ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (СПбГУ)

Кафедра <u>статистической физики</u> Направление «Физика»



Компьютерное моделирование фуллерен-содержащих нанокомпозитов на основе термопластичных полиимидов

стерская диссертация студента	Маги
Волгина Игоря Вадимовича	
Научный руководитель: к. фм. н., Ларин С.В.	
Рецензент: к ф -м н Полоцкий А.А.	

Оглавление

	Введение	3
1.	Литературный обзор	5
	1.1. Нанокомпозиты на основе термопластичных полиимидов	5
	1.2. Теоретические представления о диффузии частиц в полимерных расплавах	5
	1.3.Исследование диффузии частиц с использованием методов компьютерн	ЮГО
	моделирования	10
2.	Объект исследования	
3.	Модель и метод моделирования	12
	Уравновешивание полимерных систем	
	Результаты	
	5.1.Структурные свойства полиимидной матрицы вблизи поверхности	
	наночастиц	15
	5.2.Подвижность фуллеренов в расплавах полиимидов	
	Заключение	28
	Список литературы	29
	Список литературы	•

Введение

В последнее время все большую промышленную важность приобретает переход от использования классических материалов (в основном, металлов) к новому типу конструкционных материалов - полимерным нанокомпозитам. Данные материалы характеризуются улучшенными эксплуатационными характеристиками, которые достигаются за счет введения наночастиц наполнителя в полимерные матрицы.

Одним из перспективных классов полимеров, используемых для производства современных композиционных материалов, является класс ароматических полимидов. Использование таких полимеров обусловлено их уникальными свойствами, важными с точки зрения практического применения: повышенной термостойкостью, термопластичностью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред. [1]

При этом, введение в полиимидные матрицы наночастиц различного типа существенно изменяет физические свойства данных материалов, во многом определяемые как свойствами компонентов (полимерной матрицы и нанонаполнителя), так и свойствами межфазной области «полимер-наночастица». Так, использование фуллеренов в качестве наполнителя способствует связыванию свободных радикалов, что повышает термостабильность полиимидных композитов [2].

В связи с этим, для создания новых композиционных материалов с контролируемыми свойствами необходимо понимать, какое влияние оказывает изменение химической структуры полимидов на особенности структуры полимерных матриц вблизи поверхности наночастиц различного типа. Кроме того существенный интерес представляет исследование влияния изменения химической структуры самих частиц и их параметров на инициализацию процесса структурного упорядочения в полимерной матрице. С другой стороны, для разработки и оптимизации методов производства композиционных материалов на основе термопластичных полиимидов по современным расплавным технологиям необходимо понимать механизмы диффузии частиц наполнителя в расплавах полиимидов. Использование активно развивающихся в последние годы методов компьютерного моделирования является одним из наиболее эффективных способов решения указанных проблем.

Целью данной работы является исследование на атомарном уровне структуры полимерных матриц вблизи поверхности наночастиц наполнителя, а также диффузии наночастиц в расплавах полиимидов при высоких температурах в зависимости от особенностей химического строения полиимидов и частиц наполнителя.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1. Разработка полноатомной модели фуллеренов различного типа (C_{60} и PCBM (метиловый эфир фенил- C_{61} -масляной кислоты) и проведение компьютерного моделирования блочных образцов фуллерен-содержащих нанокомпозитов на основе трех близких по химическому строению полиимидов на основе диангидрида R (1,3-бис-(3',4-дикарбоксифенокси)бензола) и различных диаминных фрагментов: BAPS (4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфона), BAPB(4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилоксида).
- 2. Определение структурных свойств полиимидных матриц вблизи поверхности фуллеренов и нанотрубок различной длины, а также исследование влияния особенностей химической структуры и размера наночастиц на инициацию структурного упорядочения полиимидных цепей.
- 3. Изучение особенностей и механизмов диффузии фуллеренов в расплавах полиимидов.

Научная новизна работы заключается в исследовании на атомарном уровне методами полноатомной молекулярной динамики структурных свойств нанокомпозитов и диффузионных свойств наночастиц наполнителя на основе данных длительного микросекундного моделирования.

Практическая значимость работы заключается в определении структурных свойств фуллеренсодержащих нанокомпозитов и установлении механизмов диффузии наночастиц в расплавах исследуемых полиимидов, знание которых открывает новые возможности для оптимизации производства материалов с контролируемыми свойствами на основе термопластичных полиимидов.

1. Литературный обзор

1.1. Нанокомпозиты на основе термопластичных полиимидов

Одним из широко используемых методов создания новых полимерных композитов является введение в полимерные матрицы углеродных наночастиц различного типа (графена, нанотрубок, фуллеренов, нановолокон и т.п.). Данные наночастицы характеризуются высокими значениями тепло- и электропроводности, имеют высокие значения механических модулей, что и обусловливает повышенный интерес к созданию полимерных нанокомпозитов на их основе. Важной особенностью наночастиц является высокая удельная площадь поверхности раздела фаз между полимером и наполнителем. Поэтому использование в качестве наполнителя даже небольшого количества наночастиц приводит к существенному изменению свойств конечных материалов.

Введение даже малой массовой доли наночастиц различного типа в полиимидные матрицы при хорошей степени диспергированности может в значительной степени изменять конечные характеристики композиционных материалов. Так, использование нанотрубок и графена улучшает механические, термические и электрические характеристики композитов [3, 4]; введение фуллеренов влияет на их оптические [5] и диэлектрические [6] свойства, а также на износостойкость [7]. Данные эффекты во многом определяются структурными особенностями межфазной области «полимернаночастица», свойствами взаимодействия полимера с наночастицами и особенностями химической структуры данных соединений, поскольку известно, что даже незначительное изменение химической структуры полимерных цепей может приводить к существенному различию в свойствах даже ненаполненных образцов. Так, недавние исследования показали, что введение углеродных нанотрубок (УНТ) в аморфные образцы полиимида R-BAPB способствует инициализации процесса кристаллизации полимерной фазы [8], что, в свою очередь, приводит к улучшению механических свойств конечных материалов: повышению механических модулей, трещинностойкости, прочности. Однако до настоящего времени не было проведено исследований влияния размера наночастиц на процесс инициализации кристаллизации полимерной матрицы в нанокомпозитах, несмотря на то, что критический размер центра нуклеации является одним из важнейших кинетических параметров кристаллизации.

С практической точки зрения сочетание термопластичности и малой вязкости расплавов полиимидов позволяет использовать наиболее перспективную расплавную технологию для создания нанокомпозитов на их основе. Благодаря этому данные материалы могут быть использованы в оптоэлектронных приборах, солнечных батареях, в качестве элементов для записи голографической информации и при производстве новых оптических систем.

При этом основной задачей является достижение необходимой степени диспергированности наночастиц в образцах, что существенно усложняется из-за высокой способности наночастиц к агрегации. Поэтому ключевым аспектом при производстве новых композиционных материалов с улучшенными характеристиками являются данные об особенностях структурных свойств полимерной матрицы вблизи поверхности наполнителя и понимание механизмов диффузии, отвечающих за распределение наночастиц в расплавах полиимидов при высокой температуре.

1.2. Теоретические представления о диффузии наночастиц в полимерных расплавах

Одними из основных работ, посвященных теоретическому описанию диффузии частиц различного размера в полимерных системах, являются работы М. Рубенштейна [9, 10], основанные на качественном развитии скейлинговой теории, предложенной П. Ж. де Женом [11].

В рамках данного подхода в зависимости от соотношения между размером частицы d и характерными масштабами полимерной системы (корреляционной длины ξ и длины между зацеплениями а) выделяются три типа частиц: малые $(d < \xi)$, средние $(\xi < d < a)$ и большие (d > a). Аналитическая теория подвижности данных частиц была сформулирована и для случая диффузии в полимерных расплавах. Приведем типичные зависимости среднеквадратического смещения (MSD)

частиц $MSD = \langle R_{com}^2(t) \rangle = \langle (R_{com}(t_0 + t) - R_{com}(t_0))^2 \rangle$, характеризующей особенности диффузии трех типов частиц в растворе (рис.1) и больших частиц в расплаве (рис.2):

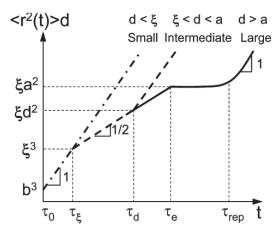


Рис. 1. Среднеквадратичное смещение для различных типов частиц при диффузии в растворе. Обозначения: $\tau_0 = \eta_s b^3/kT$ - характерное время релаксации мономера, η_s - вязкость растворителя, $\tau_\xi = \tau_0 \left(\xi/b\right)^3$ - время релаксации корреляционного блоба (blob) размера ξ , $\tau_d = \tau_\xi \left(d/\xi\right)^4$ - масштабы времен, на которых размеры участков цепей, контролирующих вязкость, сравнимы с размером частицы, $\tau_e = \tau_\xi \left(a/\xi\right)^4$ - время релаксации участка между зацеплениями, $\tau_{rep} = \tau_e \left(N/N_e\right)^3$ - характерное время рептаций, где N_e - количество мономеров между зацеплениями , N - длина цепи [9]. Логарифмические координаты.

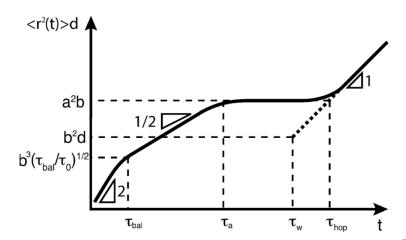


Рис. 2. Зависимость среднеквадратичного смещения от времени для больших частиц при диффузии в полимерном расплаве. Обозначения: $\tau_0 \simeq \zeta b^2/kT$ - характерное время релаксации мономера (ζ — коэффициент трения мономера), $\tau_{bal} \simeq \tau_0 \left(mb/\zeta \tau_0 d\right)^{2/3}$ - время перехода из баллистического в субдиффузионный режим (m — масса частицы, d — диаметр частицы), $\tau_a \simeq \tau_0 \left(N_e\right)^2$ - время релаксации участка между зацеплениями (entanglement strand), $\tau_w \simeq \tau_a$ е х (bd/a) - время ожидания для частицы, чтобы совершить прыжок между двумя соседними ячейками, сформированными зацеплениями, $\tau_{hop} \simeq \tau_a \left(a^2/bd\right) \exp\left(d/a\right)$ - переходное время, на котором вклад в МSD частиц прыжков («hopping») становится сравнимым со среднеквадратичными флуктуациями частицы в ячейке, сформированной зацеплениями, $\tau_{rep} = \tau_a \left(N/N_e\right)^3$ — характерное время начала рептаций, $\tau_{rep} > \tau_{hop}$ (не приведено на картинке). По оси Оу: а — размер ячейки («cage») [10]. Логарифмические координаты.

