

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ ИМ.
Б.П. КОНСТАНТИНОВА НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

На правах рукописи

МЕЛЬНИКОВА

Софья Дмитриевна

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА**

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Ларин Сергей Владимирович

Гатчина

2026

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

МД – молекулярная динамика

ПЛА – полилактид

ПБС – полибутиленсукцинат

ПГБ – поли-3-гидроксибутират

ПЭ – полиэтилен

ПММА – полиметилметакрилат

ПК – поликарбонат

ПЭО – полиэтиленоксид

ПКЛ – поликапролактон

ПС – полистирол

ПБСА – поли(бутиленсукцинат-со-адипат)

ПГБВ – поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксивалерат)

АСМ – атомно-силовая микроскопия

MSD – среднеквадратичное смещение (mean squared displacement)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Кожэкструзионные многослойные полимерные пленки.....	12
1.2. Биоразлагаемые полимеры как потенциальные компоненты многослойных полимерных пленок	14
1.3. Факторы, влияющие на структуру и свойства кожэкструзионных многослойных полимерных пленок	17
1.3.1. Состав слоев и совместимость полимеров в слоях пленки.....	19
1.3.2. Межслойная диффузия	20
1.3.3. Толщина слоев и геометрические ограничения в многослойных пленках	23
1.3.4. Кристалличность полимерных слоев	28
1.4. Компьютерное моделирование многослойных полимерных пленок.....	29
ГЛАВА 2. МОДЕЛИ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	32
2.1. Описание исследуемых моделей многослойных полимерных пленок	32
2.2. Методика компьютерного моделирования	35
2.3. Валидация моделей.....	40
ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК	45
3.1. Особенности структуры многослойных полимерных пленок	45
3.2. Диффузия полимеров в слоях многослойных пленок при высокой температуре	52
3.3. Теплофизические свойства многослойных пленок. Оценка температур стеклования многослойных систем.....	55
ГЛАВА 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК.....	62
4.1. Методика оценки механических характеристик исследуемых систем с помощью компьютерного моделирования.....	62

4.2. Деформация продольного растяжения многослойных полимерных пленок	68
4.3. Деформация сдвига многослойных полимерных пленок	80
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА O_2 , CO_2 И H_2O В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ.....	88
5.1. Методика моделирования многослойных полимерных пленок с молекулами O_2 , CO_2 и H_2O	88
5.2. Валидация моделей. Оценка значений растворимости	91
5.3. Анализ распределения молекул O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных полимерных пленках	93
5.4. Особенности диффузии молекул O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных полимерных пленках	96
5.5. Влияние разницы доступного свободного объема в слоях на процесс массопереноса	102
5.6. Анализ влияния подвижности полимерных цепей в многослойных пленках на процесс массопереноса.....	105
ВЫВОДЫ	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ А	128
БЛАГОДАРНОСТИ	129

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день полимерные пленки различных типов широко используются в качестве упаковочных материалов для пищевых продуктов, медицинских препаратов и химикатов. Данная область применения часто требует сочетания высоких влаго- и газобарьерных свойств материала, а также хороших механических и теплофизических характеристик. Кроме того, не менее важными аспектами является технологичность производства и вопросы утилизации упаковочных пленок. Используемые в настоящее время однослойные полимерные пленки часто обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение. В свою очередь, распространенное на сегодняшний день создание многослойных материалов путем ламинирования, как правило, требует нескольких этапов производства, характеризуется достаточно высокой себестоимостью, а также часто сопряжено с существенными трудностями при утилизации материалов. В этом контексте широкие перспективы открывает метод многослойной коэкструзии. Данный подход позволяет создавать многослойные полимерные материалы различного назначения с необходимыми в эксплуатации характеристиками путем варьирования состава слоев, а также технологических параметров процесса. Метод коэкструзии дает возможность получать многослойные пленки посредством одностадийного непрерывного технологического процесса при комбинировании в материале слоев из полимеров, различающихся по своим характеристикам. При этом толщина слоев может варьироваться и достигать до нанометровых масштабов, вплоть до значений, сравнимых с радиусом инерции полимеров, тогда как толщина самой пленки остается микрометровой.

