

Санкт-Петербургский государственный университет
Физический факультет
Кафедра статистической физики



**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОСТОЙКИХ
ПОЛИИМИДОВ ULTEM И EXTEM В БЛОКЕ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛНОАТОМНОЙ МОДЕЛИ**

Бакалаврская работа студента
дневного отделения
Волгина Игоря Вадимовича

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. С.В. Ларин

Рецензент:
к.ф.-м.н. Д.А.Маркелов

Санкт-Петербург
2013

Оглавление

Введение	3
1. Литературный обзор	
1.1 Теплостойкие материалы на основе ароматических полиимидов.....	5
1.2 Компьютерное моделирование как способ решения проблемы взаимосвязи свойств и химического строения полимеров.....	6
1.3 Компьютерное моделирование полимерных систем.....	7
1.4 Силовые поля, используемые при моделировании полимерных систем.....	12
1.5 Проблема получения равновесной конфигурации полимерных систем	14
2. Описание модели и метода моделирования	
2.1 Описание модели и метода моделирования.....	16
2.2 Параметры и процедура моделирования.....	17
2.3 Описание силового поля Amber99.....	20
3. Результаты	
3.1. Влияние скорости охлаждения на плотность полимерных систем.....	22
3.4. Коэффициент теплового объемного расширения (КТОР). Влияние скорости охлаждения на значение КТОР.....	26
Выводы	31
Литература	33

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все больший интерес представляет использование полимеров для создания новых конструкционных материалов – полимерных нанокомпозитов. Их физические свойства и эксплуатационные характеристики определяются как свойствами компонентов (полимерной матрицы и нанонаполнителя), так и взаимодействием между ними. Для создания новых материалов с заданными свойствами на основе полимеров необходимо решить проблему установления взаимосвязи их химической структуры и макроскопических характеристик. Использование активно развивающихся в последние годы методов компьютерного моделирования является одним из наиболее эффективных способов решения этой проблемы.

Целью данной работы является исследование влияния изменения химической структуры теплостойких полиимидов на их теплофизические свойства.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработка полноатомной модели близких по химическому строению полиимидов ULTEM[®] и EXTEM[®] и проведение компьютерного моделирования блочных образцов данных полиимидов методом молекулярной динамики.
2. Определение структурных и теплофизических свойств ULTEM[®] и EXTEM[®] в блоке. Сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными.

Научная новизна работы заключается в исследовании блочных образцов полиимидов EXTEM[®] и ULTEM[®] в микросекундном диапазоне времен с использованием силового поля AMBER99.

Практическую значимость работы определяет вывод о целесообразности использования силового поля AMBER99 для прогнозирования свойств полиимидов EXTEM[®] и ULTEM[®] и композитов на их основе.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Теплостойкие материалы на основе ароматических полиимидов

Развитие современной промышленности стимулирует получение новых материалов с заранее заданными свойствами. В настоящее время крайне востребованными являются материалы, обладающие улучшенными эксплуатационными характеристиками, такими как прочность, износостойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред и т.п. При этом зачастую необходимо, чтобы такого рода материалы имели невысокий удельный вес и сохраняли свои свойства в широком интервале температур, в том числе и при повышенной температуре. Примером материалов, обладающих указанным выше сочетанием свойств являются полимерные композиты на основе теплостойких полимеров.

Одним из наиболее перспективных классов полимеров, используемых в данной области, являются ароматические полиимиды (ПИ). Полимеры, относящиеся к данному классу, сочетают высокую прочность с термо- и теплостойкостью, характеризуются высокими температурами плавления и размягчения, высокой теплопроводностью, низким коэффициентом трения, радиационной стойкостью, стойкостью к органическим растворителям и маслам [1]. Высокая теплостойкость ароматических ПИ обеспечивает сохранение их свойств в течение длительного времени при эксплуатации в широком интервале температур. [2]

Уникальное сочетание характеристик теплостойких полиимидов определяет область их применения в различных областях промышленности: авиации, приборостроении, микроэлектронике и медицине. Так, например, ПИ, производящиеся в форме пленок, используются в качестве защитного покрытия печатных плат и для изоляции компонентов электроприборов, что позволяет увеличить надежность электромашин и приборов, повысить их удельную мощность.

[3] Уже сейчас полиимиды используются в качестве заменителей биологических тканей [4], рассматриваются вопросы их совместимости при дальнейших разработках [5] т. п.

Теплостойкость и стойкость к органическим растворителям и маслам, характерные для ароматических полиимидов, существенно затрудняют создание композиционных материалов на их основе. Решением данной проблемы является разработка полиимидов, которые помимо теплостойкости обладают также и термопластичностью, что позволяет использовать расплавные технологии для создания материалов на их основе. В связи с этим основной задачей при разработке материалов на основе теплостойких ПИ является определение влияния химической структуры полиимидов на их теплофизические характеристики, поскольку даже незначительные различия в химическом составе данных соединений приводят к существенному различию их свойств.

1.2 Компьютерное моделирование как способ решения проблемы взаимосвязи свойств и химического строения полимеров

В последнее время наряду с экспериментальными методами исследования полимеров и материалов на их основе все более востребованным становятся методы компьютерного моделирования (КМ) [6]. Одно из основных преимуществ метода КМ заключается в том, что его использование позволяет на молекулярном и даже атомарном уровне устанавливать механизмы, обуславливающие связь химического строения полимеров с их свойствами и свойствами материалов на их основе. Также использование КМ позволяет проводить исследования, реализация которых в лабораторных условиях требует достаточно больших затрат ресурсов и времени.

Применение методов компьютерного моделирования позволяет исследовать широкий спектр свойств полимерных систем и их связь с

молекулярным строением и подвижностью полимеров. Так, например, с помощью компьютерного моделирования в работе S. Queyroy и B. Monasse [7] проводилось исследование влияния структурных параметров межфазных зацеплений на механические свойства поликристаллического полиэтилена. В работе N. Shenogina и др. [8] был рассмотрен эффект степени отвердевания и размера сшитых полимеров на их теплофизические свойства (коэффициент упругости и коэффициент Пуассона, коэффициент теплового расширения, температура стеклования). В работах A. Adnan и др. [9], A. Kutvonen и др. [10], а также Z.-W. Wang и др. [11] установлено влияние свойств и состава наполнителя (размер, масса, форма, степень наполненности ими полимера) на механические свойства полимерных нанокомпозитов (модуль упругости, давление на разрыв, устойчивость к образованию и росту полостей под внешними воздействиями). Кроме того, в работе R. Pan и др. [12] исследовалось влияние метиленовых групп на различие в структурных свойствах различных полиимидов. В работах S. Neyertz [13, 14] исследовались диффузионные процессы проникновения газов в полиимиды.

Одной из важнейших проблем теории полимерных систем, возникающей при синтезе новых соединений, по-прежнему остается проблема взаимосвязи химической структуры полимеров и ее влияние на макроскопические характеристики полимеров.

1.3. Компьютерное моделирование полимерных систем

Проведение компьютерного моделирования сложных систем, в том числе полимерных, требует решения целого ряда проблем. К ним относятся вопросы выбора модели и метода моделирования [15, 16, 17], параметризации выбранной модели, создания начальной и равновесной конфигураций исследуемых систем.

Ключевым отличием существующих методов КМ заключается в соответствии масштабов изучаемых времен моделирования и размеров описываемых систем, достижимых при использовании конкретного метода моделирования.

Приведем краткую характеристику основных методов КМ и моделей, используемых для исследования полимерных систем [18].

