRW-теория) или ее динамическим поведением (GLE-подход).

Благодаря учету наличия субдиффузионного режима, как скейлинговый, так и описанные выше универсальные подходы, предоставляют возможность наиболее полного описания диффузии наночастиц. Тем не менее, принципиальное различие этих подходов приводит к тому, что на сегодняшний день не существует единой теории диффузии наночастиц в полимерных жидкостях. Решение данной проблемы требует более детального изучения особенностей подвижности наночастиц, например, с использованием компьютерного моделирования для определения применимости существующих подходов к описанию диффузии наночастиц в таких системах.

Фундаментальной основой теории Рубинштейна с соавт. является учет влияния подвижности полимеров на диффузию наночастиц. Наличие широкого спектра релаксационных процессов, происходящих на различных пространственно-временных масштабах в полимерной жидкости, приводит к тому, что основным фактором, определяющим особенности диффузии наночастицы, согласно теории Рубинштейна с соавт.. соотношение между характерными размерами становится в системе «полимер-наночастица». размеров рассматриваются В качестве этих диаметр наночастицы (*d*), корреляционная длина полимера в расплаве (ξ), являющаяся средним расстоянием между повторяющимися звеньями различных цепей полимера, а также длина участка цепи между зацеплениями (*lent*), равная средней контурной длине участка полимерной цепи между узлами топологических зацеплений физической сетки, формируемой достаточно длинными макромолекулами.

Поскольку основными результатами теории Рубинштейна с соавт. являются выражения для коэффициентов диффузии сферических наночастиц в зависимости от характерных размеров системы (*d*, *ξ* и *l*_{ent}), с момента появления этой теории основное внимание исследователей было направлено на изучение подвижности наночастиц именно в нормальном режиме диффузии с целью проверки справедливости полученных в теории выражений. Благодаря применению различных экспериментальных методов, а также компьютерного моделирования, на данный момент достаточно хорошо изучены особенности диффузии наночастиц, для которых $d \ge 0.8 I_{ent}$; для большинства полимеров значения lent лежат в диапазоне 5-10 нм. Результаты этих исследований подтверждают справедливость использования скейлингового подхода для описания диффузии наночастиц такого размера. Тем не менее, отсутствие данных о субдиффузионной подвижности наночастиц меньшего диаметра (*d* < 0,8*l*_{ent}) затрудняет дальнейшую проверку теории Рубинштейна с соавт. В этом случае (т.е. при $\xi < d < l_{ent}$) диффузия наночастицы определяется сегментальной подвижностью полимерных цепей и их локальной химической структурой на масштабах диаметра наночастицы.

На сегодняшний день наиболее важным является рассмотрение предельного случая диффузии наночастицы в расплаве полимера, когда ее диаметр не превосходит, т.е. сопоставим ($d \sim \xi$) или меньше ($d < \xi$), корреляционной длины ξ , равной в случае расплава сегменту Куна полимера I_K , который для большинства полимеров варьируется в диапазоне от 1 до 5 нм. Согласно теории Рубинштейна с соавт., диффузия в расплавах полимеров наночастиц с $d < \xi$ характеризуется наличием только баллистического и нормального режимов диффузии. Тем не менее, данное предположение нуждается в проверке, поскольку неоднородность (гетерогенность) химической структуры полимерной цепи на таких масштабах длин может иметь решающее значение в определении наличия и длительности субдиффузионного режима подвижности наночастиц.

В случае наличия режима субдиффузии актуальным становится вопрос о применении конкретного универсального теоретического подхода для точного описания подвижности наночастиц в данном режиме. Ответ на этот вопрос возможен только на основании результатов анализа диффузии наночастицы как стохастического процесса и характеризации его особенностей: стационарности, эргодичности, гауссовости, а также наличия корреляций в движении.

Решение описанных выше проблем приводит к необходимости тщательного выбора объектов исследования, т.е. рассмотрения предельно малых сферических наночастиц и полимеров достаточно сложной химической структуры, характеризующейся существенной неоднородностью (т.е. отсутствием ее повторяемости на масштабах длин, сопоставимых с диаметром наночастиц). Одним из наиболее подходящих классов полимеров, удовлетворяющих данному условию, являются полимиды (ПИ), содержащие в цепи ароматические и гетероциклические группы. Благодаря этому неоднородность химической структуры ПИ распространяется на бо́льшие расстояния, чем у полимеров более простой структуры. В связи с этим характер подвижности наночастиц в расплавах ПИ в

субдиффузионном и нормальном режимах диффузии должен в большей степени определяться особенностями локальной химической структуры макромолекул.

Корреляционная длина ПИ в расплавах варьируется в диапазоне 2-10 нм, поэтому в качестве исследуемых наночастиц возможно рассмотрение фуллеренов C_{60} ($d \approx 1$ нм) и C_{240} ($d \approx 2$ нм). Их размеры, сферическая симметричность и электрическая нейтральность позволяют рассматривать эти наночастицы в качестве идеальных модельных объектов для изучения диффузии в компьютерном моделировании. Стоит отметить, что исследование диффузии фуллеренов в расплавах полиимидов имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение, связанное с актуальностью использования данных объектов при разработке композиционных материалов, применяемых в различных высокотехнологичных отраслях промышленности.

Проверка применимости различных теоретических подходов для описания диффузии наночастиц в расплавах полимеров требует одновременного наличия данных о подвижности как наночастиц, так и полимерных цепей. Это ставит вопрос о выборе метода исследования, позволяющего рассматривать различные динамические процессы в системе «полимер-наночастица» в широком диапазоне пространственно-временных масштабов. На сегодняшний день в решении этой задачи экспериментальные методы доказали свою эффективность лишь при оценке особенностей подвижности достаточно больших наночастиц в нормальном режиме диффузии в расплавах полимеров простой химической структуры. Однако возможность экспериментального изучения подвижности наночастиц на меньших пространственно-временных масштабах в расплавах полимеров сложной химической структуры (таких как ПИ) может представлять существенные трудности. Когда *d* ~ ξ, пространственный масштаб перехода наночастицы ИЗ субдиффузионного в нормальный режим диффузии находится в нанометровом диапазоне размеров, а временной масштаб перехода в данный режим соответствует десяткам наносекунд. поэтому для исследования подвижности таких наночастиц более перспективным представляется применение компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

Преимущество компьютерного моделирования заключается в возможности изучения зависимости особенностей диффузии наночастиц от локальной химической структуры полимеров и их подвижности – как на уровне отдельных атомов (полноатомные модели), так и групп атомов (крупнозернистые модели). С другой стороны, использование современных многопроцессорных вычислений в компьютерном моделировании позволяет рассматривать динамические процессы на масштабах времен вплоть до нескольких микросекунд, то есть может охватывать все режимы диффузии наночастиц с диаметрами $d < \xi$ в расплавах полимеров.

Таким образом, исследование диффузии сферических наночастиц, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах, с применением компьютерного моделирования представляет собой **актуальную** задачу физики полимеров. Ее решение необходимо как для более глубокого понимания особенностей подвижности таких наночастиц в расплавах полимеров, так и для практического использования данных об их подвижности для определения характеристик полимеров, имеющих важное значение с точки зрения оптимизации процессов разработки новых полимерных нанокомпозитов по расплавной технологии.