На структуру и характеристики многослойных полимерных пленок могут оказывать влияние различные факторы. К ним относятся состав и структура слоев, а также совместимость выбранных полимеров в чередующихся слоях пленки, которая определяет степень межслойной диффузии. Другим немаловажным фактором являются геометрические ограничения, возникающие

при уменьшении толщины слоев. Так, при нанометровой толщине слоев, сравнимой с радиусом инерции полимеров, сильные геометрические ограничения могут способствовать изменению организации полимеров в слоях (изменение структуры слоев, конформации и подвижности цепей полимеров и др.). Такие особенности, в свою очередь, могут значительно сказываться на механических и газобарьерных свойствах пленок.

Одним из актуальных вопросов, связанных с разработкой и применением многослойных полимерных пленок, является исследование влияния толщины отдельных слоев на механические характеристики таких материалов, в особенности, при уменьшении толщины слоев до размеров, близких к радиусу инерции полимеров, а также выявление структурных особенностей и причин, приводящих к изменению свойств. Также важно принимать во внимание возможное влияние других ключевых факторов на механические свойства многослойных пленок, например, совместимости полимеров в слоях. В контексте практического применения многослойных пленок интерес представляет исследование взаимосвязи между структурой и механическими свойствами при деформации продольного растяжения и сдвига. Это связано с тем, что полимерные пленки подвергаются именно данным типам деформаций как в процессе их изготовления, так и при эксплуатации. Кроме того, существенным аспектом при создании упаковочных материалов является анализ факторов, оказывающих влияние на процесс массопереноса молекул O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных полимерных пленках.

Таким образом, коэкструзионные многослойные полимерные плёнки представляют собой перспективные упаковочные материалы, однако их разработка и внедрение требует учета совокупности различных факторов, определяющих структуру и свойства таких материалов. Выявление и анализ этих факторов, а также установление молекулярных механизмов их влияния на комплекс свойств пленки, представляют собой **актуальную задачу**, решение которой наиболее эффективно может быть реализовано с помощью методов

компьютерного моделирования. Такой подход открывает широкие возможности с точки зрения прогнозирования и оптимизации характеристик многослойных полимерных пленок.

Целью диссертационной работы является изучение влияния ряда ключевых факторов (состав слоев, толщина слоев, совместимость полимеров в слоях, степень кристалличности слоев) на структурные, теплофизические, механические и транспортные свойства многослойных полимерных пленок с помощью метода молекулярной динамики.

Для достижения поставленной цели в рамках работы решались следующие **задачи**:

1. Разработка моделей многослойных полимерных пленок с учетом варьирования таких параметров, как состав слоев, толщина слоев, совместимость полимеров в слоях и степень кристалличности слоев;
2. Анализ влияния параметров многослойных пленок на структуру и теплофизические свойства;
3. Исследование влияния параметров многослойных пленок на механические характеристики при деформациях растяжения и сдвига;
4. Анализ процессов массопереноса O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных пленках и определение молекулярных механизмов, обуславливающих особенности этих процессов при варьировании параметров исследуемых систем.

Для решения поставленных в работе задач в качестве **объектов исследования** были выбраны многослойные полимерные пленки полилактид/полибутиленсукцинат, полилактид/поли-3-гидроксибутират, полилактид/полиэтилен и однокомпонентные пленки полилактид/полилактид.