Прежде всего, среди методов КМ выделяют методы квантово-химического исследования микроскопических систем (теория функционала плотности, приближение Борна–Оппенгеймера, молекулярная динамика Кара–Паринелло и др.), характеризующиеся сравнительно малыми масштабами электронно-ядерного уровня, и соответственно сложностью реализации процедуры квантово-механического расчета систем, содержащих более 250 атомов. [19] Детальность данных методов обеспечивает достоверные и точные данные о межатомных взаимодействиях, в исследуемых системах, что позволяет использовать полученные с их помощью результаты для параметризации силовых полей полноатомных моделей, используемых в компьютерном моделировании с применением методов, основанных на классической механике. Обычно квантово-химические методы не могут быть использованы для расчета макроскопических характеристик.

Следующая группа методов компьютерного моделирования характеризуется детальным учетом атомарной структуры моделируемых систем. К данной группе относятся методы, в которых для описания систем используются полноатомные модели, в том числе метод молекулярной динамики (МД).

Метод МД — это детерминистический метод, позволяющий напрямую изучать как равновесные свойства исследуемых систем, так и их динамические характеристики. Метод МД позволяет получать подробную информацию о конформационных изменениях и термодинамике происходящих в полимерной системе процессов. Поэтому МД является

наиболее эффективным методом детального изучения взаимосвязи химического строения и свойств соединений. Однако атомистическая МД неэффективна при исследовании систем с низкой плотностью, в частности, для исследования единичных цепей ввиду большой длительности релаксационных процессов, характеризующих подобные системы, поскольку в данном случае требуются значительные временные затраты из-за шага по времени. Ввиду данного факта могут быть гораздо более полезными такие стохастические методы.

Следующим масштабом систем и соответствующих им методов исследования является уровень структурных элементов, включающих в себя группы атомов или повторяющиеся звенья полимеров. Для методов, использующих подобные крупнозернистые модели (coarse grain methods), получается существенно увеличить временные масштабы моделирования за счет упрощения структуры исследуемых систем. Чаще всего крупнозернистые модели используются при моделировании с применением одного из самых распространенных стохастических методов - метода Монте-Карло (МК). Преимущество метода МК заключается в том, что он позволяет учитывать области фазового пространства, дающие наибольший вклад в статистический интеграл, тогда как, например, при моделировании методом молекулярной динамики удастся заполнить только ограниченный объем фазового пространства. Благодаря данному преимуществу метод МК наилучшим образом позволяет характеризовать структурные характеристики полимерной системы, например, расстояние между концами цепи полимера, радиус инерции полимерного клубка, моменты инерции, распределение мономеров в пространстве и т.д. [20, 21, 22, 23]. Однако, метод МК не позволяет вычислять динамические характеристики.

Для быстрой оценки свойств полимеров на основании химического строения их повторяющегося звена часто используются полуэмпирические методы расчета, основанные на учете вкладов отдельных атомов или их групп в свойства конечного материала. Групповые аддитивные методы,

которые также носят название QSPR (quantitative structure property relation – количественные соотношения структура-свойства) являются наиболее быстрыми методами, применяемыми для такого рода оценок [24]. Данные методы заключаются в построении моделей, позволяющих по структурам химических соединений предсказывать их физические свойства. Метод QSPR основан на применении алгоритмов математической статистики и машинного обучения. Его принципиальным преимуществом является быстрота анализа исследуемых соединений, однако количественные характеристики, полученные с использованием этого метода для определенных классов соединений, не всегда соответствуют экспериментальным значениям, поэтому метод QSPR не может быть использован для установления влияния детальной атомистической структуры на свойства полимерных материалов.

Таким образом, говоря о выборе метода моделирования, необходимо отметить, что не все методы обеспечивают наиболее быстрый, четкий и точный алгоритм изучения влияния атомистической структуры на физические свойства соединений. Наиболее эффективным в данном случае является **метод молекулярной динамики**, позволяющий с максимальной детализацией учитывать химическое строение соединений и определять как равновесные характеристики исследуемых систем, так и их временные зависимости, а также динамические характеристики.

Молекулярная динамика

Современный уровень развития вычислительной техники позволяет проводить компьютерное моделирование полимерных систем с учетом большого количества параметров, характеризующих строение компонентов системы на атомарном уровне и различные типы взаимодействия между ними. Вместе с тем метод молекулярной динамики позволяет проводить моделирование достаточно больших систем, содержащих десятки тысяч

атомов, в широком интервале времен моделирования, лежащем в пределах от пико- до микросекунд.

Метод МД основан на численном решении уравнений движения каждого атома системы, основанном на пошаговом расчете сил, действующих на атомы исследуемой системы, в соответствии с параметрами, заданными в силовом поле, и последующем изменении конфигурации системы на основании рассчитанных взаимодействий. В результате компьютерного моделирования определяется траектория движения системы в фазовом пространстве, на основе которой при использовании определенных вычислительных протоколов можно определять макроскопические характеристики, например, структурные, теплофизические, механические или диффузионные.

Метод молекулярной динамики предоставляет значительные возможности для установления прямой связи между детальным атомистическим строением химических соединений, в том числе полимеров, и их макроскопическими свойствами.

Для параметризации используемых в рамках метода МД полноатомных моделей в программных пакетах подразумевается использование различных силовых полей. Силовое поле представляет собой набор потенциальных функций, описывающих вклад в общую энергию системы различных видов взаимодействий между атомами: объемных, электростатических, ковалентных и т.п. Помимо этого силовое поле включает в себя набор параметров для данных потенциальных функций, описывающих взаимодействие между различными типами атомов, входящих в состав исследуемых систем.

Моделирование методом МД требует подбора силового поля, корректно описывающего все типы взаимодействий в исследуемых системах, поскольку различия в наборах потенциальных функций и их параметров между различными силовыми полями могут влиять на

абсолютные значения макроскопических характеристик систем, определяемых по результатам компьютерного моделирования.

1.4 Силовые поля, используемые при моделировании полимерных систем

В настоящее время существует большое количество силовых полей, применяемых при моделировании полимеров, в частности полиимидов, с использованием метода молекулярной динамики. Остановимся на некоторых из них.

В работах, посвященных компьютерному моделированию полиимидов часто используется силовое поле COMPASS [25], которое является силовым полем второго порядка. В выражение полной потенциальной энергии в данном силовом поле входят так называемые перекрестные члены, позволяющие с более высокой точностью учитывать взаимодействия между связанными атомами. Параметры для данного силового поля определены с использованием квантово-химических вычислений *ab initio* и точных экспериментальных данных.

Использование данного силового поля оправдано для изучения микроскопических эффектов, связанных с колебательными движениями атомов в молекулах. Также данное силовое поле часто применяется при моделировании диффузионных процессов в полиимидах [26, 27].

Высокая степень детализации данного силового поля, наличие перекрестных членов между различными типами взаимодействий в выражении для полной энергии системы, требуют больших затрат вычислительных ресурсов при проведении компьютерного моделирования с его использованием по сравнению с более простыми силовыми полями первого порядка. На сегодняшний день времена моделирования блочных образцов полиимидов с использованием данного силового поля не превышают 50 нс [26,28,29,30].

Одним из силовых полей первого порядка, использовавшихся для компьютерного моделирования систем на основе теплостойких полиимидов [31] является Gromos53a6 [32]. При использовании этого силового поля существенной трудностью является расчет парциальных зарядов атомов, необходимый для корректного учета электростатических взаимодействий в системе, поскольку способ расчета зарядов не регламентирован.

С этой точки зрения использование силового поля, для которого определен способ параметризации электростатических взаимодействий в системе, может привести к лучшему согласию результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными. Одним из таких силовых полей является Amber99 [33].

В работе P.K. Valavala и др. [34] при моделировании полиимида BPDA-(1,3,4)-APB с использованием различных силовых полей (AMBER, OPLS-AA, and MM3) механические свойства полимера (модуль Юнга и модуль сдвига), определенные с использованием силового поля Amber99, находились в максимальном согласии с экспериментальными данными.