Основное отличие, возникающее при рассмотрении диффузионных свойств частиц в данных системах, заключается в определении характерных времен смещений, разделяющих различные режимы диффузии частиц. Так, в случае диффузии частиц в растворе данные времена определяются вязкостью раствора η_s , в то время как при диффузии частиц в расплаве основной величиной, определяющей значения времен, является коэффициент трения мономера ζ . Другое отличие заключается в виде зависимости среднеквадратичного смещения на малых масштабах времен смещений: при диффузии частицы в расплаве MSD \sim t^2 , что соответствует свободному движению частицы (баллистический режим), в то время как в растворе MSD \sim t, что соответствует нормальной диффузии частицы в растворителе.

Рассмотрим подробнее диффузию частиц в расплаве. На масштабах времен $\tau_0 < t < \tau_{bal}$ движение всех трех типов частиц происходит без пространственных ограничений, в так называемом баллистическом режиме (рис. 2). Затем, на временах больших τ_{ξ} для малых частиц (d< ξ) наступает нормальный режим (рис. 1).

Далее, на временах $\tau_{\xi} < t < \tau_d$ (или τ_e - для средних частиц) движение средних (ξ <d<a) и больших частиц (d>a) происходит в субдиффузионном режиме (MSD~ $t^{0.5}$), при котором движение частиц определяется сегментальной динамикой цепей, замедляющей диффузию данных частиц. Субдиффузионный режим продолжается до таких масштабов времен и смещений, при которых размер эффективных фрагментов цепей, контроллирующих движение частиц, не становится сопоставимым с их собственным размером. В частности, после времен порядка τ_d диффузия средних частиц продолжается в нормальном (эйнштейновском) режиме и определяется не макроскопической вязкостью полимерного расплава, а локальной вязкостью участков цепи, сопоставимых по размерам с диаметром частицы - то есть некоторой эффективной микроскопической вязкостью, не зависящей от длины цепи.

После окончания субдиффузионного режима на временах порядка τ_e , диффузия больших частиц в расплаве начинает во многом зависеть от рептации окружающих частицу цепей, ведущей к созданию топологических ограничений для движения частиц τ_{rep} . При этом, наличие плато (рис. 2) на временах несколько больших τ_a (τ_e на рис. 1) свидетельствует об ограниченном характере движения частицы в ячейке, формируемой зацеплениями. На данном масштабе времен для дальнейшего движения большим частицам необходимо «ожидать» структурной релаксации полимерных цепей, происходящей на временах порядка τ_{rep} .

Другой механизм, позволяющий большим частицам раньше выходить из режима ограниченной подвижности, заключается в проскальзывании между ячейками сформированными зацеплениями и обусловлен флуктуациями сетки, образуемой полимерными цепями. При этом для образования устойчивых полимерных сеток требуются достаточно длинные цепи со степенью полимеризации, большей критической:

$$N_c \simeq N_e \left[\left(a^2 / bd \right) \exp \left(d / a \right) \right]^{1/3}$$

где N_e – количество мономеров на единицу длины между зацеплениями, b – сегмент Куна, a - длина между зацеплениями (диаметр рептационной трубки), d – диаметр диффундирующей частицы.

Проскальзывание больших частиц происходит посредством прыжков и начинается на временах порядка τ_{hop} , что несколько меньше τ_{rep} . При этом, по оценкам авторов данной теории, величина прыжка сопоставима с величиной сегмента Куна полимерной цепи [10], а сам механизм прыжков («hopping») существенен только для больших частиц, размер которых не превышает критического значения ($a < d < d_c$):

$$d_c \simeq a \lceil 3\ln(N/N_e) - \ln(a/\xi) \rceil$$

Следует отметить, что механизм структурной релаксации цепей и флуктуационный механизм прыжков, определяющие диффузию больших частиц, независимы. При этом по оценкам авторов, переходному режиму, когда существенный вклад в диффузию больших частиц вносят оба механизма, соответствуют следующие параметры систем: $d_c=10a$, $N/N_e=50$, $a/\xi=5$.

Одной из экспериментальных характеристик, количественно оценивающей диффузионные свойства частиц в материалах, является коэффициент диффузии, определяемый по наклону линейного участка зависимости MSD частицы от времени. Согласно скейлинговой теории [10] зависимость коэффициента диффузии больших частиц от их размеров носит следующий характер:

$$D(d) = \begin{cases} (\xi^2 / \tau_e) \exp(-d / a_e) \\ kT / (\eta d) \end{cases}$$

Так, коэффициент диффузии частиц, основной вклад в движение которых вносят прыжки, экспоненциально убывает с увеличением их размера. С другой стороны, коэффициент диффузии частиц больших некоторого критического размера d_c , движение которых происходит посредством ожидания структурной релаксации цепей, определяется хорошо известным соотношением Стокса-Эйнштейна $D(d) \simeq kT/\eta d$, связывающим размеры частицы d, температуру d и макроскопическую вязкость расплава d:

$$\eta \simeq \left\lceil kT/ba_e^2\right\rceil \tau_e \left(N/N_e\right)^3.$$

Вычисление вязкости с использованием данной формулы является трудно осуществимой задачей, поскольку для реальных систем многие из входящих в формулу параметров (коэффициент трения мономеров, длина между зацеплениями и диаметр рептационной трубки) является неизвестными. В связи с этим, одним из наиболее распространенных методов определения вязкости материалов является определение коэффициента диффузии наночастиц. Однако существует большое число экспериментальных работ, в которых коэффициенты диффузии наночастиц в полимерных расплавах оказываются переоцененными по сравнению со значениями, предсказываемыми соотношением Стокса-Эйнштейна. Данный эффект, согласно скейлинговой теории [9], объясняется различием вязкостей, которые испытывают частицы в зависимости от своего размера. Так, диффузия средних частиц в нормальном режиме, для которого справедливо соотношение Стокса-Эйнштейна, характеризуется некоторой эффективной вязкостью, отличающейся в меньшую сторону от макроскопической вязкости расплава, которую испытывают большие частицы.

Подробному теоретическому обоснованию данного эффекта и его количественной оценке посвящен ряд работ [12, 13, 14], основанных на микроскопическом подходе к рассмотрению полимерных систем и использовании формализма статистической физики. Как и в скейлинговой теории, в данных работах в зависимости от отношения характерных параметров системы (диаметра частицы к длине между зацеплениями $2R/d_T$) выделяется несколько режимов диффузии, характеризуемых различными релаксационными механизмами, происходящими в полимерной системе (рис. 3). Так для систем с запутанными («entangled») цепями можно выделить следующие режимы диффузии [14].

- 1. Быстрый диффузионный режим ($2R/d_T \ll 1$), в котором движение частиц не зависит от релаксации полимерных цепей в системе.
- 2. Переходный режим $(2R/d_T\approx 1)$, при котором движение частицы начинает зависеть от релаксации зацеплений, поскольку временные и пространственные масштабы этих процессов становятся сравнимыми.
- 3. Режим освобождения от ограничений («constraint-release») $(2R/d_T>1)$, когда движение частицы становится достаточно медленным и полностью определяется релаксаций окружающих цепей полимера.
- 4. Гидродинамический режим Стокса-Эйнштейна (2R/d_т≫1) отвечает пределу, при котором среда, окружающая частицу, может рассматриваться как сплошная.

Для незапутанных («unentangled») полимерных систем ситуация ограничивается всего лишь двумя режимами, переходящих друг в друга на масштабах смещений порядка радиуса инерции цепей полимера $R_{\rm g}$ [13].

- 1. Промежуточный переходный режим («intermediate crossover regime»), $d_T \le 2R < 2R_g$.
- 2. Гидродинамический режим («hydrodynamic regime»), R>>Rg.

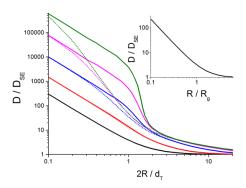


Рис. 3. Отношение экспериментально определяемого коэффициента диффузии D к его теоретическому значению D_{SE} , полученному на основании соотношения Стокса-Эйнштейна, в зависимости от отношения размера частицы к диаметру рептационной трубки. Количество зацеплений на одну цепь: $N/N_e = 1$ (черный), 2 (красный), 4 (синий), 8 (розовый), 16 (зеленый). На вставке показано отношение D/D_{SE} для расплавов незапутанных цепей в зависимости от отношения радиуса частицы R к радиусу инерции R_g полимерной цепи [14].

Согласно данной теории [14] совпадение теоретических значений коэффициентов диффузии, полученных на основании соотношения Стокса-Эйнштейна, с их экспериментальными значениями должно происходить в системах, для которых соотношение $2R/d_T$ порядка 10 и больше. Одной из возможных причин увеличения коэффициента диффузии частиц является влияние прыжков на диффузию частиц в полимерных расплавах. При этом авторами данной теории утверждается, что роль «hopping»-механизма важна для узкого диапазона частиц, размеры которых совпадают с длиной между зацеплениями $(2R/d_T\sim1.5-2)$, что согласуется с представлениями скейлинговой теории [10]. При этом, с увеличением длины цепей $(N/N_e\gtrsim10)$ и, как следствие, количества зацеплений, данный эффект вносит все больший вклад в коэффициент диффузии [15]. С другой стороны, при увеличении размера частиц вклад от прыжков в диффузию частиц перестает быть существенным.

Однако есть и принципиальные различия между двумя теориями, касающиеся понимания особенностей механизма прыжков. Так, согласно микроскопической теории длина прыжка для больших частиц в полимерном расплаве возрастает с увеличением размера частиц, что качественно отличается от результатов скейлинговой теории [10], предсказывающей независимость величины прыжка от размера частицы и его равенство сегменту Куна полимерной цепи. Несмотря на это, предположения данных теорий относительно зависимости коэффициента диффузии от длины цепей и размера частиц объясняют результаты недавних экспериментов [16-21] и подтверждаются результатами компьютерного моделирования [22, 23].