Целью диссертационной работы является установление механизмов подвижности наночастиц в расплавах гетероциклических полимеров методами компьютерного моделирования с применением моделей различной степени детализации химической структуры макромолекул и определение возможности описания реологического поведения расплавов полимеров на основании данных о подвижности в них наночастиц.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

• разработка полноатомных и крупнозернистых моделей гетероциклических полимеров и наночастиц и проведение компьютерного моделирования их диффузии в расплавах;

• определение пространственно-временных масштабов различных режимов диффузии наночастиц и установление механизмов их подвижности в данных режимах;

• исследование влияния особенностей химической структуры гетероциклических макромолекул на диффузию наночастиц;

• выбор универсального теоретического подхода, допускающего точное описание подвижности наночастиц в различных режимах диффузии;

• расчет реологических характеристик расплавов полимеров на основании данных о подвижности в них наночастиц;

• сравнение результатов компьютерного моделирования диффузионных свойств наночастиц и реологических характеристик полимеров с экспериментальными данными.

Для решения поставленных задач в качестве объектов исследования были выбраны сферически симметричные фуллерены С60 и С240, а также гетероциклический полиимид Р-ОДФО, синтезируемый в ИВС PAH на основе диангидрида 1,3-бис-(3′,4-дикарбоксифенокси) бензола P) (диангидрид И диамина 4,4'-бис-(4''-аминофенокси) дифенила (диамин ОДФО) (см. Рисунок 1). Выбор в качестве объектов исследования фуллеренов С60 и С240, диаметры которых составляют 1 и 2 нм, соответственно, а также полиимида Р-ОДФО с сегментом Куна 2,6 нм, позволил выполнить проверку теории Рубинштейна с соавт. для случая, когда диаметр наночастиц не превосходит корреляционной длины полимера в расплаве. Также с целью верификации разработанных моделей фуллеренов было проведено дополнительное компьютерное моделирование диффузии фуллерена PC₆₁BM (метиловый эфир [6,6]-фенил-С₆₁-масляной кислоты), являющегося производным С60 и отличающегося от него наличием боковой группы на поверхности, в региорегулярном поли(3-гексилтиофене) (ПЗГТ). Рассмотрение систем на основе РС61ВМ и ПЗГТ обусловлено возможностью сравнения результатов диффузионных компьютерного моделирования свойств фуллерена PC₆₁BM представленными в литературе экспериментальными данными.

Методы исследования.

Решение поставленных задач требует получения данных о динамических процессах, происходящих в системе «полимер-наночастица» на различных пространственновременных масштабах. В связи с этим для проведения исследований выбрано компьютерное моделирование методом молекулярной динамики. С применением этого метода возможно исследование динамического поведения многоатомных систем, полноатомных моделей, учитывающих структуру описываемых С помощью как компонентов систем на уровне отдельных атомов, так и крупнозернистых моделей, в которых структурными элементами выступают группы атомов. Такой подход позволил определить влияние локальной химической структуры полимерных цепей на особенности подвижности наночастиц, в то время как применение апробированных теоретических методик анализа диффузии наночастиц обеспечило получение достоверной информации о механизмах их подвижности в различных режимах диффузии.

Научная новизна диссертационной работы обусловлена тем, что в ней впервые:

• проведено микросекундное компьютерное моделирование диффузии сферических наночастиц в расплавах гетероциклических полимеров с применением как полноатомных моделей, так и крупнозернистых моделей различной степени детализации;

• показано наличие режима субдиффузионной подвижности для сферических наночастиц, диаметры которых не превышают корреляционной длины полимеров в расплавах;

• подтверждена определяющая роль локальной химической структуры полимерной цепи в субдиффузионной подвижности сферических наночастиц в полимерных расплавах;

• выполнен анализ диффузии сферических наночастиц и выбран теоретический подход, в рамках которого возможно точное описание их диффузии в расплавах полимеров;

• установлены механизмы подвижности сферических наночастиц в субдиффузионном и нормальном режимах диффузии;

 показана возможность расчета реологических характеристик расплавов полимеров на основании данных о субдиффузионной подвижности в них сферических наночастиц, диаметры которых не превышают корреляционной длины полимеров в расплавах.

Теоретическая практическая значимость. Результаты И компьютерного моделирования диффузии фуллеренов в расплавах гетероциклических полимеров, полученные в диссертационной работе, показали необходимость учета наличия режима сферических наночастиц, диаметры которых субдиффузии не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах, при рассмотрении диффузии таких наночастиц в рамках скейлингового подхода. Кроме того, подтверждена возможность данных о подвижности наночастиц для реологических использования оценки характеристик новых гетероциклических полимеров, а также композиционных материалов на их основе на этапе теоретического исследования таких систем в компьютерном моделировании.

Положения, выносимые на защиту:

1. Диффузия в полимерных расплавах сферических наночастиц, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимеров, характеризуется наличием трех режимов диффузии: баллистического, субдиффузионного и нормального. Переход наночастиц в нормальный режим и их диффузия в этом режиме происходит по механизму «прыжков».

2. Движение сферических наночастиц в субдиффузионном режиме в расплавах полимеров определяется трансляционной подвижностью фрагментов полимерных цепей, характерные размеры которых не превышают диаметра наночастиц, а время их диффузии в данном режиме зависит от особенностей локальной химической структуры макромолекул и степени ее гетерогенности на масштабах диаметра сферической наночастицы.

3. Теоретическое описание в рамках скейлингового подхода диффузии сферических наночастиц, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах, корректно для баллистического и нормального режимов диффузии наночастиц, но при этом может не учитываться наличие субдиффузионного режима их подвижности, обусловленного гетерогенностью химической структуры макромолекул.

4. Точное описание движения фуллеренов в режиме субдиффузии возможно в рамках обобщенного уравнения Ланжевена, что позволяет использовать данные о субдиффузионной подвижности фуллеренов как пробных наночастиц для предсказания реологического поведения полимеров.

Обоснованность и достоверность полученных данных обусловлена применением апробированных ранее методик создания, уравновешивания и моделирования сложных гетероциклических полимеров, полимерных систем на основе использованием современного программного пакета Gromacs, в котором предусмотрена возможность моделирования методом молекулярной динамики на многопроцессорных вычислительных комплексах, что обеспечивает проведение моделирования исследуемых систем на микросекундном масштабе времен, соответствием выводов диссертационной работы результатам других исследований в области компьютерного моделирования диффузии наночастиц в полимерных системах, а также согласием результатов компьютерного моделирования энергий активации диффузии фуллерена С₆₀ в Р-ОДФО и коэффициентов диффузии PC₆₁BM в ПЗГТ с экспериментальными данными по диффузионным свойствам этих фуллеренов в гетероциклических полимерах.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работы представлены на 9 международных и 3 всероссийских конференциях:

• 11-ой, 12-ой, 13-ой и 14-ой Международной Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Россия, Санкт-Петербург, 9-12 ноября 2015 г., 14-17 ноября 2016 г., 13-16 ноября 2017 г., 12-14 ноября 2018 г.);

• 10-ом Международном симпозиуме «Polyimides and High Performance Polymers» (Франция, Монпелье, 5-8 июня 2016 г.);

• Первой Всероссийской конференции с элементами научной школы «Компьютерное моделирование гетероциклических полимеров» (в рамках кластера конференций ОргХим – 2016) (Россия, Санкт-Петербург, 29 июня - 1 июля 2016 г.);

• VI Всероссийской Научной Конференции (с Международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Россия, Иваново, 3-7 октября, 2016 г.);

• 9-ом Международном Симпозиуме «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems» (Россия, Санкт-Петербург, 19-23 июня 2017 г.);

• Четвертой международной конференции по термопластичным полимерам (Италия, Терни – Рим, 11-17 октября 2017 г.);

• Международной студенческой конференции «Science and Progress-2017» (Россия, Санкт-Петербург – Петергоф, 13-17 ноября 2017 г.);

• Шестом международном симпозиуме «Frontiers in Polymer Science» (Венгрия, Будапешт, 5-8 мая 2019 г.);

• IV Всероссийской школе молодых ученых «Физикохимия полимеров и процессов их переработки» (Россия, Иваново, 16-19 сентября 2019 г.).