Методы исследования. В работе применялось компьютерное моделирование методом молекулярной динамики с использованием полноатомных моделей. Данный подход позволяет провести детальное исследование взаимосвязи между структурой и свойствами многослойных полимерных пленок при варьировании таких ключевых параметров материала,

как состав слоев, толщина слоев, совместимость полимеров в слоях и степень кристалличности слоев.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что в ней впервые:

1. Разработаны модели и выполнено полноатомное компьютерное моделирование многокомпонентных многослойных полимерных пленок. Проанализировано влияние таких факторов, как состав слоев, толщина слоев, совместимость полимеров в слоях и степень кристалличности слоев на структуру, механические, теплофизические свойства материалов, а также на процессы массопереноса O_2 , CO_2 и H_2O в пленках.
2. Показано, что при большом объеме межфазных областей в случае совместимых полимеров в слоях многослойных пленок наблюдается одна температура стеклования, промежуточная относительно температур стеклования компонентов пленки.
3. Установлено, что при уменьшении толщины слоев в многослойных пленках до значений, близких к радиусу инерции полимеров, значение модуля Юнга увеличивается. Такой результат характерен для случая аморфных полимеров в чередующихся слоях и не зависит от их совместимости.
4. Показано, что в случае несовместимых полимеров в слоях пленки значения модуля сдвига и предела текучести при сдвиге близки к значениям для наиболее податливого компонента.
5. Установлено, что массоперенос молекул газов через пленку перпендикулярно плоскости слоев может быть затруднен, если в пленке чередуются слои полимера с легко перестраивающимися большими элементами свободного объема и полимера с медленно перестраивающимися более малыми элементами свободного объема.

Практическая значимость. Результаты компьютерного моделирования, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы при разработке коэкструзионных полимерных пленок для прогнозирования их эксплуатационных

характеристик. В частности, полученные данные о влиянии толщины слоев на механические характеристики при деформации растяжения, а также о связи совместимости полимеров в слоях и характеристик при деформации сдвига могут быть полезны при разработке упаковочных пленок с улучшенными механическими свойствами. Понимание причин возможного ограничения диффузии газов в многослойной пленке при переходе из одного слоя в другой может быть важно с точки зрения разработки материалов с заранее заданными газобарьерными характеристиками.

Положения, выносимые на защиту:

1. Валидация разработанных полноатомных моделей и методик компьютерного моделирования многокомпонентных многослойных полимерных пленок показала корректность выбранного силового поля и параметров моделирования для исследования рассматриваемых систем.
2. В многослойных системах на основе совместимых полимеров с большим объемом межфазных областей наблюдается одна температура стеклования, промежуточная по отношению к температурам стеклования двух компонентов пленки. Системы на основе несовместимых полимеров имеют две температуры стеклования.
3. В случае аморфных полимеров вне зависимости от их совместимости уменьшение толщины слоев в многослойных пленках до значений, близких к радиусу инерции полимеров, способствует увеличению модуля Юнга. Существенного изменения модуля Юнга с толщиной слоев не наблюдается, если один из полимеров в двухкомпонентной пленке характеризуется высокой степенью кристалличности.
4. Характеристики многослойных пленок при деформации сдвига определяются совместимостью полимеров в слоях и мало зависят от толщины слоев. Значения модуля сдвига и предела текучести при сдвиге многослойных пленок на основе несовместимых полимеров уменьшаются до величины, характерной для наиболее податливого компонента, в то

время как предел текучести при сдвиге пленок на основе совместимых полимеров близок к значению для наименее податливого компонента.

5. В гетерогенных многослойных пленках массоперенос между соседними слоями затруднен, в случае чередования слоев полимеров, существенно различающихся размером и скоростью перестройки элементов свободного объема.

Обоснованность и достоверность полученных данных и выводов обусловлена использованием апробированных ранее методик моделирования полимерных систем с помощью современного программного пакета Gromacs, а также согласием результатов работы с экспериментальными данными.

Апробация работы и публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах и тезисы 7 докладов на всероссийских и международных конференциях: 17-й и 19-й Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», Микитаевские чтения (Нальчик, 2021 г., 2023 г.); Международной научной конференции «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии» (Черноголовка, 2021); 16-й и 17-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2022 г., 2025 г.); Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023); 10-й международной конференции по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения – 2024» (Минск, Беларусь, 2024).