Таким образом, сочетание теоретических представлений и результатов двух вышеописанных теорий, позволяет понять механизмы, лежащие в основе диффузии частиц разных масштабов в полимерных расплавах. Тем не менее, до сих пор не существует однозначного вывода о влиянии механизма прыжков на диффузию частиц, размеры которых сопоставимы с характерными масштабами полимерных систем. Проверка теоретических предсказаний о механизмах диффузии данных частиц необходима для дальнейшей оптимизации процессов производства нанокомпозитов на их основе и представляет особую важность. В настоящее время разрешающая способность приборов позволяет наблюдать за диффузионным поведением частиц нанометрового масштаба с использованием различных экспериментальных методов по неупругому рассеянию нейтронов, рассеянию света, ЯМР (спиновое эхо) и т.п. Однако исследование подвижности наночастиц в полимерных расплавах является достаточно трудоемкой задачей, требующей дорогостоящего оборудования для проведения экспериментов с надлежащей точностью при достаточно высоких температурах. С этой точки зрения компьютерное моделирование является уникальным методом исследования диффузии наночастиц малых масштабов в полимерных расплавах, позволяющим устанавливать связь макроскопических характеристик материалов с особенностями динамических процессов, происходящих на атомарном уровне.

1.3. Исследование диффузии частиц с использованием методов компьютерного моделирования

При исследовании свойств композиционных материалов, содержащих частицы наполнителя, для понимания механизмов, управляющих структурной организацией цепей вблизи поверхности наполнителя и механизмов диффузии наночастиц, чаще всего достаточно рассматривать системы на уровне крупнозернистого описания [22-35]. Согласно результатам данных работ, динамические свойства наполнителя и структурные свойства полимерных матриц в нанокомпозитах во многом зависят от типа и силы взаимодействия «полимер-наночастица», вариации длины полимерных цепей и размера частиц наполнителя. Однако даже небольшие различия в химической структуре полимерных цепей на атомарном уровне существенно влияют на физические свойства конечных материалов. Так, в работах по экспериментальному исследованию и компьютерному моделированию свойств полиимидов [8, 36, 37, 38] было показано, что изменение структуры диаминного фрагмента полиимидных цепей существенно влияет на теплофизические и механические характеристики их блочных образцов. Кроме того, инициация процесса упорядочения полимерных цепей вблизи поверхности наночастиц существенна не для всех пар «полимер-наночастица» [8, 38]. С этой точки зрения, для исследования влияния различий в химической структуре полиимидов на структурные свойства композитов и особенности динамического поведения наполнителя, необходим детальный химической структуры полиимидов и корректная параметризация взаимодействий «наночастица-полимер». Использование метода полноатомной молекулярной динамики (МД) позволяет напрямую и с максимальной детализацией учитывать химическое строение компонентов, а так же определять как равновесные, так и динамические характеристики исследуемых систем.

До недавнего времени внимание исследователей было сосредоточено на изучении диффузии малых газов в полиимидных материалах [39-44], в то время как, работы, связанные с исследованием диффузии частиц нанометрового масштаба в основном касались рассмотрения подвижности фуллеренов (C₆₀) в биологических системах [45-49] и изучении влияния данных частиц на локальную сегментальную подвижность цепей и диффузию малых газов в нанокомпозитах [50, 51]. При этом существующие на данный момент работы по исследованию подвижности частиц нанометрового масштаба в полимерных системах проводились с использование крупнозернистых моделей [22-24], что справедливо при изучении подвижности частиц в достаточно простых соединениях (полиэтилен, полибутадиен и т.п.), а также теоретических аспектов диффузии наночастиц. В частности, в данных работах не было обнаружено механизма прыжков, играющего, согласно современным теоретическим представлениям, особую роль в диффузии частиц нанометрового масштаба.

В связи с этим, огромный интерес представляет проверка предсказаний современных теорий диффузии наночастиц с использованием методов полноатомной молекулярной динамики, позволяющих на атомарном уровне исследовать механизмы диффузии частиц нанометрового масштаба в расплавах сложных по своей химической структуре полиимидов на микросекундном диапазоне времен. В данной работе с использованием методов полноатомной молекулярной динамики исследуется диффузия наночастиц наполнителя (фуллеренов) в расплавах различных полиимидов, характеризуемых небольшими различиями в химической структуре, а также структурные свойства фуллерен-содержащих нанокомпозитов на их основе.

2. Объект исследования

В данной работе исследовались нанокомпозиты на основе термопластичных полиимидов синтезируемых R-BAPS. R-BAPO. R-BAPB, на основе диангидрида R (1,3-бис-(3',4дикарбоксифенокси)бензола) И различных диаминных фрагментов: **BAPS** (4,4'-бис-(4"аминофенокси) дифенилсульфона), ВАРВ (4,4'-бис-(4"-аминофенокси) дифенила) и ВАРО (4,4'-бис-(аминофенокси) бифенилоксида) и содержащих фуллерены C_{60} и PCBM (метиловый эфир фенил- C_{61} масляной кислоты) в качестве наполнителя (рис. 4). Различия в химической структуре диаминных фрагментов полиимидов существенно изменяет физические свойства ненаполненных образцов данных полиимидов. Так, наличие сульфоновой группы SO₂ в мономерном звене ПИ R-BAPS способствует увеличению температуры стеклования до T_g =490 K, что на 20 K выше по сравнению с температурой стеклования ПИ R-ВАРВ. Замена сульфоновой группы кислородом увеличивает гибкость цепей ПИ R-BAPO по сравнению с другими ПИ, что приводит к уменьшению длины сегмента Куна. Кроме того, из эксперимента известно, что ПИ R-ВАРВ обладает способностью к образованию кристаллической структуры (температура плавления T_m=593 K), в то время как ПИ R-BAPS является аморфным [8].

Рис. 4. Химическая структура фуллерена C_{60} , метанофуллерена PCBM и мономерных звеньев исследуемых полиимидов.

3. Модель и метод моделирования

Для моделирования методом МД использовался программный пакет Gromacs 4.5 [52]. Выбор данного программного пакета обусловлен его высокой производительностью, особенно при работе в многопроцессорных вычислительных средах, что обусловливает наиболее оптимальное использование вычислительных ресурсов.

Для проведения компьютерного моделирования использовалась метод, ранее успешно примененный при исследовании свойств блочных образцов полиимидов и нанокомпозитов на их основе [36-38]. Так, для генерации начальной конфигурации полимера сначала создавалась одна полиимидная цепь, состоящая из 8 повторяющихся звеньев. Потом, молекула полимера помещалась в достаточно большую кубическую ячейку и производилась минимизация полной энергии системы, необходимая для последующего предварительного моделирования и получения свернутой конфигурации цепочки полимера. Затем из 27 свернутых цепей полиимида и 1 фуллерена создавалась начальная конфигурация нанокомпозита, представляющая собой разреженный газ, находящийся в кубической ячейке, причем каждая полимерная цепь была ориентирована произвольным образом для обеспечения лучшего перемешивания цепей (рис. 5). Дальнейшее моделирование проводилось в NPT ансамбле. При этом для поддержания постоянной температуры и давления в системе использовался термостат и баростат Берендсена [53] с временными константами $\tau_T = 0.1$ пс и $\tau_p = 0.5$ пс соответственно.

Параметризация химической структуры полимеров и фуллеренов и их взаимодействий была выполнена с использованием полноатомного силового поля Gromos53a5 [54]. При этом радиус обрезки объемных сил полагался равным 1 нм, а для поддержания заданных значений длин связей, валентных и двугранных углов применялся алгоритм P-LINCS [55]. Используемая модель была апробирована при исследовании термических свойств полиимидов различного химического строения [36-38]. Полученные в указанных работах результаты качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В данной работе моделирование проводилось без учета электростатических взаимодействий, которые, как было показано ранее, существенно не влияют на структурные свойства нанокомпозитов на основе полиимидов [56,57].

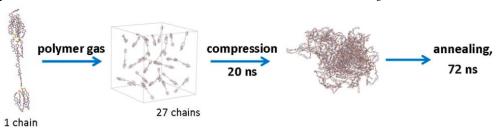


Рис. 5. Схема создания начальной конфигурации и уравновешивания исследуемых систем [43].

В рамках используемого в данной работе метода, для создания блочных образцов нанокомпозитов применялась следующая процедура [36]. Вначале система с пониженной плотностью (разреженный газ) 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 $T_{max} = 600$ K до комнатной $T_{min} = 290$ K с шагом 50 K. 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 K, что несколько превышает значение температуры стеклования для данных соединений и при этом меньше температуры термодеструкции образцов.

4. Уравновешивание полимерных систем

В полимерных системах протекает большое число релаксационных процессов, характеризуемых широким спектром времен, ввиду чего физические свойства полимерных систем существенно зависят от степени их уравновешенности. Одним из наиболее длительных процессов является релаксация конформационной структуры полимерных цепей. Так, времена необходимые для получения равновесных конфигураций блочных образцов ненаполненных полиимидов R-BAPS, R-BAPO, R-BAPB, лежат в микросекундном диапазоне времен [58, 59]. Однако введение наночастиц в полимерные матрицы может значительно влиять на структурную организацию цепей, в связи с чем при исследовании свойств нанокомпозитов возникает вопрос об учете влияния введения наночастиц на времена, необходимые для получения уравновешенных образцов нанокомпозитов.

В представленной работе, для оценки данных времен, были рассмотрены графики зависимости расстояния между концами $H_{\text{end-to-end}}$ и радиуса инерции R_{g} цепей полимеров от времени моделирования (рис. 6). Из приведенных зависимостей следует, что времена, необходимые для достижения характеристическими размерами цепей ($H_{\text{end-to-end}}$ и R_{g}) своих равновесных значений, также лежат в микросекундном диапазоне. При этом, для нанокомпозитов, содержащих метанофуллерен PCBM, процесс разворачивания полимерных цепей занимает большее время, чем в системах, содержащих фуллерен C_{60} , что может быть объяснено наличием боковой группы у фуллерена PCBM, замедляющей разворачивание цепей ввиду наличия дополнительных взаимодействий и пространственных ограничений.