По материалам диссертационной работы опубликовано 24 печатные работы (в том числе 6 статей в рецензируемых журналах, 1 глава в книге и 17 тезисов докладов). Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук в Лаборатории теории и моделирования полимерных систем по темам «Структура и динамика многокомпонентных полимерных систем: теория и эксперимент» (2014-2016 гг., гос. рег. номер № 0120137257) и «Физические основы связи структурной организации и молекулярной подвижности полимерных систем с их химическим строением» (2017-2019 гг., гос. рег. номер Nº AAAA-A16-116071450046-9; 2020-2022 ΓГ., гос. рег. N⁰ номер AAAA-A20-120022090038-1), а также гранта Российского фонда фундаментальных исследований на «Структурные свойства фуллерен-содержащих нанокомпозитов тему на основе функциональных гетероциклических полимеров: моделирование методом молекулярной динамики» (2015-2017 гг., № 15-03-07614) и в рамках выполнения работ по мегагранту Правительства Российской Федерации (Постановление Правительства РФ № 220 от 9 апреля 2010 года, Договор № 14.Z50.31.0002)

Структура и объём работы. Диссертационная работа изложена на 136 страницах и включает в себя введение, три главы, заключение, выводы и список цитируемой литературы (150 наименований), содержит 26 рисунков и 4 таблицы.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, подготовке и проведении компьютерного моделирования, а также обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и докладов на конференциях.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** описана актуальность темы диссертации, научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В Главе 1 рассмотрены различные теоретические подходы к описанию диффузии частиц в низкомолекулярных и полимерных жидкостях, введены основные характеристики, используемые для описания особенностей подвижности частиц, а именно функция среднеквадратичного смещения

$$\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle = \langle (\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t))^2 \rangle_t \tag{1}$$

и собственная часть пространственно-временной корреляционной функции Ван Хова

$$G_S(r,\Delta t) = \langle \delta[r - |\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)|] \rangle_t, \tag{2}$$

где $\vec{r}(t)$ и $\vec{r}(t + \Delta t)$ – радиус-векторы центра масс частицы в момент времени *t* и *t*+ Δt , соответственно, а <...>_t – обозначает усреднение по всем моментам времени *t* в траектории наночастицы.

Функция $G_S(r, \Delta t)$ имеет смысл вероятности обнаружения центра масс рассматриваемой частицы в точке пространства с радиус-вектором $\vec{r}(t + \Delta t)$ через время Δt при условии, что в момент времени *t* она находилась в точке $\vec{r}(t)$. Умножение $G_S(r, \Delta t)$ на $4\pi r^2$ дает плотность распределения вероятностей смещений частицы.

Особое внимание в данном разделе уделено анализу работ, посвященных исследованию диффузии наночастиц в расплавах полимеров с использованием как экспериментальных методов, так и компьютерного моделирования. Учитывая спектр исследованных ранее систем, показана необходимость изучения диффузии в расплавах полимеров сферических наночастиц, диаметры которых не превышают сегментов Куна полимеров. Сформулированы проблемы, связанные с исследованием таких систем методами компьютерного моделирования. В заключении обсуждена возможность использования данных о подвижности наночастиц для прогнозирования реологического поведения полимеров в рамках компьютерного моделирования.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Глава 2 посвящена описанию выбора объектов исследования, методик создания начальных конфигураций рассматриваемых систем, их уравновешивания, изучения подвижности наночастиц, а также параметров компьютерного моделирования.

В качестве объектов исследования были рассмотрены гетероциклические полимеры (синтезируемый в ИВС РАН термопластичный полиимид Р-ОДФО, а также региорегулярный поли(3-гексилтиофен)) и фуллерены различного типа (С₆₀, его производный РС₆₁ВМ, а также С₂₄₀), диаметры которых не превосходят сегментов Куна рассматриваемых полимеров, Рисунок 1.



Рисунок 1 – Строение повторяющихся звеньев гетероциклических полимеров а) Р-ОДФО и б) ПЗГТ, а также химическая структура фуллеренов в) С₆₀, г) РС₆₁ВМ и д) С₂₄₀.

В ходе исследования было рассмотрено 3 системы: Р-ОДФО/С₆₀, Р-ОДФО/С₂₄₀ и ПЗГТ/РС₆₁ВМ. Каждая из них содержала 1 наночастицу, что для рассматриваемых размеров кубических ячеек моделирования (длина ребра ≈ 6 нм) составляло не более 2 масс. %. Компьютерное моделирование с применением метода молекулярной динамики выполнено в программном пакете Gromacs, оптимизированном для выполнения расчетов на многопроцессорных вычислительных комплексах. Для параметризации взаимодействий в полноатомных моделях было выбрано силовое поле Gromos53a5 [3], которое успешно применялось ранее для прогнозирования свойств гетероциклических полимеров и нанокомпозитов на их основе, содержащих углеродные наночастицы (нанотрубки, графен) в качестве наполнителя.

Рассмотрение диффузии фуллеренов в системах на основе Р-ОДФО важно с точки зрения проверки теории Рубинштейна с соавт., в частности, предположения об определяющей роли локальной структуры макромолекул в субдиффузионной подвижности наночастиц. С другой стороны, выбор ПЗГТ и фуллерена РС₆₁ВМ в качестве объектов исследования обусловлен тем, что в литературе существует большой объем экспериментальных данных о системах на их основе, в частности, о подвижности РС₆₁ВМ в ПЗГТ. В связи с этим, рассмотрение диффузии фуллерена в системе ПЗГТ/РС₆₁ВМ целесообразно с точки зрения сравнения результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными, что необходимо для верификации используемых методов и моделей в компьютерном моделировании. В свою очередь, система Р-ОДФО/С₂₄₀ была рассмотрена в качестве дополнительной на этапе проверки применимости фуллеренов как пробных частиц для определения реологических характеристик Р-ОДФО (см. Главу 3, раздел 3.7).

Изучение диффузионных свойств фуллеренов и механизмов их подвижности в расплавах полимеров выполнялось с применением полноатомных моделей. Однако, при исследовании влияния особенностей химической структуры макромолекул Р-ОДФО на диффузию фуллерена С₆₀ моделирование также же выполнялось с использованием двух крупнозернистых моделей Р-ОДФО, характеризуемых различной степенью «огрубления» его исходной атомистической структуры, Рисунок 2.



Рисунок 2 – Структура повторяющегося звена Р-ОДФО в крупнозернистых моделях СG1 и СG2. Для каждой из моделей линиями обозначены типы «крупнозернистых» частиц и их условные обозначения (сверху). Модель CG1 разработана к.ф-м.н. С. В. Лариным (ИВС РАН) Параметризация взаимодействий между крупнозернистыми частицами в рассмотренных моделях была выполнена с применением метода итеративной инверсии Больцмана (Iterative Boltzman Inversion) [4] на основании результатов компьютерного моделирования с помощью полноатомных моделей.