В связи с этим силовое поле Amber99, реализованное в программном пакете Gromacs 4.5 [35], было выбрано в данной работе для проведения компьютерного моделирования теплостойких полиимидов методом молекулярной динамики.

Необходимо отметить, что выбор силового поля, корректно описывающего исследуемые системы сам по себе не обеспечивает получения достоверных результатов на основе компьютерного моделирования. Например, в работе G.M. Odegard и др. [36] величины модуля Юнга и модуля сдвига полиимида BPDA-(1,3,4)-APB, определенные с использованием силового поля Amber99, значительно превосходили экспериментальные значения, что, вероятно, связано с методикой получения равновесной конфигурации полимеров и с

некорректным выбором методики определения физических свойств по результатам компьютерного моделирования.

1.5. Проблема получения равновесной конфигурации полимерных систем

Для корректного определения макроскопических свойств полимерных систем необходимо создание равновесной конфигурации исследуемого образца [37]. В целом, критерием создания такой конфигурации является минимизация потенциальной энергии системы и получение конформаций молекул, структурные свойства которых (радиус инерции, расстояние между концами цепи и т.п.), близки к соответствующим теоретическими оценкам. [38]

В ранних работах, посвященных молекулярному моделированию полимеров, начальная конфигурация генерировалась по аналогии с тем, как это реализовывалось для простых жидкостей. Процесс создания конфигурации системы начинался с генерации регулярной кристаллической структуры, которая затем плавилась до получения полимерного расплава с использованием как МД, так и метода МК. [39]

Время уравнивания начальной конфигурации полимерных образцов часто определяется по характерным временам релаксации плотности системы [31, 40] а общее время моделирования на несколько порядков превышает времена флуктуаций плотности. В большинстве работ по компьютерному моделированию полимерных систем общее время моделирования не превышает 100 нс [26, 30,40-46]. Однако, в работе В.М. Назарычева и др. [48] было показано, что времена, необходимые для достижения равновесного состояния исследуемых пластичных полиимидов при моделировании методом полноатомной молекулярной динамики, лежат в микросекундном диапазоне даже при отсутствии учета электростатических взаимодействий. Время уравнивания полимерных

систем определяется, таким образом, характерным временем одного из самых медленных релаксационных процессов, наблюдающихся в полимерных системах: диффузии полимерных цепей как целого. При степени полимеризации $n = 8$ времена, соответствующие движению цепи как целого в расплаве при температуре 600 К составляют ~ 1 мкс.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДА МОДЕЛИРОВАНИЯ

2.1 Описание исследуемых систем

На основании исследований большого ряда полиэфиримидов фирмой “General Electric” в 1986 году был организован промышленный выпуск полиэфиримида под торговой маркой ULTEM[®] [48, 49], а в 2007 году был выпущен новый полиэфиримид под торговой маркой EXTEM[®]. В настоящее время права на производство данных полиимидов принадлежат компании Sabic IP. Данные полимеры характеризуются высокой температурой стеклования T_g : для ULTEM $T_g=218^\circ\text{C}$ [50], а для EXTEM $T_g=267^\circ\text{C}$ [51], стабильностью размеров, высокой прочностью, жесткостью и сопротивлением ползучести при повышенной температуре, а также негорючестью [52].

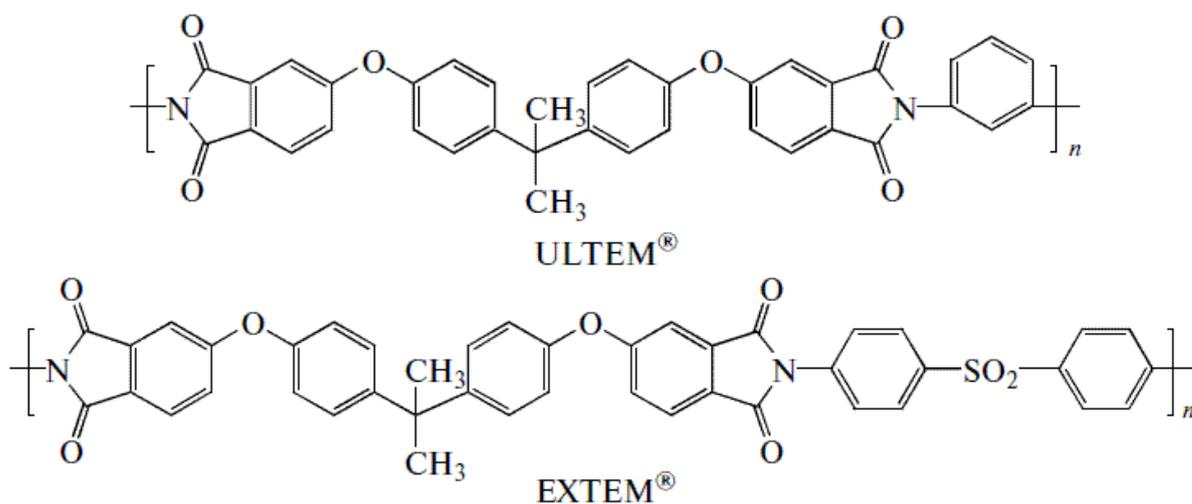


Рис. 1. Структура повторяющихся мономерных звеньев исследуемых полиимидов ULTEM[®] и EXTEM[®]

Полиимиды ULTEM[®] и EXTEM[®], имея одинаковые диангидридные фрагменты в структурных формулах повторяющихся звеньев, различаются

строением диаминных фрагментов. В диаминном фрагменте EXTEM[®] присутствует дополнительное бензольное кольцо, а также шарнирная группа SO₂ между бензольными кольцами. Такая модификация обуславливает существенное различие теплофизических характеристик ULTEM[®] и EXTEM[®]. [50, 51, 53]

2.2 Параметры и процедура моделирования.

В данной работе изучались полиимиды ULTEM[®] и EXTEM[®] со степенью полимеризации $n = 9$ как с учетом электростатических взаимодействий (ULTEM[®] with charges и EXTEM[®] with charges), так и без них (ULTEM[®] without charges и EXTEM[®] without charges).

Степень полимеризации $n = 9$ соответствует среднечисленной молекулярной массе ~ 6000 кг/моль [31, 54], при которой достигается выход на «полимерный» режим зависимости температуры стеклования от молекулярной массы. Этот результат получен экспериментально для одного из исследуемых соединений - полиимида Ultem 1000 [55]. Начало «полимерного» режима соответствует тому, что T_g полимера при дальнейшем увеличении молекулярной массы существенно не изменяются.

Для моделирования методом МД использовался программный пакет Gromacs 4.5 [56, 57]. Выбор данного программного пакета обусловлен его высокой производительностью, особенно при использовании в многопроцессорных вычислительных средах, что обуславливает оптимальное использование вычислительных ресурсов при компьютерном моделировании.

Силовое поле Amber99 [33], реализованное в данном программном пакете, было дополнено необходимыми для описания исследуемых систем параметрами для сульфоновой группы. Данные параметры были заимствованы из силового поля GAFF (Generalized Amber Force-Field), что обусловлено общим видом потенциальных функций взаимодействия для

данных силовых полей, а также наличием атомных типов необходимых для параметризации исследуемых соединений [58].

Моделирование проводилось в NPT ансамбле. Для поддержания постоянной температуры системы и постоянного среднего давления по аналогии с работой С.В. Люлина и др. [31], использовали термостат и баростат Берендсена [59] с временными константами $\tau_T = 0.1$ пс и $\tau_p = 0.5$ пс соответственно. Для поддержания заданных значений длины связей, валентных и двугранных углов применяли алгоритм P-LINCS [60]. Радиус обрезки объемного взаимодействий полагался равным 1 нм. Учет электростатических взаимодействий производился с использованием метода Эвальда (PME). [61]

Для генерации начальной конфигурации полимера создавалась полиимидная цепь, состоящая из 9 соединенных между собой повторяющихся звеньев. Созданная таким образом молекула полимера помещалась в достаточно большую кубическую ячейку. Затем производилась минимизация полной энергии системы для последующего предварительного моделирования, необходимого для получения свернутой конфигурации цепочки полимера. Из 27 свернутых цепей создавался полиимидный блок, в начальном состоянии представляющий собой разреженный полимерный газ, находящийся в кубической ячейке. При этом каждая полимерная цепь была ориентирована произвольным образом для обеспечения лучшего перемешивания цепей.