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС) в Лаборатории многомасштабного экспериментального

исследования и моделирования полимерных композитов на основе перспективных термопластов для промышленного применения по темам «Физические основы связи структурной организации и молекулярной подвижности полимерных систем с их химическим строением» (№ АААА-А20-120022090038-1) и «Равновесные и динамические характеристики полимерных систем сложного состава и архитектуры: эксперимент, теория и компьютерное моделирование» (№ 1023031700046-9-1.4.4), а также в рамках работы по научно-технической программе № 075-15-2020-794 «Фундаментальные основы создания безотходных производств полимеров и полимерных материалов с программируемым сроком службы, отвечающих современным экологическим требованиям», и гранту Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по крупному научному проекту по приоритетным направлениям научно-технического развития (грант 075-15-2024-553 «Полимеры для устойчивого развития»)).

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 129 страницах и состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы (150 наименований) и 1 приложения, включает 27 рисунков и 9 таблиц.

Личный вклад автора состоял в анализе литературных данных, разработке полноатомных моделей исследуемых систем, проведении компьютерного моделирования методом молекулярной динамики с использованием многопроцессорных вычислительных комплексов, разработке программ для обработки данных моделирования, анализе полученных результатов, а также подготовке публикаций и докладов по теме работы.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Коэкструзионные многослойные полимерные пленки

Коэкструзионные многослойные полимерные пленки представляют собой перспективные материалы с точки зрения их использования в упаковочной промышленности. Метод коэкструзии позволяет создавать многослойные многокомпонентные полимерные пленки, комбинируя в одном материале слои из двух или более полимеров с различными функциональными характеристиками [1–5]. Это принципиально важный аспект, так как однослойные пленки редко могут обеспечить сочетание необходимых в эксплуатации механических, газобарьерных, влагобарьерных и др. характеристик [2, 6]. Одним из преимуществ данного метода является возможность получения многослойных материалов с регулируемой архитектурой и свойствами посредством непрерывного одностадийного технологического процесса. Количество полимерных слоев в таких пленках может варьироваться и достигать до нескольких тысяч, при этом толщина отдельных слоев может находиться в интервале от микро- до нанометровых масштабов. Многослойная коэкструзия может рассматриваться как альтернатива созданию многослойных материалов путем ламинирования слоев полимеров с другими полимерами, металлической фольгой, бумагой или картоном. Процесс ламинирования, несмотря на свою распространенность, часто характеризуется достаточно высокой себестоимостью, а также, как правило, требует нескольких этапов производства и использования дополнительных растворителей [2, 5, 7]. В свою очередь, метод многослойной коэкструзии является перспективным экономичным и экологичным подходом к созданию многослойных материалов.

На Рисунке 1.1 показано схематическое изображение процесса многослойной коэкструзии в случае создания многослойной полимерной пленки с чередующимися слоями двух различных полимеров. В процессе коэкструзии потоки расплавов различных полимеров проходят через ряд смешивающих элементов, в каждом из которых количество слоев удваивается за счет процессов

вертикальной нарезки, двухосного растяжения и укладки потоков [8, 9]. Таким образом, используя n смешивающих элементов, можно получить многослойные пленки с числом слоев 2^{n+1} , при этом общая толщина материала остается микрометровой, то есть такой же, как в случае широко применяемых сегодня однослойных полимерных пленок. Многократное увеличение числа слоев сочетается с уменьшением толщины слоев. При этом толщина слоев в многослойной пленке может быть уменьшена вплоть до наноразмерных масштабов и до значений, сопоставимых с радиусом инерции полимеров.