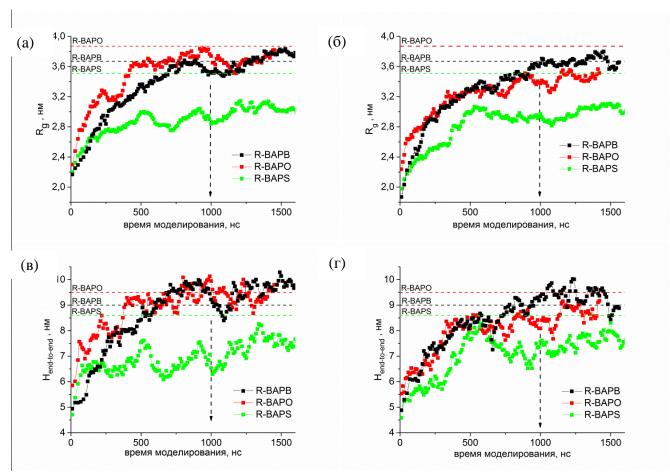


Рис. 6. Зависимость радиуса инерции $R_{\rm g}$ цепей и расстояния между концами $R_{\rm end-to-end}$ от времени моделирования для систем, содержащих фуллерен C_{60} (a, b) и PCBM (б, г). Пунктирными линиями отмечены значения, рассчитанные на основании формализма виртуальных связей.

Оценка предельных размеров цепей ПИ R-BAPB и R-BAPO, показывает, что достигнутые в ходе микросекундного моделирования значения радиуса инерции и расстояний между концами

цепей оказываются в хорошем согласии с теоретическими значениями, рассчитанными на основе формализма виртуальных связей [60, 36]. В то же время, достижение характеристическими размерами цепей ПИ R-BAPS требует больших времен моделирования, что согласуется с ранее полученными данными для ненаполненных систем и композитов, содержащих углеродную нанотрубку длиной 5.2 нм [38].

Другим важным вопросом при исследовании свойств нанокомпозитов является оценка влияния введения наночастиц на подвижность цепей. На рис. 7 приведены графики среднеквадратичного смещения (MSD) центра масс цепей ПИ R-BAPB в различных системах: ненаполненных образцах, композитах, содержащих углеродную нанотрубку (УНТ) [38], и композитах, содержащих фуллерены. Как видно из данных графиков, на всех временах смещений цепи в композитах, содержащих фуллерены, смещаются на большие расстояния, чем в системах с более массивными трубками и даже в ненаполненных системах, что свидетельствует об увеличении подвижности цепей в образце.

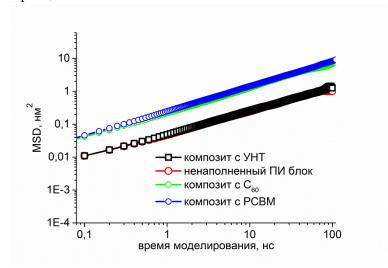


Рис. 7. График зависимости среднеквадратичного центра масс цепей ПИ R-BAPB от времени в различных системах: композите с углеродной нанотрубкой, композите с фуллеренами, в ненаполненном образце.

Данный эффект может быть объяснен влиянием введения сферических наночастиц в полимерную матрицу поскольку известно, что при оптимальном подборе параметров цепей и размера частиц, а также при использовании определенной массовой доли частиц наполнителя [33], их введение способно снижать вязкость расплавов за счет пластифицирующего действия [31] и распутывания цепей [26]. Кроме того, как видно из приведенного графика, величина смещения цепей в композите с нанотрубкой и в ненаполненной системе совпадают, что может быть обусловлено особенностями взаимодействия полимерных цепей с УНТ. В частности, как было показано в работе [61], при отсутствии притяжения между УНТ и полимером, коэффициенты диффузии полимерных цепей в композите и ненаполненной системе совпадают.

Таким образом, вне зависимости от типа фуллерена, введение данных наночастиц в матрицу полиимида R-BAPB способствует увеличению подвижности цепей в образце, что качественно соответствует уменьшению вязкости расплава. В то же время, использование фуллеренов с модифицированной поверхностью, несколько замедляет разворачивание цепей и релаксацию их структуры цепей к равновесию.

5. Результаты

5.1. Структурные свойства полиимидных матриц вблизи поверхности наполнителя

Недавние исследования показали, что введение некоторых типов наночастиц (углеродных нанотрубок или графена) в аморфные образцы полиимида R-BAPB способствует инициализации процесса кристаллизации полимерной фазы [8, 38, 62], заключающегося в образовании областей с высокой степенью упорядоченности цепей полимера. Однако исследования влияния фуллеренов на структурные свойства полиимидных матриц ранее не проводилось. Информация о структуре фуллерен-содержащих нанокомпозитов, особенно в области поверхности раздела фаз «полимернаночастица», возможности инициации упорядочения наночастицами различного типа и длины является критически значимой для создания новых функциональных материалов на основе термопластичных полиимидов с фуллеренами в качестве наполнителя.

Для описания структуры полимерной матрицы вблизи поверхности фуллерена, по аналогии с работой [38] были рассчитаны распределения плотности полимера в зависимости от расстояния до центра фуллерена (рис. 8).

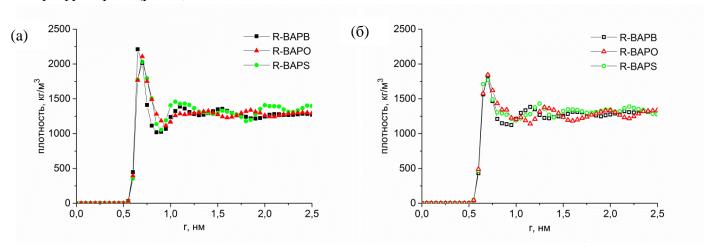


Рис. 8. Зависимость плотности для нанокомпозитов, содержащих фуллерен C_{60} (a) и систем с фуллереном PCBM (б) в зависимости от расстояния до центра фуллерена.

Как следует из данных графиков, плотность первого приповерхностного слоя, образованного Π И, адсорбированным на поверхности фуллеренов, выше для C_{60} по сравнению с плотностью в системах с PCBM, что, вероятно, объясняется наличием «хвоста», увеличивающего эффективный объем приповерхностной области, доступной для заполнения полимерной фазой.

Для более подробного изучения структуры полимерной матрицы вблизи поверхности фуллеренов, по аналогии с работой [38], была рассмотрена ориентация плоских фрагментов ПИ цепей (рис. 9 а), для чего были построены гистограммы распределений ориентационных углов плоских фрагментов в зависимости от расстояния до центра фуллерена (рис. 9 б). Полученные результаты были усреднены по интервалам времен 5 нс и 40 нс, полученным после этапа длительного (микросекундного) уравновешивания, и содержащим 10 000 мгновенных конфигураций исследуемых систем с общим числом плоских фрагментов порядка нескольких сот тысяч.

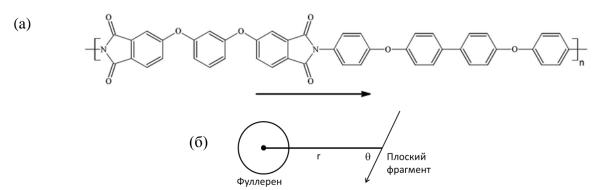


Рис. 9. Плоский фрагмент мономерного звена полиимида R-BAPB (a). Рисунок, поясняющий геометрический смысл вычисляемых характеристик (б).

Из приведенных гистограмм распределений значений углов плоских фрагментов в зависимости от расстояния до центра фуллерена (рис. 10) следует наличие ближайшего к фуллерену приповерхностного слоя, характеризующегося достаточно широким распределением значений углов. Пространственное положение данного слоя коррелирует с распределениями плотности полимера в композитах, для которых пик наблюдается на том же расстоянии от поверхности фуллерена. При этом число плоских фрагментов цепей, ориентированных преимущественно параллельно поверхности фуллерена не превышает 10% от общего числа фрагментов в данном слое. С другой стороны, распределение ориентационных углов плоских фрагментов цепей на удалении от фуллерена также является достаточно широким.

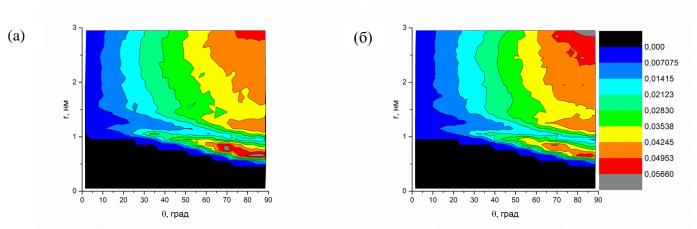


Рис. 10. Гистограммы распределения ориентационных углов плоских фрагментов цепей ПИ R-BAPB в зависимости от расстояния до центра фуллерена C_{60} (a) и PCBM (б).

В связи с этим, для более детального анализа степени упорядочения плоских фрагментов полимерных цепей вблизи поверхности фуллеренов, были рассчитаны параметры порядка $S(r) = 3/2 \left\langle \cos^2 \theta(r) \right\rangle - 1/2$, где $\theta(r)$ - ориентационный угол плоского фрагмента.

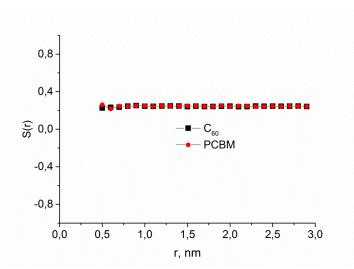


Рис. 11. Зависимость параметра порядка S(r) ориентационных углов плоских фрагментов ПИ R-BAPB в зависимости от расстояния до центра фуллерена C_{60} и PCBM.