Дальнейшее моделирование было выполнено по аналогии с работой [31]. Система с разряженным полимером подверглась последовательному сжатию посредством постепенного увеличения давления: в течение 1 нс при среднем давлении 50 бар, затем 2 нс при 150 бар, 7 нс при 300 бар, 5 нс при 150 бар и окончательно 5 нс при 1 бар.

После осуществленного сжатия проводилась процедура отжига полимера, во время которой температура постепенно снижалась от максимальной $T_{\max} = 600$ К до минимальной $T_{\min} = 290$ К с шагом 50 К.

После каждого изменения температуры проводилось моделирование системы в течение 2 нс. Когда температура системы уменьшалась до T_{min} , осуществлялось пошаговое нагревание системы до T_{max} . В течение процедуры отжига цикл охлаждения и нагрева был повторен 3 раза. Суммарное время процедуры отжига составило 78 нс.

После завершения отжига было проведено моделирование длительностью порядка 1 мкс при давлении 1 бар и температуре 600 К, что несколько превышает значение температуры стеклования T_g для данных соединений и при этом меньше температуры термодеструкции образцов.

Для систем, моделирование которых выполнялось без учета электростатических взаимодействий, предварительно было выполнено моделирование в течение 700 нс с использованием силового поля gromos53аб [32]. Введение зарядов для моделирования с учетом электростатических взаимодействий производилось после предварительного уравнивания нейтральных систем в течение 100 нс.

Для получения обсуждаемых в дальнейшем зависимостей плотности и коэффициента теплового расширения (КТР) от температуры было проведено охлаждение нескольких образцов исследуемых систем EXTEM[®] и ULTEM[®] с временами уравнивания 40, 60, 80 и 100 нс после завершения отжига до 300К с целью дальнейшего усреднения вычисляемых характеристик по данному ансамблю.

Учет электростатических взаимодействий играет ключевую роль во взаимодействии химически несвязанных атомов. Расчет зарядов для исследуемых в данной работе полиимидов был выполнен В.М. Назарычевым (ИВС РАН) полуэмперическим методом AM1-BCC [62]. Методика вычисления зарядов методом AM1-BCC заключается в одновременном учете формальных зарядов атомов, а также особенностей распределения электронов в молекуле (net charge and π -delocalization) и последующем внесении поправок касающихся взаимодействия зарядов атомов связанных химическими связями. (bond charge corrections или BCC).

Таким образом, результирующие заряды с хорошей точностью воспроизводят HF/6-31G* уровень вычисления зарядов, использующийся для описания молекул в целом [63].

2.3. Описание силового поля Amber99

Полная потенциальная энергия системы в силовом поле Amber99 имеет вид:

$$E_{total} = E_{bonds} + E_{angles} + E_{dihedrals} + E_{LJ} + E_{Coulumb}, \quad (1)$$

где:

E_{bond} - вклад в потенциальную энергию, обусловленный ковалентными взаимодействиями между атомами; E_{angles} - вклад в потенциальную энергию, определяемый деформацией валентных углов между связанными атомами; $E_{dihedrals}$ - вклад в потенциальную энергию системы, связанный с деформацией двугранных углов, образованных связанными атомами; E_{LJ} - энергия объемных взаимодействий между несвязанными атомами; $E_{Coulumb}$ - энергия электростатических взаимодействий.

Объемные взаимодействия между двумя несвязанными атомами с номерами i и j , находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга, в данном силовом поле описываются потенциалом Леннард-Джонса:

$$E_{LJ} = \sum_{i,j} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right), \quad (2)$$

в котором параметры ϵ_{ij} и σ_{ij} зависят от типов взаимодействующих атомов.

Вклад в потенциальную энергию ковалентных взаимодействий между атомами определяется деформацией длины ковалентных связей и описывается потенциалом:

$$E_{bonds} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2, \quad (3)$$

где r - это длина n -ой связи, а r_{eq} - ее равновесная длина. Константа K_r является энергетическим параметром связи, зависящим от ее типа.

Вклад в энергию взаимодействий, определяемых деформацией валентных углов между связанными атомами, описывается потенциалом следующего вида:

$$E_{angles} = \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2. \quad (4)$$

Здесь, по аналогии с потенциалом (3), K_θ является энергетическим параметром для данного типа связи, а θ и θ_{eq} - величина n -го валентного угла и его равновесная величина соответственно.

Для двугранных углов (как собственных, так и несобственных), образованных связанными атомами, вклад в потенциальную энергию системы задается потенциалом:

$$E_{dihedrals} = \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\varphi + \psi)], \quad (5)$$

в котором V_n - энергетический параметр для n -го угла, заданного в системе, параметры ψ и n - это фазовый сдвиг, принимающий значения 0 или π , и кратность данного угла соответственно, φ - его величина в заданный момент времени.

Вклад в полную потенциальную энергию системы электростатических взаимодействий определяется потенциалом вида:

$$E_{Coulumb} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} e^2, \quad (6)$$

где q_i и q_j - это заряды i -го и j -го атомов в единицах элементарного заряда e .

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1 Влияние скорости охлаждения на плотность полимерных систем.

После завершения процедуры отжига, проведения дополнительного уравнивания в течение 700 нс и проведения основного моделирования в течение 100 нс для каждой из рассматриваемых систем было проведено охлаждение от 600К до 300К с различной скоростью γ ($\gamma = 2,5 \times 10^{10}$ К/мин и $\gamma = 2,5 \times 10^9$ К/мин) и получены зависимости плотности блочных образцов полиимидов от температуры. Приведенные на рис. 2 и 3 зависимости $\rho(T)$ получены усреднением кривых охлаждения образцов полиимидов, начальные конфигурации которых были взяты после, 40, 60, 80 и 100 наносекунд моделирования.

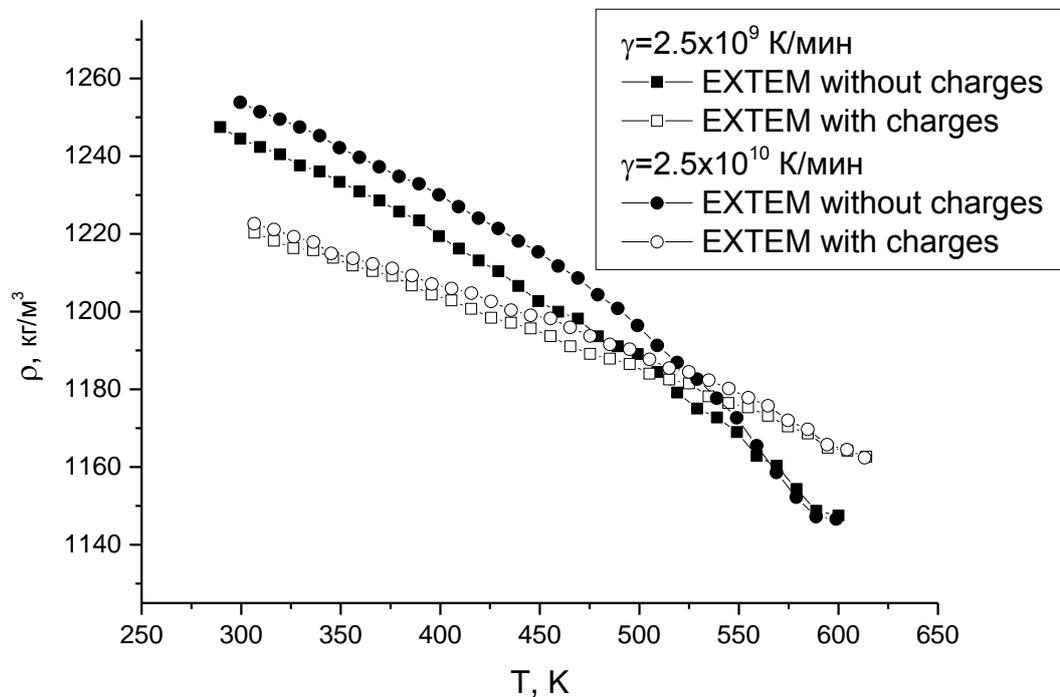


Рис. 2. Зависимости плотности блочных образцов полиимида EXTEM[®] от температуры, полученные при моделировании с учетом и без учета

электростатических взаимодействий с двумя различными скоростях охлаждения ($\gamma = 2,5 \times 10^{10}$ К/мин и $\gamma = 2,5 \times 10^9$ К/мин).