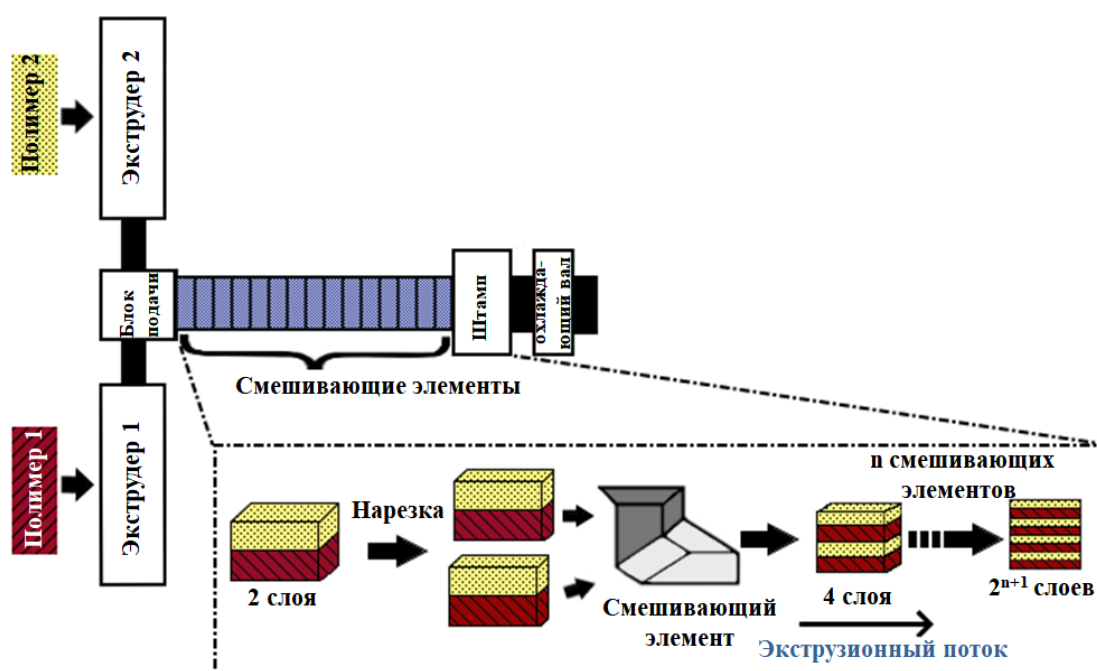


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение процесса многослойной коэкструзии для многослойной полимерной пленки со слоями из двух различных полимеров – полимера 1 (диагональные линии, красный) и полимера 2 (точки, желтый)

Метод коэкструзии позволяет комбинировать в одном материале слои из полимеров, дополняющих друг друга по свойствам. Так, например, слои на основе таких полимеров, как этиленвиниловый спирт и полиамид, часто используются для обеспечения повышенных газобарьерных свойств пленки, тогда как полипропилен, полиэтилен и этиленвинилацетат обладают хорошими влаговбарьерными характеристиками [10]. Получаемые с помощью метода

коэкструзии многослойные пленки могут обладать уникальными структурными, теплофизическими, механическими и газотранспортными свойствами. При этом как на структуру, так и на эксплуатационные характеристики многослойных полимерных пленок могут оказывать существенный эффект различные факторы и особенности, возникающие в таких материалах.

1.2. Биоразлагаемые полимеры как потенциальные компоненты многослойных полимерных пленок

В настоящее время для создания упаковочных материалов из многослойных полимерных пленок чаще всего применяются такие полимеры, как полипропилен, полиэтилентерефталат, полиамид, полиэтилен, полистирол, этиленвиниловый спирт, этиленвинилацетат и др. [2, 5]. Однако повсеместное использование упаковочных изделий на основе вышеперечисленных полимеров приводит к значительным проблемам с точки зрения загрязнения окружающей среды. В большинстве случаев утилизация таких материалов проводится путем захоронения отходов, которые могут разлагаться в течение нескольких сотен лет. Кроме того, довольно часто проводится сжигание отходов, что приводит к попаданию в атмосферу опасных веществ и парниковых газов [10, 11]. Как следствие, на сегодняшний день большое внимание уделяется разработке и исследованию материалов на основе биоразлагаемых полимеров.