Как следует из графиков на рис. 11, значения параметра порядка для обеих систем практически постоянны и равны 0.24, что соответствует равномерному распределению углов в приповерхностной области. Таким образом, введение фуллеренов разных типов в полимерную матрицу способствует формированию первого приповерхностного слоя, что согласуется с теоретическими представлениями о структуре нанокомпозитов [63]. При этом структура данного слоя не зависит от особенностей химической структуры полиимидов и типа наполнителя. Подробный анализ структурных характеристик полимерной матрицы не позволяет сделать вывод о наличии ориентационного упорядочения как вблизи поверхности фуллеренов, так и в остальном объеме образца. Принимая во внимание результаты работы [38], где эффект кристаллизации наблюдался для идентичных систем, содержащих углеродную нанотрубку диметра 0.7 нм (как и у фуллерена), можно предположить, что основным фактором, влияющим на инициализацию процесса упорядочения является степень кривизны поверхности, линейные размеры наночастиц и их отношение к характерным параметрам цепей.

Для проверки данной гипотезы, было проведено дополнительное моделирование нескольких систем на основе кристаллизующегося полиимида R-BAPB с нанотрубками различной длины: 0.7, 1.3, 2.6, 3.9 нм. При этом значения длин нанотрубок выбраны из соображений кратности значению сегмента Куна ПИ R-BAPB (1,3 нм).

На (рис. 12) представлены гистограммы распределений ориентационных углов плоских фрагментов в зависимости от расстояния до оси нанотрубки, полученные после 500 нс уравновешивания данных систем. Полученные данные усреднены по одному 40 нс интервалу, содержащему 2000 конфигураций с общим числом углов порядка ста тысяч.

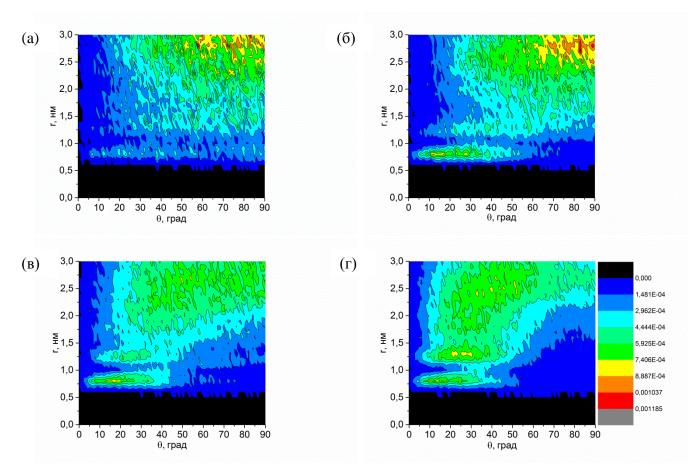


Рис. 12. Гистограммы распределения ориентационных углов плоских фрагментов цепей ПИ R-BAPB относительно оси нанотрубки в зависимости от расстояния до нее для систем, содержащих нанотрубки различной длины: 0.7(a), 1.3(б), 2.6(в), 3.9 нм (г).

Анализ распределений показывает, что для системы с короткой нанотрубкой, имеющей длину 0.7 нм, упорядочения фрагментов вблизи поверхности не происходит. В то же время, для систем с нанотрубками большей длины упорядочение углов в приповерхностном слое становится более заметным. При этом пик распределения ориентационных углов на расстояниях 0.75–0.8 нм приходящийся на значения углов в интервале 10–20 градусов, что соответствует ориентации плоских фрагментов преимущественно вдоль оси нанотрубки, расположен на расстоянии ~0.8 нм от оси нанотрубки. При дальнейшем увеличении длины нанотрубки происходит формирование следующего слоя практически с теми же значениями ориентационных углов в слое. Наличие ориентационного упорядочения подтверждает зависимость параметра порядка S(r) от расстояния до оси трубки для исследуемых систем (рис. 13).

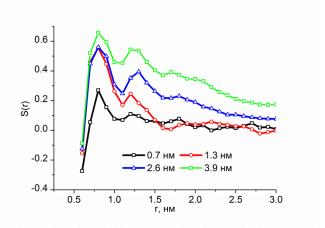


Рис. 13. Зависимость параметра порядка S(r) плоских фрагментов цепей ПИ R-BAPB в зависимости от расстояния до оси нанотрубок.

Первый пик на графиках зависимости параметра порядка на расстоянии порядка 0.75 нм отвечает приповерхностному слою, образующемуся, как видно, во всех системах, содержащих нанотрубки с длиной, большей 1.3 нм и характеризующимся ориентацией плоских фрагментов преимущественно параллельно оси нанотрубки. Последующее уменьшение значений S(r) связано с уменьшением степени упорядоченности в приповерхностной области и, как видно, существенно зависит от длины нанотрубки. Так, в случае нанотрубок, длина которых превышает длину сегмента Куна в 2-3 раза, наблюдается образование второго пика на графиках, соответствующего ориентационному упорядочению цепей полимера в слое, расположенном примерно на 1.2 нм от центра трубки.

Образование упорядоченной слоистой структуры в приповерхностной области нанотрубок является свидетельством начального этапа кристаллизации полимерной матрицы и зависит от соотношения длины нанотрубка и сегмента Куна полимерной цепи [64, 65]. Так при увеличении длины наночастицы становится возможной ориентация нескольких последовательных плоских фрагментов цепи полиимида, что с течением времени приводит к ориентационному упорядочению плоских фрагментов цепей не только в первом приповерхностном слое, но и в объеме образца. В связи с этим, отсутствие влияния фуллерена на структуру полимерной матрицы объясняется, с одной стороны, использованием недостаточно длинных наночастиц, а с другой - достаточно большим значением сегмента Куна исследуемых ПИ. Однако стоит отметить, что в случае образования несколькими фуллеренами агрегатов, по нашему мнению, структурное упорядочение полиимидных матриц становится возможным. Данное предположение будет проверено в дальнейших работах.

Кроме того, отсутствие влияния фуллерена на структурное упорядочение полимерной матрицы может быть объяснено высокой подвижностью фуллерена, которая будет обсуждаться в следующей главе. Проверка гипотезы о влиянии динамического поведения частиц на инициализацию упорядочения ПИ матриц требует дополнительного исследования.

5.2. Подвижность фуллеренов в расплавах полиимидов

Для исследования динамических свойств наночастиц наполнителя (фуллеренов) были рассчитаны среднеквадратичные смещения фуллеренов C_{60} и PCBM в расплавах для всех трех рассмотренных полиимидов (рис. 14). Данные зависимости характеризуются наличием трех линейных участков с различными углами наклона, соответствующих трем режимами диффузии фуллеренов: баллистическому (\sim nc, MSD \sim t^2), субдиффузионному (\sim nc – 10 нс, MSD \sim $t^{0,4}$) и нормальному (\sim 20-200 нс, MSD \sim t).

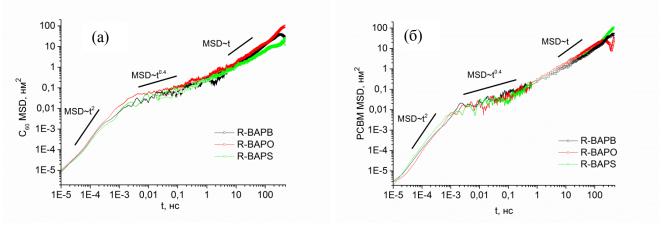


Рис. 14. График зависимости среднеквадратичного смещения фуллеренов C_{60} (а) и PCBM (б) в расплавах ПИ. Логарифмические координаты.

Согласно ланжевеновскому подходу, движение частицы в некоторой среде малых частиц определяется воздействием на нее двух сил - случайной силы, возникающей в результате соударений с частицами среды, а также силы трения, препятствующей свободному движению частицы, и описывается уравнением Ланжевена: $m\ddot{x} = -a\dot{x} + F(t)$. В рамках данного подхода можно показать, что среднеквадратичное смещение частицы, движущейся в среде, должно иметь следующую временную зависимость: $\langle x^2 \rangle = (6kT/a) \Big[t - (1-e^{-\gamma t})/\gamma \Big]$, где $\gamma \equiv a/m$ - приведенный коэффициент трения [66].

В пределе малых времен $t << 1/\gamma$, когда соударениями с частицами среды можно пренебречь, MSD характеризуется квадратичной зависимостью от времени $< x^2 > \sim t^2$, что соответствует очень быстрому свободному движению и называется баллистическим режимом диффузии. С другой стороны, на больших временах $t >> 1/\gamma$, когда движение частицы определяется трением, а не инерцией, баллистический режим переходит в режим нормальной эйнштейновской диффузии, соответствующий таким масштабам времен и смещений, на которых все особенности движения (прыжки, свободное движение, возможные колебания в ячейках) усредняются. В результате чего траектория наночастицы представляет собой случайные блуждания, а смещения частицы независимы. Данный режим начинается на масштабах смещений порядка квадрата радиуса инерции фуллерена и характеризуется линейной зависимостью MSD от времени $< x^2 > \sim (6kT/a)t$. При этом коэффициент пропорциональности является коэффициентом диффузии, характеризующим скорость движения частицы, и определяемый параметрами системы по формуле Эйнштейна-Смолуховского: $D = kT/(6\pi\eta r)$, где η - вязкость среды, r — радиус диффундирующей частицы.

Таблица 1. Коэффициенты диффузии фуллеренов, определенные по наклону линейного участка MSD для режима нормальной диффузии, (нм²/нс).

	R-BAPB	R-BAPO	R-BAPS
C ₆₀	0.021	0.026	0.010
PCBM	0.016	0.023	0.019

Оценка коэффициентов диффузии наночастиц (табл. 1), полученных из наклона линейного участка MSD (t > 10-30 нс), свидетельствуют о лучшей подвижности фуллеренов C_{60} в расплавах полиимидов по сравнению с PCBM, что объясняется отсутствием боковой группы у фуллеренов C_{60} . Однако, обратный эффект наблюдается при оценке коэффициентов диффузии фуллеренов в расплавах R-BAPS — у PCBM он больше, чем у C_{60} . Возможно, это следствие наличия полярных сульфоновых групп в цепи полиимида R-BAPS и особенностей их взаимодействия с наночастицами. Другими словами, наличие боковой группы позволяет PCBM проскальзывать, в то время как C_{60} захватывается сульфоновыми группами, однако данное предположение нуждается в дополнительной проверке.