Для проведения компьютерного моделирования был использован метод молекулярной динамики. Моделирование проводилось в NpT ансамбле. Влияние краевых эффектов, возникновение которых возможно на границах ячеек моделирования, было исключено за счет использования периодических граничных условий.

Создание начальных конфигураций систем Р-ОДФО/С60 и ПЗГТ/РС61ВМ, а также их последующее уравновешивание выполнено согласно методике, предложенной С.В. Люлиным с соавт. [5]. Уравновешивание исследуемых систем проводилось при T = 600 K,отвечающей расплавному состоянию рассматриваемых температуре полимеров, и давлении *p* = 1 бар на микросекундном диапазоне времен. Создание системы Р-ОДФО/С240 проводилось путем удаления фуллерена С60 из системы Р-ОДФО/С₆₀, увеличения объема образовавшейся полости и вставки в нее фуллерена С₂₄₀.

После уравновешивания исследуемых систем выполнялось основное моделирование при 600 К в течение 1 мкс. а также дополнительное моделирование длительностью 500 нс из независимых начальных конфигураций, выбранных из траектории основного моделирования и соответствующих временам t = 1; 1,5 и 2 мкс (для системы Р-ОДФО/С₆₀) и t = 0.5; 1,0 и 1,5 мкс (для системы ПЗГТ/РС₆₁ВМ). Для систем, содержащих фуллерены С₆₀ и РС₆₁ВМ, и рассмотренных с использованием полноатомных моделей, также проводилось моделирование в течение 500 нс при температурах T = 530, 550, 650,700 К (для P-ОДФО/С₆₀) и *T* = 425 и 600 К (для ПЗГТ/РС₆₁ВМ). Полученные траектории использовались для определения наличия различных режимов диффузии фуллеренов и определения их диффузионных свойств, а также для установления механизмов подвижности фуллеренов в различных режимах диффузии при учете информации о динамических процессах, происходящих в полимере. Таким образом, общее время основного моделирования исследуемых систем составило 13 мкс.

Для выбора универсального теоретического подхода для точного описания подвижности фуллерена, выполнялся анализ его диффузии как стохастического процесса. Это потребовало определения того, является ли рассматриваемый процесс стационарным и эргодическим, характеризуется ли он наличием корреляций, а также является ли он гауссовским. Окончательный ответ на вопрос о том, в рамках какого из подходов (CTRW-теории или GLE-подхода) возможно точное описание диффузии фуллеренов в расплаве полимера, был основан на анализе полученных результатов, следуя «дереву решений», предложенному в работе Мероз и Соколова [2]. Стоит отметить, что в этом случае изучение диффузии фуллеренов проводилось без анализа динамических процессов, происходящих в полимере.

Для определения возможности расчета реологических характеристик полимеров на основании данных о подвижности в них фуллеренов, была рассмотрена система Р-ОДФО/С₆₀. Расчет реологических характеристик Р-ОДФО выполнялся с применением обобщенного соотношения Стокса-Эйнштейна [6]:

$$G^{*}(\omega) = \frac{k_{B}T}{\pi \cdot R_{particle} \cdot i\omega \cdot F\{<\Delta r^{2}(\Delta t)>\}},$$
(3)

где k_B – константа Больцмана, $R_{particle}$ – радиус фуллерена, T – температура, при которой проводятся измерения, ω – частота (1/ Δt), $F\{<\Delta r^2(\Delta t)>\}$ – обозначает преобразование Фурье функции среднеквадратичного смещения центра масс фуллерена C₆₀.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Граничные условия на поверхности фуллеренов

Выполнена оценка особенностей взаимодействия «полимер-наночастица» в системе Р-ОДФО/С₆₀ путем расчета парных функций распределения g(r) между центром масс фуллерена С₆₀ и атомами Р-ОДФО и соответствующих им потенциалов средней силы U_{MF} :

$$U_{MF} = -k_B T \ln g(r). \tag{4}$$

Показано, что величина потенциального барьера, связанная с наличием атомов полимера вокруг фуллерена, составляет 2,8 кДж/моль. Учитывая, что флуктуации тепловой энергии при 600 К составляют около 5 кДж/моль, можно сделать вывод, что взаимодействия между полимером и фуллереном носят характер отталкивания. Это позволяет рассматривать полученные в дальнейшем результаты в рамках теории Рубинштейна с соавт.

3.2. Режимы диффузии фуллеренов в расплавах полимеров

В данном разделе обсуждается наличие различных режимов диффузии фуллеренов в системах Р-ОДФО/С₆₀ и ПЗГТ/РС₆₁ВМ. Показано, что среднеквадратичные смещения (уравнение 1) центров масс фуллеренов характеризуются наличием трех режимов диффузии: баллистического ($<\Delta r^2(\Delta t) > \sim \Delta t^2$), субдиффузионного ($<\Delta r^2(\Delta t) > \sim \Delta t^2$), Рисунок 3.



Рисунок 3 (a) Временные зависимости среднеквадратичных смешений центров масс фуллеренов С₆₀ в Р-ОДФО (черные открытые кружки) и РС61ВМ в ПЗГТ (красные открытые ромбики) при 600 K. представленные B логарифмических координатах. Черной штрихованной линией обозначена величина смещений, соответствующая квадрату диаметра фуллерена C60. Сплошными линиями обозначены наклоны различных режимах в диффузии.

Баллистический режим диффузии фуллеренов на масштабах времен до пикосекунд соответствует быстрому и свободному движению фуллеренов под действием сил инерции между соударениями с атомами полимера [7]. На временных масштабах от пикосекунд до десятков наносекунд диффузия фуллеренов происходит в субдиффузионном режиме. Согласно теории Рубинштейна с соавт., этот режим возникает вследствие влияния на диффузию сферических наночастиц подвижности фрагментов полимерной цепи, характерные линейные размеры которых сопоставимы с диаметрами наночастиц. На масштабах времен сотен наносекунд диффузия фуллеренов происходит в нормальном режиме диффузии. Для получения статистически значимых результатов об особенностях подвижности наночастиц в этом режиме потребовалось проведение моделирования на гораздо бо́льшем, микросекундном, диапазоне времен. Стоит отметить, что на сегодняшний день данный масштаб времен является предельно доступным в использованием компьютерном моделировании С полноатомных моделей для рассматриваемых размеров ячеек.

Другой важный вывод, следующий из анализа полученных результатов, заключается в том, что подвижность сферических наночастиц, диаметры которых не превышает корреляционной длины полимеров в расплавах, характеризуется наличием трех режимов диффузии (баллистического, субдиффузионного и нормального). Стоит отметить, что наличие субдиффузионного режима было также показано и для диффузии гелия в расплаве Р-ОДФО.

3.3. Диффузионные свойства фуллеренов в полимерах

В данном разделе приведены результаты расчета диффузионных характеристик фуллеренов (энергий активации диффузии и коэффициентов диффузии) в компьютерном моделировании и выполнено их сопоставление с представленными в литературе экспериментальными данными, Рисунок 4.



Рисунок 4 – (а) Зависимости коэффициентов диффузии фуллерена С₆₀ в полиимиде Р-ОДФО, рассчитанные в компьютерном моделировании, (открытые ромбики) и в сополиимиде **ΔΦΟ-ΠΦ-ΠΡΜ**, синтезируемом на основе 3,3',3,4'-дифенилоксида тетракарбоновой (ДФО). парафенилендиамина (ΠΦ) кислоты 2,5-бис(4-аминофенил)-пиримидина (ПРМ), определенные в эксперименте (открытые кружки), от обратной температуры, представленные в полулогарифмических координатах. (б) Зависимость коэффициентов диффузии РС61ВМ в ПЗГТ от обратной температуры в моделировании (открытые ромбики) и эксперименте (открытые кружки). Сплошные линии на графиках соответствуют аппроксимациям аррениусовскими функциями $D = D_0 e^{-E_a/k_BT}$ (конкретные значения Е_а для каждой системы приведены на графике).