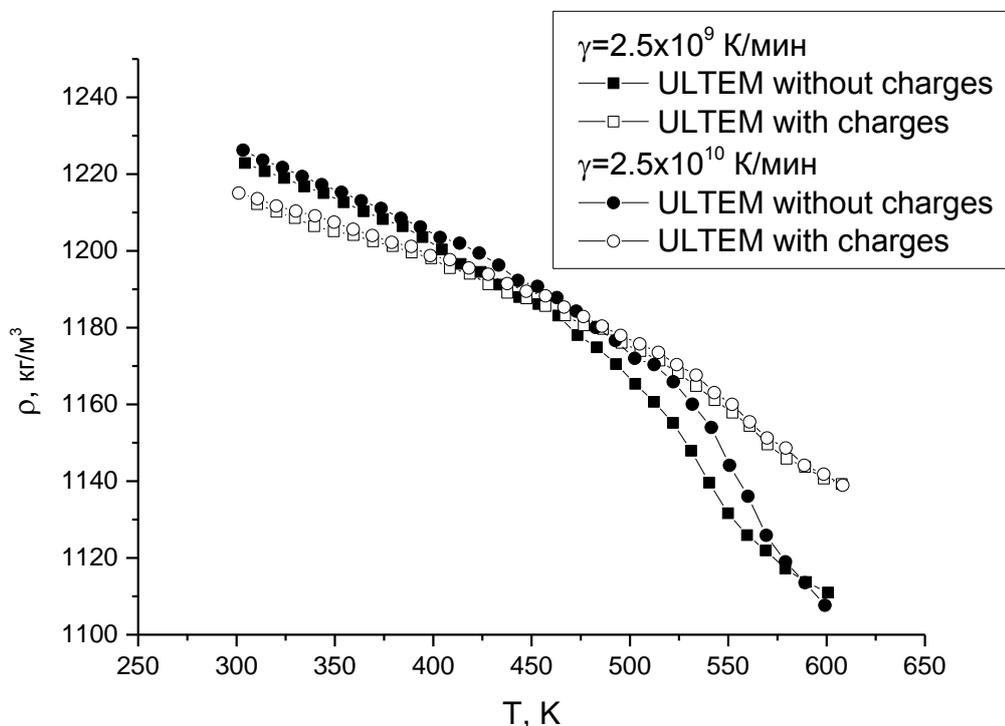


Рис. 3. Зависимость плотности блочных образцов полиимида ULTEM[®] от температуры, полученные при моделировании с учетом и без учета электростатических взаимодействий с двумя различными скоростях охлаждения ($\gamma = 2,5 \times 10^{10}$ К/мин и $\gamma = 2,5 \times 10^9$ К/мин).

На кривых охлаждения блочных образцов полиимидов можно выделить два участка, где зависимость плотности образца от температуры системы близка к линейной. Участок с большим углом наклона, расположенный при высоких значениях температуры, соответствует жидкому состоянию полиимидов. При охлаждении системы происходит переход полиимидов из жидкого состояния в стеклообразное, которому при более низких значениях температур соответствует линейный участок зависимости $\rho(T)$ с меньшим наклоном. Таким образом, в моделировании

наблюдается переход блочных образцов исследуемых полиимидов из жидкого состояние в стеклообразное.

Исключение составляют кривые охлаждения полиимида EXTEM[®], полученные при моделировании с учетом электростатических взаимодействий (рис. 1). Данные кривые сохраняют постоянный угол наклона во всем рассмотренном интервале температур, что вероятно связано с замедлением подвижности цепей полиимида в данных системах.

Точка пересечения прямых, аппроксимирующих линейные участки кривых охлаждения позволяют определить температуру стеклования полимеров T_g , являющуюся важной теплофизической характеристикой материалов. Однако температура стеклования сильно зависит от скорости охлаждения системы и ряда других параметров. Достаточно точное определение температуры стеклования полимера требует проведения моделирования с более низкими скоростями охлаждения по сравнению с использованными в данной работе и моделирования при более высоких температурах, требующего существенного уменьшения шага моделирования. В связи с этим определение температур стеклования блочных образцов полиимидов в рамках данного исследования не проводилось.

Из полученных кривых охлаждения следует, что при уменьшении скорости охлаждения плотность блочных образцов полимеров в стеклообразном состоянии повышается. При моделировании с учетом электростатических взаимодействий существенно изменяется наклон кривой в области, соответствующей жидкому состоянию полимера. Угол наклона части кривой, соответствующей стеклообразному состоянию полиимидов, также несколько уменьшается. Данный эффект, возможно, связан с тем, что в случае учета электростатических взаимодействий системы находится в частично «замороженном» состоянии, когда подвижность полимерных цепей существенно замедляется. Данный эффект более сильно проявляется для полиимида EXTEM[®], поскольку в его состав входит сильно полярная сульфоновая группа.

Значения плотности исследуемых полиимидов при температуре 300К, экспериментальных значений плотности и значений, полученных С.Г. Фальковичем и др. (ИВС РАН) при моделировании полиимидов с использованием силового поля Gromos53a6 без учета электростатических взаимодействий и с ними, приведены в таблицах 1 и 2.

Табл. 1. Плотность полиимида EXTEM[®] при температуре 300К, полученная в данной работе при моделировании с учетом и без учета электростатических взаимодействий; экспериментальное значение плотности и значения, полученные при моделировании данного полиимида с использованием силового поля Gromos53a6 (данные предоставлены С.Г. Фальковичем и др. (ИВС РАН)). Значения указаны в кг/м³.

	EXTEM with charges (Amber99)	EXTEM without charges (Amber99)	EXTEM Gromos53a6 with charges	EXTEM Gromos53a6 without charges	EXTEM, эксперимент
2,5e+10 К/мин	1220	1244	1340	1340	1300
2,5e+9 К/мин	1222	1253			

Табл.2. Плотность полиимида ULTEM[®] при температуре 300К, полученная в данной работе при моделировании с учетом и без учета электростатических взаимодействий; экспериментальное значение плотности и значения, полученные при моделировании данного полиимида с использованием силового поля Gromos53a6 (данные предоставлены С.Г. Фальковичем и др. (ИВС РАН)). Значения указаны в кг/м³.

	ULTEM with charges (Amber99)	ULTEM without charges (Amber99)	ULTEM Gromos53a6 with charges	ULTEM Gromos53a6 without charges	ULTEM, эксперимент
2,5e+10 К/мин	1212	1223	1321	1320	1270
2,5e+9 К/мин	1215	1226			

Значения плотности полиимидов, полученные при моделировании систем без учета электростатических взаимодействий с использованием силового поля Amber99, оказываются несколько ниже экспериментальных значений. Как было показано ранее, при уменьшении скорости охлаждения системы плотность полимера в стеклообразном состоянии повышается. При определенной скорости охлаждения полимера можно ожидать выхода средней плотности полиимидов на экспериментальное значение при моделировании с использованием силового поля Amber99. В то же время плотности, полученные с использованием силового поля gromos53ab при моделировании как заряженных, так и нейтральных систем оказываются выше экспериментальных значений.