Как видно из приведенных зависимостей, диффузия частицы на средних временах ($\sim 10^{-3}-10$ нс) происходит в субдиффузионном режиме, характеризующемся степенной зависимостью среднеквадратичного смещения от времени с показателем степени $\alpha < 1$, что, в свою очередь, свидетельствует о наличии эффекта замедления диффузии фуллеренов по сравнению с их движением в баллистическом и нормальном режимах. Согласно существующим теориям, диффузия наночастиц с характерным размером, меньшим ξ , к которым в частности относится фуллерен, определяется в основном сегментальной динамикой фрагментов цепей, сравнимых по размерам с диаметром частицы, что на средних масштабах времен и приводит к наличию субдиффузионного режима.

Однако сравнение зависимостей MSD фуллеренов C_{60} и PCBM не выявляет существенной разницы в значениях пространственно-временных масштабов их смещений. В связи с этим для более подробного анализа диффузионного поведения фуллеренов были построены графики смещения центров масс фуллеренов от начальной точки в зависимости от времени моделирования (рис 16). Как видно, движение фуллеренов происходит посредством достаточно быстрых и частых смещений. При этом быстрее всего от своего начального положения смещается фуллерен C_{60} в расплаве ПИ R-BAPO, в то время как в расплаве R-BAPB и, в особенности, в R-BAPS его движение затруднено.

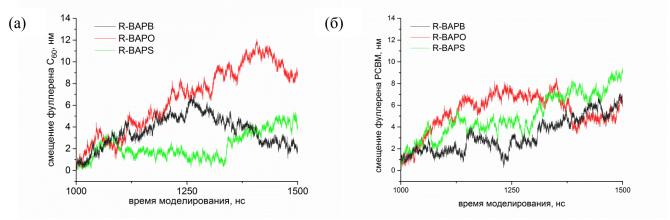


Рис. 15. Зависимость смещения фуллеренов C_{60} (a) и PCBM (б) от начального положения от времени моделирования в расплавах трех полиимидов.

Подробный анализ зависимости координат центра масс частицы от времени моделирования в достаточно узком диапазоне времен (рис. 16 а) показывает, что диффузия фуллеренов характеризуется наличием двух типов движений - флуктуаций центра масс частицы относительно некоторого среднего его положения в пространстве и достаточно быстрыми скачками между ними. Подобные скачки, происходящие за несколько последовательных смещений в одном направлении, можно назвать прыжком. На (рис. 16 б) показана траектория частицы в момент прыжка. Величина прыжка при этом равна ~1,2 нм и типична для всех фуллеренов, диффузия которых исследуется в данной работе.

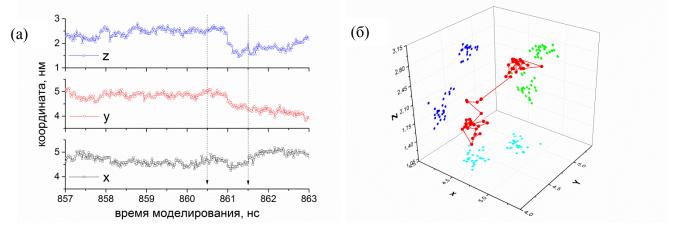


Рис. 16. (а) Зависимость координат центра масс фуллерена C_{60} от времени моделирования при диффузии в расплаве ПИ R-BAPB, (б) Траектория фуллерена C_{60} в момент прыжка (время моделирования 860,5-861,5 нс).

Таким образом, фуллерен совершает случайные блуждания в некоторой ограниченной области, формируемой полимером, а затем достаточно быстро покидает ее. Данный механизм диффузии в литературе носит название «hopping diffusion» [10, 15].

Для более подробного статистического анализа данного механизма, были исследованы пространственно-временные корреляционные функции Ван-Хова, имеющие смысл плотности вероятности обнаружения фуллерена на некотором расстоянии г от начального положения через время t. Функция Ван-Хова вычисляется непосредственно из траекторий частиц и по определению выглядит следующим образом:

$$G_s(r,t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \delta[r - (|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|)] \right\rangle.$$

Фактически, $G_s(r,t)$ является функцией распределения смещений r в зависимости от величины временного интервала между начальным и конечным положением частицы t.

В пределе малых времен $t << \tau_c$ (где τ_c – среднее время между столкновениями), когда частица не испытывает столкновений со средой и движется с постоянной скоростью, функция Ван-Хова имеет вид [67]:

$$G_s(r,t) = \frac{1}{\left(\pi v_0^2 t^2\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{v_0^2 t^2}\right)$$
(1),

где скорость v_0 определяется из соотношения $MSD = 1/2(v_0 t)^2$.

На больших временах $t >> \tau_c$, в пределе нормальной (эйнштейновской диффузии), когда частица испытывает множество столкновений и ее траектория представляет собой случайные блуждания, функция Ван-Хова $G_s(r,t)$ является решением диффузионного уравнения $\partial_t G(r,t) = D\nabla^2 G(r,t)$ с начальным условием $G(r,0) = \delta(r)$ [68]. Его решением является гауссова функция вида [69]:

$$G_s(r,t) = \frac{1}{\left(4\pi Dt\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$
 (2),

где D определяется из угла наклона линейной зависимости MSD=6Dt.

Обсудим подробнее зависимость функций Ван-Хова от расстояния для фуллерена С₆₀, диффундирующего в расплаве ПИ R-BAPB, для каждого из режимов диффузии наночастицы (баллистический, субдиффузионный, нормальный).

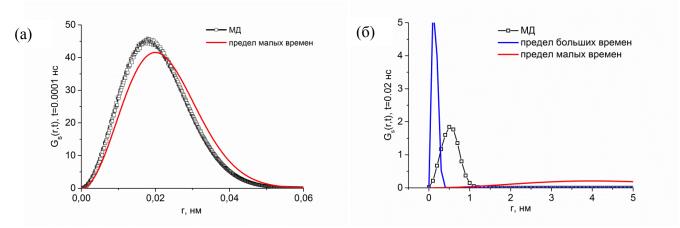


Рис. 17. Функция Ван-Хова $G_s(r,t)$ для фуллерена C_{60} в расплаве R-BAPB, рассчитанная для нескольких значений параметра времени, соответствующих (а) — баллистическому (t=0.0001 нс) и (б) — субдиффузионному (0.02 нс) режимам диффузии. Сплошной линией приведены теоретические кривые предела малых (формула 1) и больших (формула 2) времен.

На малых временах баллистического режима наблюдается хорошее согласие функций Ван-Хова, вычисленных на основании компьютерного моделирования, с теоретическим пределом малых времен диффузии (рис. 17 а).

Однако на масштабах времен, соответствующих движению в субдиффузионном режиме, максимум функции Ван-Хова сдвинут в сторону меньших значений смещений по отношению к теоретическому пределу свободного движения, что объясняется влиянием на диффузию фуллерена динамики отдельных фрагментов цепей, препятствующих продолжению свободного движения. С другой стороны, сравнение вида функции Ван-Хова с результатами расчетов для больших времен по уравнению (2), соответствующими движению частицы в нормальном режиме диффузии, показывает, что на временах субдиффузионного режима движение фуллерена характеризуется наличием больших смещений. Это можно объяснить, во-первых, возможным баллистического режима движения, а во-вторых - вкладом в диффузию от прыжков, ускоряющих движение наночастицы.

С точки зрения современных теорий диффузии наночастиц в полимерных расплавах, механизм диффузии посредством прыжков существенен для систем больших частиц и достаточно запутанных полимерных цепей, которые характеризуются следующими значениями отношения диаметра частицы к длине между зацеплениями 2R/d_T~1.5-2, однако существующие на данный момент работы, связанные с исследованием диффузии наночастиц в рамках крупнозернистых полимерных систем, не выявили наличия прыжков данного значений 2R/d_т [23]. Оценка характерных параметров исследуемых в данной работе систем показывает, что полимерный расплав, в котором диффундируют фуллерены, состоит из цепей с небольшим количеством зацеплений (табл. 2). Кроме того, размеры фуллерена по нашим оценкам по порядку совпадают с корреляционной длиной, а значит, согласно современным теориям, диффузия фуллерена не может определяться механизмом прыжков. Однако, дальнейший анализ функций Ван-Хова и отклонение вида данных функций от своего теоретического предела больших времен смещений, а также детальный анализ траекторий показывает справедливость механизма «hopping»диффузии.

Так, на временах перехода из аномального в нормальный режим, наблюдается первое отклонение вида функции Ван-Хова от гауссовой формы, выражающееся в появлении, второго пика (плеча) на графике в окрестности 1,5 нм. Наличие данного плеча соответствует появлению следующего наиболее вероятного значения смещения от начального положения. Поскольку функция Ван-Хова характеризует динамическое поведение в среднем, то появление второго пика вероятно свидетельствует о совершении одного (или нескольких) прыжков за данный промежуток времени. При этом гладкость функции обеспечивают хорошая статистика данных и наличие частых и малых смещений, отвечающих случайному блужданию.

Таблица 2. Характерные параметры исследуемых систем.

		1 1				
	ξ, нм -	ае, нм - диаметр	N, нм	N/a _e -	N_c - критическая	
	корреляционная	трубки	длина	количество	степень	
	длина	(длина между	цепи	зацеплений	полимеризации	$2R/d_T$
	(~ сегменту Куна	зацеплениями)*		на одну	(после которой	
	расплавов)			цепочку	проявляется «hopping»	
					[10])	
R-BAPB	2.6	9.2	31	3.36	13,05	
R-BAPO	2.4	9.6	38,2	3,98	15,57	0.1
R-BAPS	2	9.5	37,5	3,95	19,52	

^{*}длина между зацеплениями a_e оценена с использованием модуля Synthia программного пакета Materials Studio.

Затем, на временах, соответствующих нормальному режиму диффузии наночастицы, когда MSD ~ t, функция Ван-Хова начинает существенно отличаться от теоретических кривых, рассчитанных в пределе больших времен смещений (2), что выражается в появлении уже нескольких локальных максимумов (рис. 18). Данный эффект уже обсуждался в литературе применительно к системам, где рассматривалась диффузия молекул малых газов. [70] При этом наличие нескольких максимумов объяснялось существованием нескольких популяций диффундирующих частиц, имеющих различные коэффициенты диффузии и характеризуемых различной подвижностью. Кроме того, подобный эффект наблюдался при рассмотрении диффузии частиц в цеолитах [71], а также при диффузии частиц в глицерине [72].