Анализ данных, представленных на Рисунке 4, свидетельствует о согласии по порядку величины энергий активации диффузии фуллерена С₆₀ в Р-ОДФО, определенных в компьютерном моделировании, с экспериментальными данными по его диффузии в сополиимиде ДФО-ПФ-ПРМ (Рисунок 4а). Кроме того, из Рисунка 4б следует, что коэффициенты диффузии метанофуллерена РС₆₁ВМ при 425 и 600 К хорошо ложатся на экспериментальную аррениусовскую зависимость для коэффициентов диффузии, что свидетельствует о количественном согласии энергий активации диффузии фуллерена. Таким образом, полученные результаты подтверждают корректность используемых в данной работе методов и моделей.

3.4. Теоретический подход, допускающий точное описание подвижности фуллеренов в расплавах полимеров

В данном разделе представлены результаты исследования свойств стохастического процесса, соответствующего диффузии фуллеренов в расплавах полимеров, на примере рассмотрения системы Р-ОДФО/С₆₀ при 600 К. Полученные результаты показали, что подвижность фуллерена С₆₀ в субдиффузионном режиме в расплаве Р ОДФО является стационарным, эргодическим и гауссовским процессом, который характеризуется наличием корреляций. Таким образом, точное описание подвижности фуллеренов возможно в рамках *обобщенного уравнения Ланжевена*. Тот факт, что это уравнение является основой метода пробной частицы (микрореологии) [7], позволяет предположить, что данные о подвижности фуллерена в субдиффузионном режиме могут быть использованы для оценки реологических характеристик полимеров.

3.5. Подвижность фуллерена С60 в субдиффузионном режиме

В этом разделе приведены результаты исследования механизма подвижности фуллерена С₆₀ в расплаве Р-ОДФО в субдиффузионном режиме и выполнена оценка влияния неоднородности (гетерогенности) локальной химической структуры макромолекул ПИ на особенности подвижности фуллерена в этом режиме.

С точки зрения теории Рубинштейна с соавт., режим субдиффузии возникает под влиянием подвижности фрагментов полимерных цепей, сравнимых по размеру с наночастицей. Для проверки данного утверждения были рассчитаны среднеквадратичные смещения центра масс фуллерена и дифенильного фрагмента цепи Р-ОДФО, Рисунок 5.



Рисунок 5 – Временные зависимости среднеквадратичных смещений центра масс фуллерена С₆₀ (открытые красные кружки) и дифенильного фрагмента цепи Р-ОДФО (открытые черные ромбики), представленные в логарифмических координатах. На вставке представлено повторяющееся звено Р-ОДФО, в котором дифенильный фрагмент выделен красной стрелкой. Пунктирные линии соответствуют характерным масштабам размеров – квадратам диаметра фуллерена С₆₀ (нижняя линия) и сегмента Куна Р-ОДФО (верхняя линия).

Как видно из Рисунка 5, среднеквадратичные смещения фуллерена на масштабах субдиффузионного режима практически совпадают с соответствующими значениями для дифенильного фрагмента (аналогичные результаты были получены и для фталимидных фрагментов). Это свидетельствует о том, что движение фуллерена в данном режиме

определяется трансляционной подвижностью фрагментов полимерных цепей, характерный размер которых сопоставим с диаметром фуллеренов, что подтверждает соответствующее положение теории Рубинштейна с соавт.

Наряду с подвижностью фрагментов полимерных цепей, другим важным фактором, определяющим особенности диффузии наночастиц, является локальная химическая структура данных фрагментов на масштабах размеров, сопоставимых с диаметром сферических наночастиц. Для проверки данного утверждения диффузия фуллерена С₆₀ в системе Р-ОДФО/С₆₀ была изучена с помощью крупнозернистых моделей, в которых цепи Р-ОДФО имели различную степень неоднородности химической структуры (при этом фуллерен в каждой из моделей был представлен в качестве одной крупнозернистой частицы). По аналогии с анализом, выполненным ранее, были рассчитаны кривые среднеквадратичного смещения центра масс фуллерена и дифенильного фрагмента, который представлен в различных моделях разным количеством крупнозернистых частиц, Рисунок 6.



Рисунок 6 – Временные зависимости среднеквадратичных смещений центра масс фуллерена С₆₀ (сплошная красная линия) и дифенильного фрагмента цепей ПИ (пунктирная черная линия) в системе Р-ОДФО/С₆₀, моделирование которой проводилось с помощью двух крупнозернистых моделей Р-ОДФО, характеризуемых (а) большей (модель CG1) и (б) меньшей (модель CG2) степенью «огрубления» химической структуры макромолекул ПИ.

Из Рисунка 6 следует, что «огрубление» химической структуры полимерной цепи приводит к значительному увеличению подвижности фуллерена и более быстрому переходу в нормальный режим диффузии. При этом масштаб времен, на котором движение фуллерена происходит в режиме субдиффузии, существенно сокращается. В частности, функции среднеквадратичного смещения дифенильного фрагмента и С60 в модели CG1 становятся сопоставимыми на масштабах длин $<\Delta r^2(\Delta t) > \approx 1$ нм², как и в полноатомных системах, однако на меньшем масштабе времени $\Delta t \approx 1$ нс. С другой стороны, в модели CG2, расхождение между функциями среднеквадратичного смещения происходит на меньших масштабах размеров $< \Delta r^2(\Delta t) > \approx 0.02$ нм² и времени $\Delta t \approx 0.1$ нс. Таким образом, различие в пространственно-временных масштабах свидетельствует об определяющей роли локальной структуры полимерной цепи в возникновении субдиффузионного режима подвижности наночастиц, что подтверждает справедливость теории Рубинштейна с соавт. Кроме того, из полученных результатов следует, что исследование субдифузионной подвижности наночастиц в компьютерном моделировании выполняться должно применением крупнозернистых моделей, сохраняющих С особенности структуры полимерной цепи на масштабе размера наночастиц.

3.6. Механизм диффузии фуллерена С60 в нормальном режиме

Для определения механизма подвижности фуллерена С₆₀ в нормальном режиме диффузии на предварительном этапе был выполнен визуальный анализ траектории центра масс фуллерена С₆₀ в расплаве полиимида Р-ОДФО, Рисунок 7а.



Рисунок 7 – (а) Траектория центра масс фуллерена С₆₀ в расплаве Р-ОДФО в течение 100 нс моделирования. Стрелкой указано направление движения фуллерена между двумя областями пространства («клетками»), в которых движение фуллерена ограничено. (б) Временная корреляционная функция P(t), описывающая вероятность нахождения фуллерена внутри сферы с радиусом $r_{max} = 1,1$ нм (открытые квадратики). Красная штрихованная линия соответствует аппроксимации P(t) экспоненциальной функцией вида $e^{-t/\tau}$, где τ - среднее время пребывания фуллерена в «клетке».

Анализ Рисунка 7а наглядно показывает, что движение фуллерена в течение 100 нс происходит в результате «прыжка» между областями пространства (или «клетками»).