Использование биоразлагаемых полимеров в коэкструзионных многослойных материалах открывает возможности для создания экологичных упаковочных изделий с улучшенными характеристиками. На сегодняшний день одним из наиболее распространенных и многообещающих биоразлагаемых полимеров является полилактид (ПЛА). В частности, быстрая биodeградация ПЛА возможна в условиях промышленного компостирования (повышенная температура $\sim 60^{\circ}\text{C}$, повышенная влажность, воздействие микроорганизмов) [12, 13]. Несмотря на высокую перспективность использования ПЛА для получения упаковочных полимерных пленок, он обладает рядом недостатков,

ограничивающих его применение. К таким недостаткам относится, например, повышенная хрупкость материала, относительно низкие барьерные свойства (в частности, относительно O_2 , CO_2 и водяного пара, что принципиально важно для упаковочных материалов), а также низкая термостойкость [14–16]. Создание многослойных полимерных пленок на основе полилактида в комбинации со слоями других полимеров может способствовать получению материалов с необходимыми в эксплуатации характеристиками, а также отличающихся большей экологичностью.

В настоящее время существуют работы, посвященные исследованию коэкструзионных многослойных полимерных пленок на основе полилактида и других биоразлагаемых полимеров, например, таких как полибутиленсукцинат (ПБС), поли(бутиленсукцинат-со-адипат) (ПБСА), или поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксивалерат) (ПГБВ). Так, в работе Boufarguine с соавторами [17] были получены коэкструзионные пленки со слоями ПЛА и ПГБВ. Показано, что газобарьерные характеристики таких пленок выше, чем в случае смесей данных двух полимеров. В работе Messin с соавторами исследовались многослойные композитные полимерные пленки с чередованием слоев биоразлагаемых полимеров ПЛА и ПБСА, наполненных наноглиной (клоизит 30В) [18]. Добавление наполнителя в слои ПБСА, а также влияние геометрических ограничений при наноразмерной толщине слоев ПБСА приводили к снижению сегментальной подвижности цепей полимеров и к улучшению влаговарьерных свойств многослойных пленок.

Полибутиленсукцинат также является перспективным биоразлагаемым полимером. Он характеризуется более высокой кристалличностью и более высокой термостойкостью, чем ПБСА [19]. Отмечалось, что ПБС может использоваться для улучшения пластичности ПЛА: при создании смесей добавление ПБС в ПЛА способствует превращению материала из хрупкого в более пластичный, значение относительного удлинения при разрыве существенно увеличивается [20]. В работе Messin с соавторами экспериментально

исследовались коэкструзионные многослойные полимерные пленки на основе биоразлагаемых полимеров ПЛА и ПБС [21]. Число слоев в таких материалах доходило до значений больше 2000, при этом толщина отдельных слоев ПБС была около 45 нм. Для данных пленок не было характерно расслоение и нарушение целостности слоев, несмотря на отмечавшуюся в литературе несмешиваемость полимеров ПЛА и ПБС [22]. Кроме того, наблюдалось формирование межфазной области, под которой здесь и далее мы будем понимать область на границе полимерных слоев в многослойной пленке, где присутствуют атомы как одного, так и другого полимера. Отдельный интерес представляет вопрос совместимости полимеров ПЛА и ПБС. В работе [22] авторы при изучении смесей ПЛА и ПБС пришли к выводу, что данные полимеры несовместимы, тогда как в работе [23] отмечалось, что ПЛА и ПБС смешиваемы при добавлении в ПЛА до 10 мас.% ПБС. В общем случае, степень смешиваемости полимеров ПЛА и ПБС между собой остается не до конца ясным вопросом [24]. В работе [25] отмечалось, что, несмотря на несмешиваемость ПЛА и ПБС между собой, данные полимеры могут иметь некоторую совместимость друг с другом на малых масштабах. Также в ряде статей сообщалось о получении смесей ПЛА и ПБС с достаточно хорошими механическими свойствами без использования дополнительных компатибилизаторов [24, 26]. Анализ газотранспортных свойств коэкструзионных пленок ПЛА/ПБС показал улучшение газо- и влагобарьерных характеристик, по сравнению с ПЛА и ПБС [21]. Кроме того, отмечалось улучшение барьерных свойств ПБС в многослойных материалах по сравнению с однослойными. Полученные биоразлагаемые пленки ПЛА/ПБС представляли собой перспективные материалы для использования в качестве упаковочных изделий ввиду хороших механических свойств, улучшенных барьерных характеристик, а также сохранения определенной степени прозрачности.