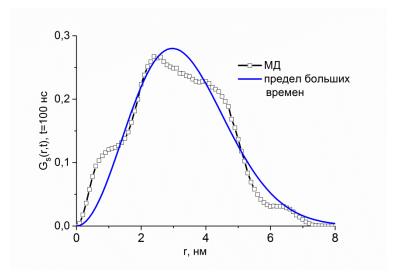


Рис. 18. Функция Ван-Хова для фуллерена C_{60} в расплаве R-BAPB, рассчитанная для момента времени t=100 нс, соответствующего нормальному режиму диффузии фуллерена. Сплошной линией показана теоретическая кривая, рассчитанная для предела больших времен диффузии (2).

Поскольку в данной работе рассматривается диффузия одной частицы, то наличие каждого из локальных максимумов говорит о том, что за время t=100 нс, существует несколько наиболее вероятных значений смещения частицы от ее начального положения, что можно объяснить влиянием вклада упомянутого выше «механизма прыжков» в диффузию. Для более подробного анализа данного эффекта были построены графики зависимости положения максимумов (пиков) каждой из гауссовых кривых в зависимости от времени, для которого вычислялась функция Ван-Хова, для всех исследуемых систем (рис. 19).

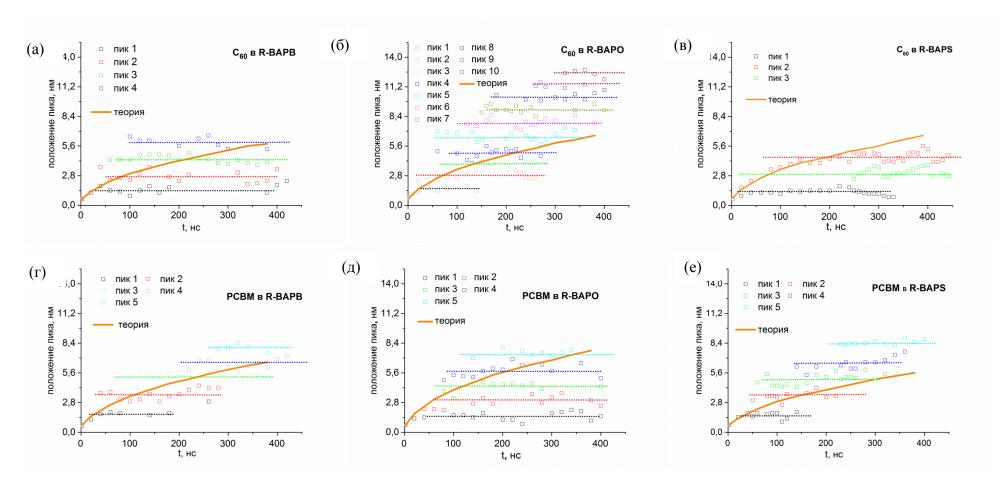


Рис. 19. Положения максимумов функций Ван-Хова $G_s(r, t)$, рассчитанных для фуллеренов C_{60} (a, б, в) и РСВМ (г, д, е), диффундирующих в расплавах трех полиимидов, в зависимости от параметра времени t.

На приведенных графиках точками обозначены положения максимумов функций Ван-Хова, вычисленных для каждого значения параметра времени t. Оранжевая кривая соответствует изменению положения максимума функции Ван-Хова в пределе нормальной диффузии, когда функция имеет гауссову форму и характеризуется наличием одного максимума. Положения максимумов (ось Оу) отвечают величине наиболее вероятного смещения фуллеренов, происходящего за время t (ось Ох). Вид данных графиков позволяет проследить эволюцию «спектра» наиболее вероятных смещений фуллеренов в зависимости от временных масштабов данных смещений.

Локальные максимумы функции Ван-Хова, расположенные примерно на одном расстоянии, можно условно объединить в группы, несмотря на то, что не для всех значений параметра времени t количество максимумов фиксировано. При этом средние положения максимумов каждой из групп расположены примерно на одном и том же расстоянии порядка 1.1-1.5 нм, которое примерно соответствует величине прыжка, как было показано ранее. Таким образом, наличие каждой из групп соответствует совершению частицей одного (или нескольких) прыжков за фиксированное время.

С увеличением параметра t, соответствующего ширине временного интервала между положениями фуллерена, наблюдается постепенное исчезновение максимумов, отвечающих малым смещениям. Однако, для диффузии фуллерена C₆₀ в расплаве R-BAPS и фуллерена PCBM в расплаве R-BAPO данный эффект не наблюдается. Это говорит о том, что даже на больших временах фуллерены в данных системах смещаются недалеко от своего начального положения, что свидетельствует либо о низкой подвижности наночастиц, определяемой высокой вязкостью систем, либо о высокой скоррелированности направлений прыжков. В частности, анализ зависимости смещения фуллерена C₆₀ в расплаве R-BAPS от времени моделирования (рис. 15 а) показывает, что в течение почти 350 нс частица не смещается относительно своего начального положения дальше, чем на 2 нм, что, в свою очередь, не может обеспечить линейную зависимость MSD на больших масштабах времен, а также вызывает появление пиков функций Ван-Хова, соответствующих малым смещениям, даже на больших временах. При дальнейшем увеличении времени моделирования до нескольких микросекунд, а также при условии, что частица сместится достаточно далеко от своего начального положения, данный эффект может пропасть и частица достигнет нормального режима диффузии, характеризующегося линейной зависимостью MSD от времени.

Наличие большего числа групп наиболее вероятных смещений у фуллерена C_{60} в R-BAPO (по сравнению с R-BAPB) свидетельствует о большей подвижности фуллерена C_{60} , что определяется большей гибкостью цепей R-BAPO по сравнению с R-BAPB. Как следует из (рис. 15 а) данный эффект обеспечивается более быстрым удалением наночастицы от своего начального положения. С другой стороны, наименее подвижным является фуллерен C_{60} , диффундирующий в расплаве ПИ R-BAPS, поскольку его «спектр смещений» характеризуется наличием лишь трех групп максимумом функций Ван-Хова. Таким образом, принимая во внимание скейлинговую теорию, согласно которой частицы средних размеров испытывают микроскопическую вязкость эффективных фрагментов цепей ПИ, можно сказать, что наименее микроскопически вязким для сферических частиц данного размера является расплав ПИ R-BAPO, затем, средним по вязкости является расплав ПИ R-BAPB и наиболее вязким - расплав ПИ R-BAPS. Данный вывод трудно сделать на основе имеющихся зависимостей MSD ввиду их идентичности для различных систем.

Дальнейший анализ графиков зависимости положения максимумов функций Ван-Хова, показывает, что по сравнению с фуллереном C_{60} диффузия РСВМ в расплавах всех ПИ характеризуется наличием фиксированного числа групп, ограниченных сверху значением 8,4 нм, которое отвечает наибольшему возможному смещению фуллерена и остается постоянным для всех трех ПИ расплавов. Таким образом, модификация поверхности фуллерена посредством добавления боковой группы изменяет характер диффузии наночастицы, что может быть связано со спецификой взаимодействия боковой группы с полимерными цепями, а также с увеличением эффективного размера наночастицы.

Заключение.

В представленной работе методами полноатомной молекулярной динамики впервые исследованы структурные свойства фуллерен-содержащих нанокомпозитов на основе термопластичных полиимидов. Изучено влияние типа наполнителя, а также влияние изменения химической структуры полиимидов на ориентационное упорядочение цепей вблизи поверхности наполнителя. Впервые проведен детальный анализ динамического поведения фуллеренов на атомарном уровне с использованием функций среднеквадратичного смещения и корреляционных функций Ван-Хова, вычисленных для широкого диапазона времен по результатам микросекундного моделирования. Полученные данные были рассмотрены в свете скейлинговой теории диффузии частиц в полимерных расплавах, произведено сравнение результатов моделирования с теоретическими предсказаниями.

Выводы:

- 1. Методами молекулярной динамики проведено исследование структурных и диффузионных свойств фуллерен-содержащих нанокомпозитов на основе термопластичных полиимидов с использованием полноатомных моделей. Показано наличие различных режимов диффузии частиц (баллистический, субдиффузионный, нормальный), что согласуется с имеющимися теоретическими представлениями.
- 2. Различие в химической структуре наполнителей не оказывает существенного влияния на ориентационное упорядочение цепей полиимидов вблизи поверхности фуллеренов. В то же время, способность наночастиц инициировать кристаллизацию полимера возрастает с увеличением их длины, при этом минимальный критический размер наночастицы, необходимый для инициации процесса структурного упорядочения полимерной матрицы, сопоставим с длиной сегмента Куна полимерной цепи.
- 3. Существенный вклад в диффузию фуллеренов даже в слабо запутанных полимерных системах вносит «механизм прыжков», что не полностью согласуется с современными теоретическими представлениями о диффузии наночастиц в полимерных расплавах и может быть обусловлено близостью характерных размеров частиц и полимерных систем. Однако установлено, что размер прыжка сопоставим с величиной сегмента Куна полимерной цепи, что согласуется с выводами скейлинговой теории.
- 4. Показано, что характер подвижности фуллеренов C_{60} зависит от особенностей химического строения полиимидов. В частности, в композитах на основе ПИ R-BAPO, обладающего большей гибкостью цепей по сравнению с ПИ R-BAPB, наночастицы имеют большую подвижность, что косвенно свидетельствует о меньшей микроскопической вязкости расплава R-BAPO. В то же время, модификация поверхности фуллерена приводит к изменению его подвижности.
- 5. Установлено, что вне зависимости от типа фуллерена, введение данных наночастиц в матрицу сложного по своему химическому строению полиимида R-BAPB способствует увеличению подвижности цепей в образце, что качественно соответствует уменьшению вязкости расплава, и согласуется с результатами теоретических работ и экспериментальными данными.