В качестве критерия выхода из подобных «клеток» можно рассматривать величину смещения r_{max} , в результате которого происходит преодоление фуллереном энергетического барьера, связанного с наличием полимера вокруг него. Из анализа потенциала средней силы, следует, что величина такого смещения составляет около 1,1 нм. С учетом данного значения r_{max} , был выполнен анализ временной корреляционной функции, описывающей вероятность нахождения фуллерена внутри «клетки», Рисунок 76:

$$P(t) = 1 - \langle p(t) \rangle,$$
(5)

где p(t) = 0, если $r \le r_{max}$ и p(t) = 1, если $r > r_{max}$.

Аппроксимация функции P(t) экспоненциальной зависимостью позволяет оценить среднее время нахождения фуллерена внутри «клетки»: $\tau = 18$ нс. Таким образом, оценка длительности пребывания в «клетках» показывает, что движение фуллерена в них происходит в режиме субдиффузии, т.е. определяется подвижностью фрагментов полимерных цепей и их локальной структурой (см. Раздел 3.5).

Предположение о том, что диффузия фуллерена происходит посредством «прыжков» было подтверждено на следующем этапе при анализе плотности распределения вероятностей смещений центра фуллерена $4\pi r^2 G_{\rm s}(r,\Delta t)$ масс было обнаружено, (см. уравнение 2). В частности, что на масштабах времен, превышающих т, на графиках данных функций происходит появление локального максимума (или «плеча»), Рисунок 8а.



Рисунок 8 – (а) Плотность распределения вероятностей смещений центра масс фуллерена C_{60} в расплаве Р-ОДФО при температуре T = 600 К для $\Delta t = 18$, 24 или 30 нс (открытые символы). Линии различного типа соответствуют теоретическому виду функций $4\pi r^2 G_S(r, \Delta t)$ в пределе больших времен (см. уравнение 6). Стрелкой обозначено положение локального максимума («плеча»). (б) Плотность распределения вероятностей смещений центра масс фуллерена C₆₀ в расплаве Р-ОДФО при температуре T = 600 К для $\Delta t = 60$ нс (открытые оранжевые кружки). Оранжевая штриховая линия соответствует теоретическому виду функций $4\pi r^2 G_S(r, \Delta t)$ в пределе больших времен (см. уравнение 6). Черными пунктирными линиями отмечены гауссовые функции, а их сумма представлена сплошной линией.

С увеличением масштаба времен диффузии на графиках плотности распределения вероятностей смещений появляется большее число локальных максимумов, Рисунок 8б. Таким образом, в компьютерном моделировании наблюдается отклонение формы функций Ван Хова от их теоретического вида для нормального режима диффузии, т.е. функции Гаусса [8]:

$$G_{S}(r,\Delta t) = (4\pi D\Delta t)^{-3/2} e^{-\frac{r^{2}}{4D\Delta t}},$$
(6)

где *D* – коэффициент диффузии частицы, определяемый по углу наклона функции среднеквадратичного смещения в нормальном режиме диффузии, *∆t* – масштаб времен диффузии.

Подобные отклонения характерны для диффузии газов в стеклообразных полимерах или малых молекул в жидких кристаллах, для которых также характерен скачкообразный характер движения, т.е. диффузия по механизму «прыжков». Выполненный анализ подтверждает, что диффузия фуллеренов в расплавах полимеров в нормальном режиме также происходит посредством данного механизма.

Из Рисунка 8б видно, что форма функций плотности распределения вероятностей смещений хорошо аппроксимируется суммой гауссовых кривых. При этом, расстояние между положениями соседних максимумов практически не изменяется и лежит в диапазоне 1-2 нм. Интересно отметить, что смещение фуллерена на эти расстояния происходит за времена, в течение которых наблюдается рассогласование его среднеквадратичного смещения с соответствующими значениями для дифенильного фрагмента (см. Рисунок 5). Это позволяет предположить, что расстояния, лежащие в диапазоне 1-2 нм, соответствуют характерным значениям длин «прыжков» фуллерена.

17

3.7. Расчет реологических характеристик полиимида Р-ОДФО с использованием фуллерена как пробной частицы

Данный раздел посвящен изучению взаимосвязи подвижности наночастиц и реологического поведения полимеров на примере исследования системы Р-ОДФО/С₆₀. Возможность использования данных о подвижности наночастиц для определения реологических характеристик полимеров в рамках метода пробной частицы (микрореологии) является одним из прикладных аспектов исследования диффузии наночастиц в полимерах.

В случае, когда подвижность наночастицы характеризуется только двумя режимами диффузии – баллистическим и нормальным – вязкость среды может быть определена на основании измерения коэффициента диффузии наночастицы с использованием классического соотношения Стокса-Эйнштейна. Однако, когда для подвижности наночастицы характерен также режим субдиффузии, возможно применение обобщенного соотношения Стокса-Эйнштейна (см. уравнение 3). В этом случае возникновение режима субдиффузии наночастиц связывается с вязкоупругим откликом исследуемой системы на движение в ней наночастицы (в случае наночастиц с *d* > *l*_{ent}).

С одной стороны, обоснованность использования фуллерена С₆₀ в качестве пробной частицы для определения реологических характеристик Р-ОДФО обусловлена тем фактом, что подвижность фуллеренов в режиме субдиффузии может быть описана в рамках обобщенного уравнения Ланжевена, являющегося основой метода пробной частицы и используемого при выводе обобщенного соотношения Стокса-Эйнштейна [6]. С другой стороны, как было показано в Разделе 3.1, граничные условия на поверхности фуллерена С₆₀ при его диффузии в Р-ОДФО носят характер «проскальзывания», что необходимо для использования данных о подвижности фуллерена как пробной частицы.

Тем не менее, использование соотношения Стокса-Эйнштейна требует проверки границ его применимости для определения реологических характеристик конкретной рассматриваемой системы. Она заключается в определения масштаба времен, на котором совпадают среднеквадратичные смещения пробных наночастиц, нормированные с учетом их диаметра. Соответствующие функции были рассчитаны для фуллеренов С₆₀ и С₂₄₀, Рисунок 10.



Рисунок 10 – Временная зависимость среднеквадратичного смещения фуллерена С₆₀ (сплошные квадратики) и С₂₄₀ (открытые кружки) в Р-ОДФО при температуре *T* = 600 К, умноженные на соответствующие значения диаметров *d* фуллеренов.

Данные, представленные на Рисунке 10а, свидетельствуют о совпадении кривых среднеквадратичного смещения разных фуллеренов на масштабах времен от 10⁻² до приблизительно 10 нс, т.е. на временах режима субдиффузии. Таким образом, учитывая, что $\omega \sim 1/_{\Delta t}$, обобщенное соотношение Стокса-Эйнштейна применимо для определения реологических характеристик в частотном диапазоне от 10⁹ до 10¹¹ Гц.

Интересно, что в этом же интервале находятся частоты, при которых возможно выполнение в компьютерном моделировании циклической сдвиговой деформации ненаполненных образцов полимеров для рассматриваемых размеров ячеек. Эту методику обычно применяют при температурах, ниже или не намного превышающих температуру стеклования полимеров, однако с применением обобщенного соотношения Стокса-Эйнштейна и данных о подвижности пробных частиц возможен расчет реологических характеристик при гораздо более высоких температурах. В связи с этим возникает вопрос о сравнении двух данных подходов с целью определения возможности их одновременного использования для предсказания реологического поведения полимеров в широком температурном диапазоне методами компьютерного моделирования с использованием полноатомных моделей. Такое сравнение в данной работе проведено впервые.