Отметим, что учет электростатических взаимодействий приводит к меньшему значению плотности полиимидов в стеклообразном состоянии, как это видно из рис. 2 и 3 и таблиц 1 и 2. Данный эффект также может быть связан со снижением подвижности полимерных цепей в системах, моделирование которых выполнялось с учетом электростатических взаимодействий вследствие диполь-дипольных взаимодействий.

3.2. Коэффициент теплового объемного расширения (КТОР). Влияние скорости охлаждения на КТОР

Эксплуатация изделий из композиционных материалов зачастую сопровождается изменением температуры, что в свою очередь приводит к изменению их размеров за счет теплового расширения. Степень изменения размеров материалов при изменении температуры характеризуется коэффициентами теплового расширения, в частности коэффициентом теплового объемного расширения (КТОР), β . На основании полученных кривых охлаждения были рассчитаны температурные зависимости КТОР от температуры:

$$\beta = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{d\rho}{dT} \right), \quad (7)$$

где ρ_0 - плотность полиимидной системы при температуре 300 К.

Температурные зависимости КТОР для исследуемых систем были получены по кривым охлаждения, рассмотренным в предыдущем разделе.

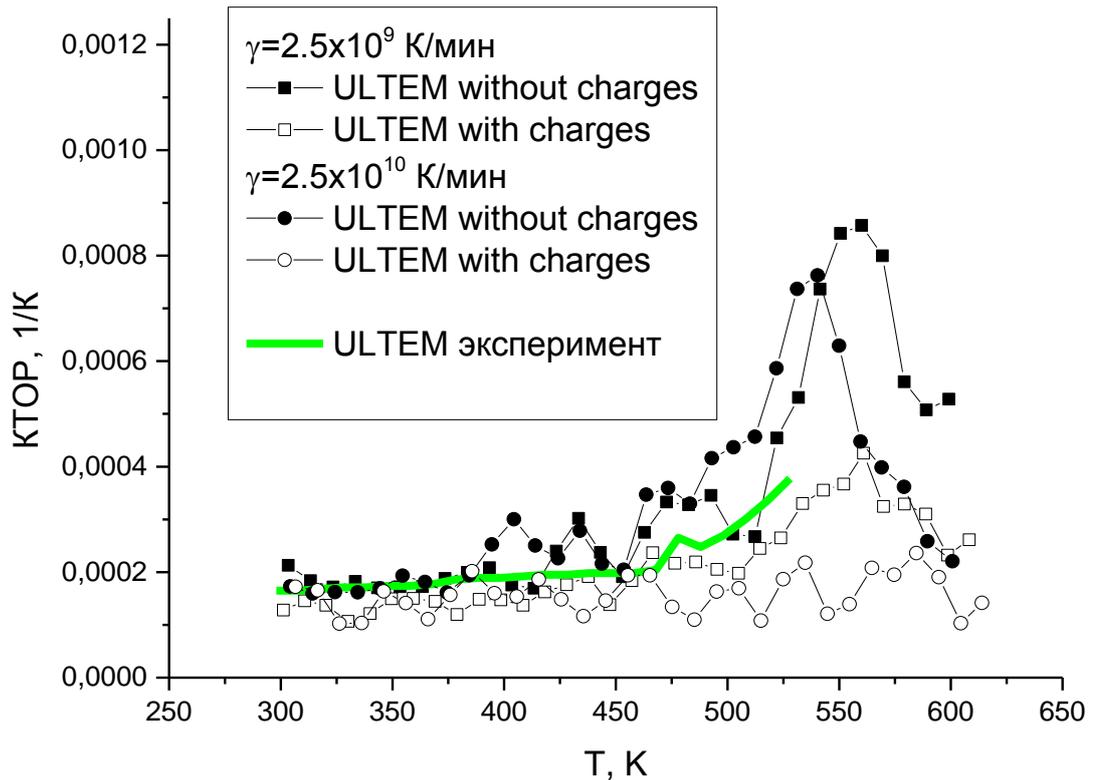


Рис. 4. Температурные зависимости КТОР блочных образцов полиимида ULTEM[®], полученные при моделировании с учетом и без учета электростатических взаимодействий при двух скоростях охлаждения ($\gamma = 2,5 \times 10^{10}$ К/мин и $\gamma = 2,5 \times 10^9$ К/мин). Жирной кривой показана экспериментальная зависимости КТОР от температуры для полиимида ULTEM[®].

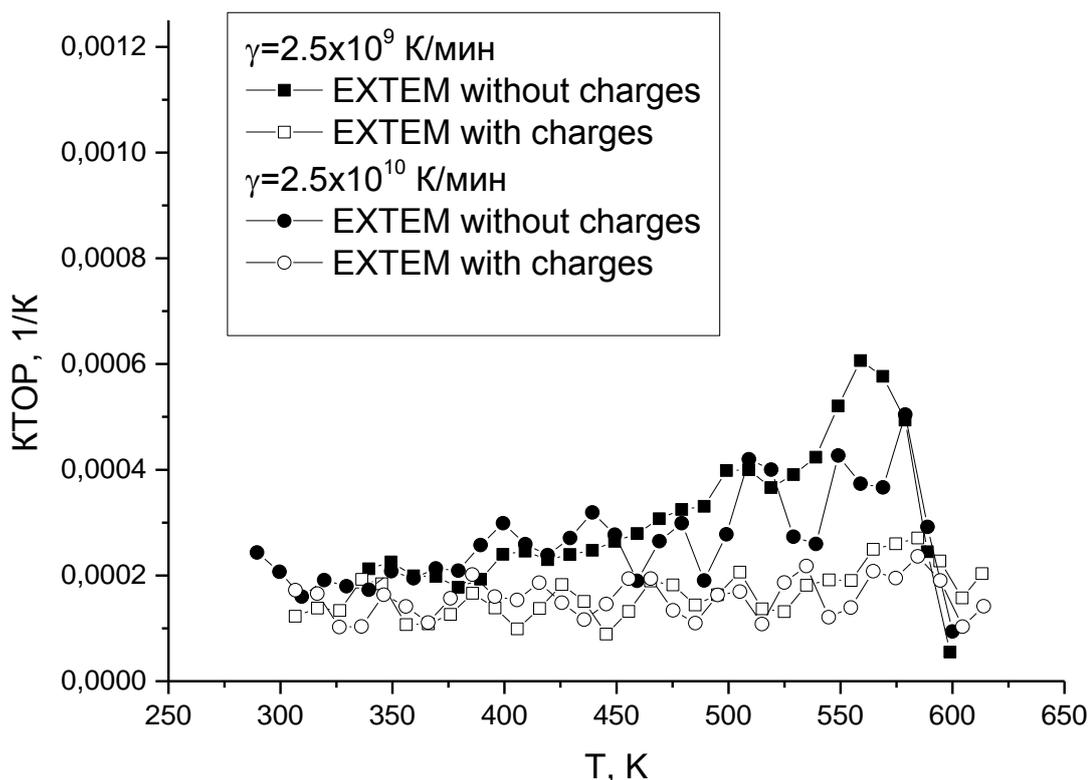


Рис. 5. Температурные зависимости КТОР блочных образцов полиимида EXTEM[®], полученные при моделировании с учетом и без учета электростатических взаимодействий при двух скоростях охлаждения ($\gamma = 2,5 \times 10^{10}$ К/мин и $\gamma = 2,5 \times 10^9$ К/мин).