Еще одним многообещающим с точки зрения создания упаковочных полимерных пленок биоразлагаемым полимером является поли-3-гидроксibuтират (ПГБ). В работе Lai с соавторами при создании смесей ПЛА и

ПГБ отмечалось, что добавление ПГБ в ПЛА может способствовать значительному увеличению относительного удлинения при разрыве материала [27]. Смеси на основе ПЛА и ПГБ также исследовались с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики в работе [28], где анализировалась смешиваемость данных полимеров. Для выбранных длин полимерных цепей, была показана смешиваемость ПЛА и ПГБ на больших масштабах и частичная смешиваемость на масштабах нескольких сегментов полимерных цепей.

Важно отметить, что в настоящее время актуальным вопросом является поиск подходов к утилизации наиболее распространенных полимеров упаковочной индустрии, в частности, таких, как полиэтилен. Так, из работ по исследованию смесей ПЛА и полиэтилена (ПЭ) известно, что добавление биоразлагаемого полимера ПЛА в ПЭ способствует ускорению деградации ПЭ [29, 30]. Как следствие, коэкструзионные многослойные полимерные пленки с чередованием слоев ПЭ и ПЛА могут представлять интерес с точки зрения разработки упаковочных материалов, характеризующихся облегченной утилизацией.

1.3. Факторы, влияющие на структуру и свойства коэкструзионных многослойных полимерных пленок

Существует ряд факторов, которые могут значительно влиять на структуру и свойства коэкструзионных многослойных полимерных пленок. В первую очередь, характеристики многослойных пленок определяются выбором состава полимерных слоев. Кроме того, немаловажным аспектом является совместимость полимеров в чередующихся слоях пленки. Также путем варьирования технологических параметров процесса коэкструзии можно контролировать такие факторы, как толщина отдельных слоев и количество слоев. Наряду с этим, на механические, газобарьерные и другие свойства многослойных полимерных

пленок значительно влияет структура отдельных слоев, в частности, степень кристалличности полимеров и морфология кристаллических областей.

Еще одним немаловажным фактором является влияние геометрических ограничений, или так называемый «эффект ограничения», который проявляется в изменении организации макромолекул в слоистой системе по сравнению с объемными материалами [1, 31, 32]. В общем случае, он возникает при наличии в полимерных системах пространственных ограничений различной геометрии, например, в тонких однослойных полимерных пленках, в случае полимеров в цилиндрических порах, а также в многослойных полимерных пленках с достаточно малой толщиной слоев [33]. Вследствие «эффекта ограничения» при уменьшении толщины слоев в коэкструзионной пленке может меняться подвижность полимеров в слоях, наблюдаться ориентация цепей или, в случае частично кристаллических полимеров – ограниченная кристаллизация, что, в свою очередь, значительно сказывается на свойствах материала. В особенности существенное изменение характеристик многослойных пленок характерно для наноразмерной толщины слоев, сравнимой с радиусом инерции полимеров.

Кроме того, на структуру и свойства многослойных полимерных пленок влияет межслойная диффузия, в особенности значительная при высоких температурах, характерных для процесса коэкструзии [3, 4, 32, 34, 35]. Степень межслойной диффузии зависит от совместимости полимеров в чередующихся слоях пленки. В случае совместимых полимеров межслойная диффузия существенно сказывается на структуре пленки. Однако даже в случае несовместимых полимеров влиянием межслойной диффузии на структуру и свойства многослойной пленки нельзя полностью пренебречь. Стоит отметить, что межслойная диффузия и геометрические ограничения могут по-разному сказываться на свойствах материала в зависимости от выбора толщины слоев в пленке. Рассмотрим подробнее основные известные в литературе факторы, влияющие на структуру и характеристики коэкструзионных многослойных полимерных пленок.