Результаты определения температурных зависимостей реологических модулей G' и G' полиимида Р-ОДФО, полученные методом пробной частицы и в результате приложения к ненаполненному образцу Р-ОДФО циклической сдвиговой деформации, представлены на Рисунке 11.



Рисунок 11 – Температурные зависимости (а) модуля упругости *G*′ и (б) модуля потерь *G*′′ Р-ОДФО, полученные с применением метода пробной частицы при *T* ≥ 530 K (эта работа) и циклической сдвиговой деформации при *T* ≤ 530 K (данные получены и предоставлены к.ф.-м.н. В.М. Назарычевым, ИВС РАН).

Анализ результатов, представленных на Рисунке 11, показывает, что при температуре T = 530 К, когда возможно применение метода пробной частицы и циклической сдвиговой деформации, результаты их применения при определении G' и G'' в компьютерном моделировании отличаются на 1-2 порядка. Причиной этого может быть тот факт, что в ходе сдвиговой деформации измеряется «макроскопический» отклик всего образца полимера на прикладываемое внешнее воздействие, в то время как с использованием столь малых пробных наночастиц как, например, фуллерены возможно измерение лишь локального отклика среды на масштабах размера наночастицы.

Тем не менее, наблюдаемое на Рисунке 11 различие можно исключить при рассмотрении температурной зависимости тангенса угла механических потерь $tg(\delta)$, являющегося отношением модуля потерь G'' к модулю накопления G', Рисунок 12.



Рисунок 12 – Температурная зависимость тангенса угла механических потерь $tg(\delta)$ Р-ОДФО при различных частотах ω , полученная с применением метода пробной частицы при температуре $T \ge 530$ К (открытые символы) и в результате приложения циклической сдвиговой деформации при $T \le 530$ К (сплошные символы). Сплошная красная кривая соответствует экспериментальной зависимости $tg(\delta)$ для образца полиимида Р-ОДФО со среднечисленной молекулярной массой 20 000 г/моль, полученной методом ДМА при частоте $\omega = 1$ Гц (данные предоставлены к.т.н. В.Ю. Елоховским и д.ф.-м.н. В.Е. Юдиным, ИВС РАН).

Более того, из Рисунка 12 видно, что полученные в компьютерном моделировании кривые согласуются с соответствующими экспериментальными данными.

Таким образом, с использованием циклической сдвиговой деформации и метода пробной частицы возможно определение тангенса угла механических потерь Р-ОДФО в широком интервале температур, как выше, так и ниже температуры стеклования полимера. При этом для описания реологического поведения полимеров выше температур их стеклования оказывается достаточной информации о подвижности пробных наночастиц в режиме субдиффузии.

выводы

1. С использованием методов компьютерного моделирования проведено исследование особенностей диффузии и механизмов подвижности фуллеренов в расплавах гетероциклических полимеров. Показано, что диффузия фуллеренов, диаметры которых не превосходят корреляционной длины полимера в расплаве, характеризуется наличием трех режимов диффузии: баллистического, субдиффузионного и нормального.

2. Определены механизмы диффузии фуллеренов в субдиффузионном и нормальном режимах диффузии. Показано, что движение фуллеренов в субдиффузионном режиме определяется трансляционной подвижностью фрагментов полимерной цепи, характерный размер которых сопоставим с диаметром фуллеренов, в то время как диффузия фуллеренов в нормальном режиме происходит по механизму «прыжков».

3. Результаты компьютерного моделирования диффузии фуллеренов в расплавах гетероциклических полимеров, полученные с использованием различных крупнозернистых моделей макромолекул, показали, что сокращение детализации химической структуры макромолекулы приводит к уменьшению длительности субдиффузионной подвижности фуллерена вплоть до ее исчезновения.

4. Подтверждена справедливость предположений теории диффузии Рубинштейна с соавт. об определяющей роли локальной структуры фрагментов полимерных цепей и их подвижности в определении особенностей движения сферических наночастиц в субдиффузионном режиме в случае, когда их диаметры не превосходят корреляционной длины полимеров в расплавах.

5. Показано, что стохастический процесс, соответствующий диффузии фуллерена в субдиффузионном режиме, является стационарным, эргодическим и гауссовским и может быть описан с помощью обобщенного уравнения Ланжевена, что позволяет использовать фуллерены в качестве пробных частиц для оценки реологических характеристик полимеров.

6. На основании данных о подвижности фуллеренов в субдиффузионном режиме проведена оценка реологических характеристик перспективного термопластичного полиимида Р-ОДФО и установлено согласие полученных результатов с данными циклической сдвиговой деформации при расчете тангенса угла механических потерь в компьютерном моделировании, что показывает возможность одновременного использования двух методов моделирования для теоретической оценки реологического поведения полимеров как ниже, так и выше их температур стеклования.

Список цитируемых публикаций:

1. Cai, L.-H. Mobility of Nonsticky Nanoparticles in Polymer Liquids / L.-H. Cai, S. Panyukov, M. Rubinstein // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – P. 7853–7863.

2. Meroz, Y. A toolbox for determining subdiffusive mechanisms / Y. Meroz, I.M. Sokolov // Phys. Rep. – 2015. – V. 573. – P. 1–29.

Oostenbrink, C. Validation of the 53A6 GROMOS force field / C. Oostenbrink, T.A. Soares, N.F.A. van der Vegt, W.F. van Gunsteren // Eur. Biophys. J. – 2005. – V. 34. – №. 4. – P. 273-284.
 Rühle, V. Versatile. Object-Oriented Toolkit for Coarse-Graining Applications / V. Rühle, C. Junghans, A. Lukyanov, K. Kremer, D. Andrienko // J. Chem. Theory Comput. – 2009. – V. 5. – №. 12. – P. 3211–3223.

5. Lyulin, S. V. Microsecond atomic-scale molecular dynamics simulations of polyimides / S.V. Lyulin, A.A. Gurtovenko, S.V. Larin, V.M. Nazarychev, A.V. Lyulin // Macromolecules. – 2013. – V. 46. – P. 6357–6363.

6. Mason, T.G. Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation / T.G. Mason // Rheol. Acta. – 2000. – V. 39. – №. 4. – P. 371-378.

- 7. Neogi P. Diffusion in polymers / P. Neogi CRC Press, 1996 328 p.
- 8. Hansen J.-P. Theory of Simple Liquids / J.-P. Hansen Elsevier, 2013. 636 p.

Список публикаций по теме диссертационной работы

Статьи и главы в книгах:

1. Volgin, I.V. Molecular Dynamics Simulations of Fullerene Diffusion in Polymer Melts / I.V. Volgin, S.V. Larin, E. Abad, S.V. Lyulin // Macromolecules. – 2017. – V. 50. – №. 5. – P. 2207-2218.

2. Volgin, I.V. Correction to Molecular Dynamics Simulations of Fullerene Diffusion in Polymer Melts / I.V. Volgin, S.V. Larin, E. Abad, S.V. Lyulin // Macromolecules. – 2017. – V. 50. – №. 17. – P. 6977-6977.

3. Volgin, I.V. Coarse-grained molecular-dynamics simulations of nanoparticle diffusion in polymer nanocomposites / I.V. Volgin, S.V. Larin, A.V. Lyulin, S.V. Lyulin // Polymer. – 2018. – V. 145. – P. 80-87.

4. Волгин, И.В. Особенности диффузии наночастиц в полимерных системах / И.В. Волгин, С.В. Ларин, С.В. Люлин // Высокомолекулярные соединения, Серия С. – 2018. – Т. 60. – №. 2. – С. 221-235.