Как видно из рис. 4 и 5 в области температур от 300 К до 400 К КТОР флуктуирует вблизи среднего значения. Эта область соответствует стеклообразному состоянию образца. При увеличении температуры наблюдается резкое увеличение КТОР, что соответствует переходу полимера из стеклообразного в вязкоупругое (высокоэластичное) состояние. Однако, для образца EXTEM[®] с учетом электростатических взаимодействий подобного резкого роста КТОР не наблюдается. Данный эффект может быть связан с возможным влиянием сульфоновой группы на распределение зарядов внутри системы и как следствие усилением диполь-дипольных взаимодействий, замедляющих подвижность полимерных цепей.

В таблицах 3 и 4 приведены значения КТОР полиимидов EXTEM[®] и ULTEM[®], полученные в данной работе (с использованием силового поля Amber99) усреднением по интервалу температур от 300К до 350К; экспериментальные значения КТОР [64, 65] и значения, полученные при моделировании с использованием силового поля Gromos53a6 как с учетом, так и без учета электростатических взаимодействий (С.Г. Фалькович и др., ИВС РАН).

Табл.3. КТОР полиимида EXTEM[®], полученный в данной работе при моделировании с учетом и без учета электростатических взаимодействий; экспериментальное значение КТР и значения, полученные при моделировании данного полиимида с использованием силового поля Gromos53a6 (данные предоставлены С.Г. Фальковичем и др. (ИВС РАН)). Значения указаны в 1/К

	EXTEM with charges (Amber99)	EXTEM without charges (Amber99)	EXTEM Gromos53a6 without charges	EXTEM Gromos53a6 with charges	EXTEM эксперимент
2,5e+10 К/мин	1,4e-4	1,9e-4	2e-4	1,4e-4	1,7e-4
2,5e+9 К/мин	1,5e-4	1,9e-4			

Табл. 4. КТОР полиимида EXTEM[®], полученный в данной работе при моделировании с учетом и без учета электростатических взаимодействий; экспериментальное значение КТР и значения, полученные при моделировании данного полиимида с использованием силового поля Gromos53a6 (данные предоставлены С.Г. Фальковичем и др. (ИВС РАН)). Значения указаны в 1/К

	ULTEM with charges (Amber99)	ULTEM without charges (Amber99)	ULTEM Gromos53a6 without charges	ULTEM Gromos53a6 with charges	ULTEM эксперимент
2,5e+10 К/мин	1,4e-4	1,7e-4	2e-4	1,4e-4	1,7e-4
2,5e+9 К/мин	1,3e-4	1,8e-4			

Как следует из данных, приведенных в табл. 3 и 4 учет электростатических взаимодействий приводит к уменьшению КТОР полиимидов, что необходимо учитывать при изучении влияния электростатических взаимодействий на макроскопические характеристик после модификации химической структуры.

В целом результаты компьютерного моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Выводы

1. Разработана полноатомная модель полиимидов ULTEM[®] и EXTEM[®] на основе силового поля Amber99. Проведено компьютерное моделирование блочных образцов данных полиимидов методом молекулярной динамики с использованием разработанной модели на микросекундном масштабе времен.

2. Рассчитаны температурные зависимости плотности полиимидов ULTEM[®] и EXTEM[®] выше и ниже температуры стеклования T_g . Установлено, что введение сульфоновой группы в повторяющееся звено полиимида EXTEM[®] приводит к росту плотности данного полиимида по сравнению с полиимидом ULTEM[®] что согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

3. Установлено, что плотность полиимидов ULTEM[®] и EXTEM[®], рассчитанная с использованием силового поля Amber99, несколько ниже экспериментальных значений, что согласуется с различием в скорости охлаждения в моделировании и эксперименте. Кроме того, плотность рассчитанная с использованием силового поля Amber99, значительно ниже плотности, полученной с использованием силового поля Gromos53аб, превосходящей экспериментальные значения. Уменьшение скорости охлаждения в компьютерном моделировании с использованием силового поля Amber99 может привести к лучшему согласию результатов моделирования с экспериментальными данными по сравнению с использованием силового поля Gromos53аб.

4. Рассчитаны коэффициенты теплового объемного расширения блочных образцов полиимидов ULTEM[®] и EXTEM[®], которые не зависят от скорости охлаждения. Учет электростатических взаимодействий для исследуемых систем снижает значения коэффициентов теплового объемного расширения.

5. Установлено хорошее согласие значений коэффициентов теплового объемного расширения блочных образцов полиимидов ULTEM[®]

и ЕХТЕМ[®] в стеклообразном состоянии с экспериментальными данными. Таким образом, установлено, что коэффициент теплового объемного расширения может использоваться для валидации моделей и методов моделирования при исследовании термостойких полимеров и нанокompозитов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Соглашение №8645)

Компьютерное моделирование было проведено с использованием компьютерного кластера Института высокомолекулярных соединений РАН и суперкомпьютера МГУ «Чебышев».

Список литературы

- [1] М.И. Бессонов, Полиимиды – класс термостойких полимеров, изд. «Наука», 1983
- [2] В.А. Кабанов, Энциклопедия полимеров, изд. «Советская Энциклопедия», т.2, с. 831-839
- [3] J.J. Licari, Handbook of polymer coatings for electronics: Chemistry, Technology and Applications , Noyes publications, 1990
- [4]] M. Ghosh, Polyimides: Fundamentals and Applications (Plastics Engineering) , CRC Press, 1996
- [5] Y. Sun, S. Lacour, R. Brooks, N. Rushton, J. Fawcett, R. Cameron // Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2009, Vol.90(3), pp.648-55
- [6] П.Г.Халатур, А.Р.Хохлов, Компьютерное моделирование полимеров // Соросовский образовательный журнал, том 7, №8, 2001
- [7] S. Queyroy, B. Monasse // Molecular Dynamics Journal of Applied Polymer Science, 2012, Vol. 125, pp.4358–4367
- [8] N. B. Shenogina, M. Tsige, S. M. Mukhopadhyay, S. S. Patnaik, Molecular modeling of thermosetting polymers: effects of degree of curing and chain length on thermo-mechanical properties // 18th International Conference on Composite Materials, URL: <http://corescholar.libraries.wright.edu/mme/33>
- [9] A. Adnan, C. Sun, H. Mahfuz // Composites Science and Technology, 2007, Vol. 67, pp.348–356
- [10] A. Kutvonen, G. Rossi, S. R. Puisto, N. Rostedt, T. Ala-Nissila // The Journal of Chemical Physics, 2012, Vol. 137, p.214901
- [11] Z.-W. Wang, P.-L. Wang, C.-Y. Hu // Packaging Technology and Science, 2010, Vol. 23, pp.457–469
- [12] R. Pan, X. Liu, A. Zhang, Y. Gu // Computational Materials Science, 2007, Vol. 39, pp.887–895.
- [13] S. Neyertz // Macromolecular Theory and Simulations, 2007, Vol. 16, pp.513–524
- [14] S. Neyertz, A. Douanne, D. Brown // Macromolecules, 2005, 38, 10286.