Список литературы:

- 1. М.И. Бессонов, М.М. Коттон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайсус. Полиимиды класс термостойких полимеров, Л.: Наука, 1983.
- 2. А.В. Якиманский, Б.М.Гинзбург // Журн. Прикл. хим., 2000, 73, С. 805
- 3. J. H. Kang, C. Park, J. A. Scholl, A. H. Brazin, N. M. Holloway, J. W. High, S. E. Lowther, J. S. Harrison // Journal of Polymer Science B, 2009, 47, P. 1635
- M. Yoonessi, Y. Shi, D. A. Scheiman, M. Lebron-Colon, D. M. Tigelaar, R. A. Weiss, M. A. Meador, N. V. Kamanina, S. V. Serov, N. A. Shurpo, S. V. Likhomanova, D. N. Timonin, P. V. Kuzhakov, N. N. Rozhkova, I. V. Kityk, K. J. Plucinski, D. P. Uskokovic // Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23, P. 1538
- 5. N.V. Kamanina, A.Emandi, F.Kajar, A.-J.Attias // Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2008, 486, P. 1043
- 6. J. Subocz, A. Valozhyn, M. Zenker // Rev. Adv. Mater. Sci., 2007, 14, P. 193
- 7. A.O. Pozdnyakov, V.V. Kudryavtsev, K. Friedrich // Wear, 2003, 254, P. 501
- 8. V. E. Yudin, V. M. Svetlichnyi, Russ. J. Gen. Chem., 2010, 80, P. 2157
- 9. L.-H. Cai, S. Panyukov, M. Rubinstein // Macromolecules, 2011, 44, P. 7853
- 10. L.-H. Cai, S. Panyukov, M. Rubinstein // Macromolecules, 2015, 48, P. 847
- 11. F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes // Eur. Phys. J. E, 2000, 1, P. 93
- 12. S. A. Egorov // The Journal of Chemical Physics, 2011, 134, P. 084903
- 13. U. Yamamoto, K. S. Schweizer // J. Chem. Phys., 2011, 135, P. 224902
- 14. U. Yamamoto, K. S. Schweizer // Macromolecules, 2015, 48, P. 152
- 15. Z. E. Dell, K. S. Schweizer // Macromolecules 2014, 47, P. 405
- 16. A. Tuteja, M. E. Mackay, S. Narayanan, S. Asokan, M.S. Wong // Nano Lett., 2007, 7, P. 1276
- 17. C. A. Grabowski, B. Adhikary, A. Mukhopadhyay // Appl. Phys. Lett., 2009, 94, P. 021903
- 18. C. A. Grabowski, A. Mukhopadhyay // Macromolecules, 2014, 47, P. 7238
- 19. C. D. Chapman, K. Lee, D. Henze, D. E. Smith, R.M. Robertson Anderson // Macromolecules, 2014, 47, P. 1181
- 20. H. Guo, G. Bourret, R. B. Lennox, M. Sutton, J. L. Harden, R. L. Leheny // Phys. Rev. Lett., 2012, 109, P. 055901
- 21. I. Kohli, A. Mukhopadhyay // Macromolecules, 2012, 45, P. 6143
- 22. J. Liu, D. P. Cao, L. Q. Zhang // J. Phys. Chem. C, 2008, 112, P. 6653
- 23. J. T. Kalathi, U. Yamamoto, K. S. Schweizer, G. S. Grest, S. K. Kumar // PRL, 2014, 112, P. 108301
- 24. A. Patti // J. Phys. Chem. B, 2014, 118, P. 3731
- 25. T. Desai, P. Keblinski, S. K. Kumar // J. Chem. Phys., 2005, 122, P. 134910
- 26. Y. Li, M. Kroger, W. K. Liu // PRL, 2012, 109, P.118001
- 27. F. W. Starr, T. B. Schrøder, S. C. Glotzer // Macromolecules, 2002, 35, P. 4481
- 28. T. K. Patra, J. K. Singh // J. Chem. Phys., 2013, 138, P. 144901
- 29. V. Ganesan, V. Pryamitsyn, M. Surve, B. Narayanan // The Journal of Chemical Physics, 2006, 124, P. 221102
- 30. V. Pryamitsyn, V. Ganesan // PRL, 2008, 100, P. 128302
- 31. J. T. Kalathi, G. S. Grest, S. K. Kumar // PRL, 2012, 109, P. 198301
- 32. A. Karatrantos, N. Clarke, R. J. Composto, K. I. Winey // Soft Matter, 2015, 11, P. 382
- 33. T. Kairn, P. J. Daivis, I. Ivanov, S. N. Bhattacharya // J. Chem. Phys., 2005, 123, P. 194905
- 34. J. S. Smith, D. Bedrov, G. D. Smith // Composites Science and Technology, 2003, 63, P. 1599
- 35. F. W. Starr, T. B. Schrøder, S. C. Glotzer // Phys. Rev.E, 2001, 64, P. 021802

- 36. С. В. Люлин, С. В. Ларин, А. А. Гуртовенко, Н. В. Лукашева, В. Е. Юдин, В. М. Светличный, А. В. Люлин // Высокомолекулярные Соединения, Серия А, 2012, 54, С. 1253
- 37. S.G. Falkovich, S.V. Larin, V.M. Nazarychev, I.V. Volgin, A.A. Gurtovenko, A.V. Lyulin, S.V. Lyulin // Polymer Science, Ser. A, 2014, 56, P. 558
- 38. S. V. Larin, S. G. Falkovich, V. M. Nazarychev, A. A. Gurtovenko, A. V. Lyulin, S. V. Lyulin // RSC Adv., 2014, 4, P. 830
- 39. S. Neyertz // Macromolecular Theory and Simulations, 2007, 16, P. 513
- 40. D. Hofman, J. Ulbrich, D. Fritsch, D. Paul // Polymer, 1996, 37, P. 4773
- 41. K.-S. Chang, C.-C. Tung, K.-S. Wang, K.-L. Tung // J. Phys. Chem. B, 2009, 113, P. 9821
- 42. M. Heuchel, D. Hofmann, P. Pullumbi // Macromolecules, 2004, 37, P. 201
- 43. J. Kruse, J. Kanzow, K. Raltzke, F. Faupel, M. Heuchel, J. Frahn, D. Hofmann // *Macromolecules*, 2005, 38, P. 9638
- 44. S. Neyertz, D. Brown, S. Pandiyan, N. F. A. van der Vegt // Macromolecules, 2010, 43, P. 7813
- 45. Z. Cao, Y. Peng, S. Li, L. Liu, T. Yan // J. Phys. Chem. C, 2009, 113, P. 3096
- 46. D. Bedrov, G. D. Smith, H. Davande, L. Li // J. Phys. Chem. B, 2008, 112, P. 2078
- 47. L. Li, H. Davande, D. Bedrov, G. D. Smith // J. Phys. Chem. B, 2007, 111, P. 4067
- 48. R. Qiao, A. P. Roberts, A. S. Mount, S. J. Klaine, P. C. Ke // Nano Lett., 2007, 7, P. 614
- 49. J. Wong-Ekkabut, S. Baoukina, W. Triampo, I.-M. Tang, D. P. Tieleman, L. Monticelli // Nature Nanotechnolog., 2008, 3, P. 363
- 50. B. Hanson, V. Pryamitsyn, V. Ganesan // J. Phys. Chem. B, 2012, 116, P. 95
- 51. G. G. Vogiatzis, D. N. Theodorou // Macromolecules, 2014, 47, P. 387
- 52. B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl // J. Chem. Theory Comput., 2008, 4, P. 435
- 53. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di Nola, J. R. Haak // J. Chem. Phys., 1984, 81, P. 3684
- 54. C. Oostenbrink, A. Villa, A.E. Mark, W.F. van Gunsteren // J. Comput. Chem., 2004, 25, P. 1656
- 55. B. Hess // J. Chem. Theory Comput., 2008, 4, P. 116
- 56. V. M. Nazarychev, S. V. Larin, A. V. Yakimansky, N.V. Lukasheva, A. A. Gurtovenko, I. V. Gofman, V. E. Yudin, V. M. Svetlichnyi, J. M. Kenny, S. V. Lyulin // ,2015, 53 (13), P. 912-923
- 57. S. G. Falkovich, S. V. Lyulin, V.M. Nazarychev, S. V. Larin, A. A. Gurtovenko, N. V. Lukasheva, A. V. Lyulin // Journal of Polymer Science B, 2014, 52, P. 640
- 58. S. V. Lyulin, A. A. Gurtovenko, S. V. Larin, V. M. Nazarychev, A. V. Lyulin // Macromolecules, 2013, 46, P. 6357
- 59. В. М. Назарычев, С. В. Ларин, Н. В. Лукашева, А. Д. Глова, С. В. Люлин // Высокомолекулярные Соединеня, Серия А, 2013, 55, Р. 1193
- 60. P.J. Flory. Statistical Mechanics of Chain Molecules, New York: Wiley, 1969.
- 61. A. Karatrantos, R. J. Composto, K. I. Winey, M. Kröger, N. Clarke // Macromolecules, 2012, 45, P. 7274
- 62. S. G. Falkovich, S. V. Larin, A. V. Lyulin, V. E. Yudin, J. M. Kenny, S. V. Lyulin // RSC Adv., 2014, 4, P. 48606
- 63. G. Allegraa, G. Raosa, M. Vacatellob // Prog. Polym. Sci., 2008, 33, P. 683
- 64. M. Anwar, F. Turci, T. Schilling, J. Chem. Phys. // 2013, 139, P. 214904.
- 65. M. Anwar, J. T. Berryman, T. Schilling // J. Chem. Phys., 2014, 141, P. 124910.
- 66. R. Borsali, R. Pecora. Soft Matter Characterization, New-York: Springer, 2008, P. 29
- 67. J. P. Boon, S. Yip. Molecular Hydrodynamics, New-York: Dover Publications Inc., 1991, P. 169
- 68. P. A. Egelstaff. An introduction to the liquid state, New-York: Academic Press Inc., 1967, P. 126
- 69. J.-P. Hansen, I.R. McDonald. Theory of Simple Liquids, New-York: Academic Press Inc., 2013, P. 222

- 70. J. H. D. Boshoff, R. F. Lobo, N. J. Wagner // Macromolecules, 2001, 34, P. 6107
- $71.\ M.\ Gaub,\ S.\ Fritzsche,\ R.\ Haberlandt,\ D.\ N.\ Theodorou\ /\!/\ J.\ Phys.\ Chem.\ B,\ 1999,\ 103,\ P.\ 4721$
- 72. M. T. Ciceronea, D. Averett, J. J.de Pablo // Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 407, P. 118