5. Borzdun, N.I. Molecular dynamics simulation of poly(3-hexylthiophene) helical structure in vacuo and in amorphous polymer surrounding / N.I. Borzdun, S.V. Larin, S.G. Falkovich, V.M. Nazarychev, I.V. Volgin, A.V. Yakimansky, A.V. Lyulin, V. Negi, P.A. Bobbert, S.V. Lyulin // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. – 2016. – V. 54. – №. 23. – P. 2448-2456.

6. Volgin, I.V. Transport Properties of Thermoplastic R-BAPB Polyimide: Molecular Dynamics Simulations and Experiment / I.V. Volgin, M.V. Andreeva, S.V. Larin, A.L. Didenko, G.V. Vaganov, I.L. Borisov, A.V. Volkov, L.I. Klushin, S.V. Lyulin // Polymers. – 2019. – V. 11. – P. 1775.

7. Davris, T. Linear viscoelasticity of polymers and polymer nanocomposites: molecular dynamics LAOS and probe rheology simulations / T. Davris, A.V. Lyulin, A.R.C. Baljon, V.M. Nazarychev, I.V. Volgin, S.V. Larin, S.V. Lyulin // Book chapter in "The Scaling of Relaxation Processes" (Ed. F. Kremer, A. Loidl), P. 375-404, Springer, 2018.

Тезисы докладов:

8. Volgin, I.V. Dynamical properties of fullerenes in polyimide matrix: molecular dynamics simulations / I.V. Volgin, S.V. Larin, S.G. Falkovich, V.M. Nazarychev, S.V. Lyulin // 11th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science". St. Petersburg, Russia. November 9-12. – 2015. Book of abstracts. – P. 46.

9. Larin, S.V. Coarse-grained simulation of structural properties of thermoplastic polyimides / S.V. Larin, I.V. Volgin, A.D. Glova, S.V. Lyulin // 11th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science". St. Petersburg, Russia. November 9-12. – 2015. Book of abstracts. – P. 116.

10. Volgin, I.V. Fullerenes diffusion in polyimide melts: Molecular dynamics simulation / I.V. Volgin, S.V. Larin, V.M. Nazarychev, S.V. Lyulin // 10th International Symposium on Polyimides and High Performance Polymers. Montpellier, France. June 5-8. – 2016. Book of abstracts. – P. PII-8.

11. Волгин, И.В. Исследование вязкоупругих свойств полимерных материалов методом атомистической молекулярной динамики / И.В. Волгин, С.В. Ларин, В.М. Назарычев, С.В. Люлин // Первая Всероссийская конференция с элементами научной школы «Компьютерное моделирование гетероциклических полимеров» (в рамках кластера конференций ОргХим – 2016). Санкт-Петербург, Россия. 29 июня-1 июля. – 2016. Сборник тезисов. – С. 18.

12. Люлин, С.В. Компьютерное моделирование полимерных нанокомпозитов методом молекулярной динамики / С.В. Люлин, С.В. Ларин, И.В. Волгин, В.М. Назарычев // VI Всероссийская Научная Конференция (с Международным участием) «Физикохимия процессов переработки полимеров». Иваново, Россия. Октябрь 3-7. – 2016. Сборник тезисов. – С. 10. 13. Volgin, I.V. Viscoelastic properties of polyimide melts at the nanoscale: molecular dynamics simulations / I.V. Volgin, S.V. Larin, S.V. Lyulin // 12th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science". St. Petersburg, Russia. November 14-17. – 2016. Book of abstracts. – P. 111.

14. Larin, S.V. Coarse-grained model to study properties of polyimide-based nanocomposites / S.V. Larin, I.V. Volgin, A.D. Glova, S.V. Lyulin // 12th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science". St. Petersburg, Russia. November 14-17. – 2016. Book of abstracts. – P. 36.

15. Larin, S.V. Computer simulation of polymer nanocomposites filled with carbon nanoparticles / S.V. Larin, S.G. Falkovich, V.M. Nazarychev, I.V. Volgin, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // 12th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science". St. Petersburg, Russia. November 14-17. – 2016. Book of abstracts. – P. 27.

16. Borzdun, N.I. Influence of the temperature regime, amorphous surrounding and electrostatics interactions on the stability of P3HT helical structure. Molecular dynamics simualtions / N.I. Borzdun, S.V. Larin, S.G. Falkovich, V.M. Nazarychev, I.V. Volgin, A.V. Yakimansky, S.V. Lyulin // 12th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation "Modern Problems of Polymer Science". St. Petersburg, Russia. November 14-17. – 2016. Book of abstracts. – P. 29.

17. Volgin, I.V. Coarse-grained molecular dynamics simulations of fullerene-containing polymer nanocomposite / I.V. Volgin, S.V. Larin, S.V. Lyulin // 9th International Symposium "Molecular mobility and order in polymer systems". Saint-Petersburg, Russia. June 19-23. – 2017. Book of abstracts. – P-222.

18. Volgin, I.V. Diffusive properties of nanoparticles in polymer melts: molecular dynamics simulations / I.V. Volgin, S.V. Larin, S.V. Lyulin // Fourth international conference on thermoplastic polymers. Terni – Rome, Italy. October 11-17. – 2017. – P. 15.

19. Volgin, I.V. Larin S.V., Lyulin S.V. Subdiffusive dynamics of intermediately sized nanoparticles / I.V. Volgin, S.V. Larin, S.V. Lyulin // 13th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists "Modern Problems of Polymer Science". St. Petersburg, Russia. November 13-16. – 2017. Book of abstracts. – P. 87.

20. Nazarychev, V.M. Rheological and mechanical properties of crystallizable polyimide R-BAPB in the vicinity of carbon nanotube / V.M. Nazarychev, I.V. Volgin, S.V. Larin, A.V. Lyulin, J.M. Kenny, S.V. Lyulin // 13th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists "Modern Problems of Polymer Science". St. Petersburg, Russia. November 13-16. – 2017. Book of abstracts. – P. 65.

21. Volgin, I.V. Influence of nanoparticle surface modification on structural and dynamical properties of P3HT-fullerene nanocomposites: molecular dynamics simulations / I.V. Volgin, N.I. Borzdun, S.V. Larin, S.V. Lyulin // International Student Conference "Science and Progress-2017". Saint-Petersburg-Peterhof, Russia. November 13-17. – 2017. Book of abstracts. – P. 213. Polvmer 22. Volain I.V. and nanoparticle dvnamics in heterocyclic polvmer nanocomposites / I.V. Volgin, N.I. Borzdun, V.M. Nazarychev, S.V. Larin, J.M. Kenny, S.V. Luylin // 14th International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists "Modern Problems of Polymer Science". St. Petersburg, Russia. November 12-14. – 2018. Book of abstracts. – P. 137. 23. Volgin, I.V. Unravelling the subtleties of fullerene diffusion in polymer melts via MD trajectory analysis / I.V. Volgin, E. Abad, S.V. Larin, S.V. Lyulin // 6th International Symposium Frontiers in Polymer Science. Budapest, Hungary. May 5-8. – 2019, Conference programme.

24. Люлин, С.В. Влияние углеродных наночастиц на структуру и свойства полимеров / С.В. Люлин, С.В. Ларин, В.М. Назарычев, И.В. Волгин, А.Д. Глова // VII Всероссийская научная конференция (с международным участием) и IV Всероссийская школа молодых ученых «физикохимия полимеров и процессов их переработки». Иваново, Россия. 16-20 сентября. – 2019. Сборник трудов конференции. – С. 12.