- [15] T.S. Gates, G.M. Odegard, S.J.V. Frankland, T.C. Clancy // *Composites Science and Technology*, 2005, Vol. 65, № 15-16, pp. 2416-2434
- [16] A. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson Education, 2001, p. 353-454
- [17] F. Muller-Plath // *SOFT MATERIALS*, 2003, Vol. 1, No. 1, pp. 1–31.
- [18] P.G. Khalatur // *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 2012, Vol. 1, 2012, pp. 417-460
- [19] А.Р. Хохлов, А.Л. Рабинович, В.А. Иванов В.А, *Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров*, изд. URSS, 2009
- [20] J. Suzuki, A. Takano, T. Deguchi, and Y. Matsushita
// *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 2009, Vol.131, p.144902
- [21] V.. Kuppa // *Journal of Chemical Physycs.*, 2012, Vol. 136, p. 214902
- [22] J. P. Wittmer, P. van der Schoot, A. Milchev, J. L. Barrat // *Journal of Chemical Physycs* , 2000, Vol. 113, p.6992
- [23] I. Fuerederand, G. Zifferer // *Journal of Chemical Physycs* , 2011, Vol.135, p.184906
- [24] T. Le, V. Epa, F.Burden, D. Winkler // *Chemical Review*, 2012, Vol. 112, pp.2889–2919
- [25] H. Sun, P. Ren, J.R. Fried // *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1998, Vol. 8(1-2), pp. 229-246
- [26] D. Hofmann, M.Heuchel, Yu.Yampolskii, V. Khotimskii, V. Shantarovich // *Macromolecules*, 2002, Vol.35, p. 2129
- [27] L. Guiyang, W. Zhonggang // *Macromolecules*, 2013, Vol. 46, pp. 3058-3066
- [28] J. Kruse et al. // *Macromolecules*, 2005, Vol. 38, pp. 9638-9643
- [29] X. Jianzhong et al // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, Vol. 49, p. 12014-12021
- [30] S. Pandiyan, D.Brown , S.Neyertz, N. F. A. van der Vegt // *Macromolecules*, 2010, Vol.43, p. 2605

- [31] С.В. Люлин, С.В. Ларин , А.А. Гуртовенко , А.А. Лукашева , В.Е. Юдин , В.М. Светличный , А.В. Люлин // *Высокомолекулярные. Соединения*, 2012, Т. 54, № 8, с. 1253.
- [32] C. Oostenbrink, T. Soares, N. van der Vegt, W. van Gunsteren // *European Biophysics Journal*, 2005, Vol. 34(4), pp. 273-284
- [33] J.Wang, P.Cieplak, P. Kollman // *Journal of Computational Chemistry*, 2000, Vol. 21(12), pp.1049–1074
- [34] P. Valavala, T. Clancy, T. Gates, G. Odegard // *International Journal of Solids and Structures*, 2007; Vol. 44, p.14.
- [35] S. Pronk et al. // *Bioinformatics*, 2013, Vol.29 (7), pp. 845-854.
- [36] G. Odegard, T. Clancy, T. Gates // *European Biophysics Journal*, 2005; Vol. 34(4), pp.273-284
- [37] B. Eichinger, R. Khare // *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 7, p. 148
- [38] V. Kalyanasundaram, *Fundamental Understanding of Nanomanufacturing Process Consistency and the Mechanical Field Assisted Organization of a Nanoconfined Molecular Medium* // ProQuest, 2008, pp.33-36
- [39] R. H. Boyd // *Macromolecules*, 1989, Vol. 22, pp.2477–2481
- [40] P.V. Komarov, Y.-T. Chiu , S.-M. Chen , Reineker P. // *Macromolecular Theory and Simulations* , 2010, Vol. 19, p. 64.
- [41] V.A.Harmandariz , V.G.Mavrantzas , D.N. Theodorou // *Macromolecules*, 1998., Vol.31, p. 7934.
- [42] M. Heuchel, D. Hofmann // *Desalination*, 2002, Vol. 144, p.67.
- [43] J. Xia ,S. Liu , P.K. Pallathadka , M.L Chng,T. Chung // *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, Vol. 49, p.12014.
- [44] G. Tsolou, G. V. Mavrantzas , D.N.Theodorou // *Macromolecules*, 2005, Vol.38, p. 1478.
- [45] E.Pinel, D. Brown, C. Bas, R. Mercier, N. Alberola S. Neyertz S. // *Macromolecules*, 2002, Vol.35, p. 10198.
- [46] S. Neyertz // *Macromolecular Theory and Simulations* , 2007, Vol. 16, p. 513.

- [47] В.М. Назарычев, С.В. Ларин, Н.В. Лукашева, А.Д. Глова, С.В. Люлин, Оценка характерного времени уравнивания блочных полиимидов в полноатомном компьютерном моделировании // ВМС, отправлено в печать.
- [48] D. Heath, J. Wirth // Patent № US 3847867, 1974.
- [49] D.E. Florian , I.W. Serfaty // Modern Plastics International, 1982, Vol. 12(6), p. 38.
- [50] Y. Wang, L. Jiang, T. Matsuura, T. Chung T.S., S. Goh // Journal of Membrane Science, 2008, Vol. 318(1–2), p. 217.
- [51] N. Peng, T. Chung , M. Chng // Journal of Membrane Science, 2010, Vol. 360(1–2), p. 48.
- [52] J. Xia , S. Liu, P.K. Pallathadka , M. L. Chng , T. Chung // Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, Vol. 49(23), p. 12014.
- [53] C. Lee // Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews , 1989, Vol. 29(4), p. 431.
- [54] V. Yudin, G. Divoux, J. Otaigbe, V.Svetlichnyi // Polymer, 2005, Vol. 46(24), p. 10866
- [55] J.Facinelli, S. Gardner, L. Dong, C. Sensevich, R.Davis, J. Riffle // Journal of Computational Chemistry, 1997, Vol. 18(12), p.1463
- [56] D. Van Der Spoel, E.Lindahl, B. Hess et al. // Journal of Computational Chemistry, 2005, Vol.26, pp. 1701-1718
- [57] B.Hess, C. Kutzner, D. Van Der Spoel, E. Lindahl // Journal of Computational Chemistry, 2008, Vol. 4, pp. 435-447
- [58] J. Wang J, R.Wolf ,J. Caldwell , P.Kollman , D.Case // Journal of Computational Chemistry , 2005, ; Vol. 26(1), p. 114.
- [59] H.Berendsen, J. Postma, , A. DiNola, J.Haak, J. // Journal of Chemical Physycs, 1984, Vol. 81, pp. 3684–3690.
- [60] B. Hess , H. Bekker,H. Berendsen ,J. Fraaije J. // Journal of Chemical Physycs, 1997, Vol. 18(12), p. 1463.
- [61] T. Darden, D.York, L. Pedersen, Particle mesh Ewald // Journal of Chemical Physycs ., 1993, Vol. 98, pp. 10089–10092.

[62] A. Jakalian, B. Bush, D. Jack, C. BAYLY // Journal of Computational Chemistry, 2002, Vol. 23, pp. 1623–1641

[63] A. Jakalian, B. Bush, D. Jack, C. BAYLY // Journal of Computational Chemistry, 2000, Vol. 21(2), pp. 132–146

[64] Экспериментальные значения физических характеристик полиимида ULTEM: [Электронный ресурс] // SABIC Innovate Plastics Holding, URL: [\[ip.com/gepapp/Plastics/servlet/ProductsAndServices/Product/series?sltPrdline=Utem&search=Search#searchresults\]\(http://www.sabic-ip.com/gepapp/Plastics/servlet/ProductsAndServices/Product/series?sltPrdline=Utem&search=Search#searchresults\)](http://www.sabic-</p></div><div data-bbox=)

[65] Экспериментальные значения физических характеристик полиимида EXTEM: [Электронный ресурс] // SABIC Innovate Plastics Holding, URL: [\[ip.com/gepapp/Plastics/servlet/ProductsAndServices/Product/series?sltPrdline=Extem#searchresults\]\(http://www.sabic-ip.com/gepapp/Plastics/servlet/ProductsAndServices/Product/series?sltPrdline=Extem#searchresults\)](http://www.sabic-</p></div><div data-bbox=)

Выражаю огромную благодарность и глубокую признательность С. В. Ларину и С.В. Люлину за их советы, внимание и терпение, без которых вряд ли возможно было бы написание данной работы. Отдельно хотелось бы поблагодарить С.Г.Фальковича и В.М. Назарычева за практические наставления в ходе выполнения данной работы и, более того, за предоставленные ими данные, на основе которых стало возможным сделать значимые выводы.