1.3.1. Состав слоев и совместимость полимеров в слоях пленки

Процесс многослойной коэкструзии позволяет комбинировать в одном материале полимеры с различными характеристиками в целях достижения лучших эксплуатационных свойств материала. Очевидно, что выбор состава слоев будет существенно влиять на свойства многослойной пленки. В данном контексте одним из ключевых факторов является совместимость полимеров в многослойной пленке. В случае несовместимых полимеров в чередующихся слоях может наблюдаться проскальзывание на границе раздела фаз в процессе коэкструзии ввиду малой степени межслойной диффузии и малого зацепления полимерных цепей на границе раздела фаз [4, 5, 36–39]. В работе [39] отмечалось, что в процессе коэкструзии расплавы полимеров подвергаются значительным сдвиговым деформациям, что в случае несовместимых полимеров может приводить к проскальзыванию на границе слоев, и, как следствие, способствовать дополнительному уменьшению адгезии между слоями. В результате, может возникать значительное нарушение целостности слоев, расслоение и ухудшение свойств материала.

В некоторых случаях для улучшения межслойной адгезии применяется введение связующих полимерных слоев, которые обладают хорошей адгезией к двум другим полимерам в соседних слоях, или компатибилизаторов [40–42]. Так, в работе Zhou с соавторами разрабатывались коэкструзионные многослойные полимерные пленки на основе таких полимеров, как поликарбонат и поли(винилиденфторид-ко-гексафторпропилен), при этом для улучшения адгезии и степени межслойной диффузии использовались различные аморфные полимеры в качестве связующего слоя [40].

В то же время, для коэкструзионных многослойных пленок, изготовленных из несовместимых полимеров полипропилена и линейного полиэтилена низкой плотности, было показано, что уменьшение толщины слоев до наноразмерного масштаба может приводить к существенному улучшению механических характеристик материала, в частности, предела прочности и относительного

удлинения при разрыве [43]. Таким образом, в ряде случаев при уменьшении толщины слоев до наноразмерных масштабов может быть возможным получение многослойных пленок из несовместимых полимеров с улучшенными механическими характеристиками без добавления дополнительных компатибилизаторов. Это практически важный аспект, поскольку большая часть полимеров являются несовместимыми между собой [44, 45].

1.3.2. Межслойная диффузия

Влияние межслойной диффузии на свойства коэкструзионных полимерных пленок нельзя назвать незначительным даже в случае несовместимых полимеров в слоях. Например, в работе Liu с соавторами было показано, что для коэкструзионных пленок из несовместимых между собой полимеров поликарбоната и поли(метилметакрилата) при уменьшении толщины слоев до значений менее 10 нм может быть получен полностью межфазный материал [34]. Такие пленки характеризовались наличием одной температуры стеклования, что обычно характерно для смесей из совместимых полимеров, тогда как смеси из несовместимых полимеров в общем случае имеют две различные температуры стеклования [46]. Аналогичный эффект был получен и для коэкструзионных пленок на основе других пар несовместимых полимеров, включая различные комбинации полиметилметакрилата, сополимеров стирола и акрилонитрила с различным уровнем содержания акрилонитрила, поликарбоната и др. [35, 47]. При уменьшении толщины слоев до значений меньше размера межфазной области образовывался полностью межфазный материал. При этом по мере уменьшения толщины слоев, вместо двух температурных переходов, соответствующих разделённому стеклованию компонентов пленки, обнаруживалась одна температура стеклования при образовании межфазного материала.

Также при наноразмерной толщине слоев значительно изменяются газотранспортные свойства пленок на основе несовместимых полимеров, таких как полиметилметакрилат (ПММА) и поликарбонат (ПК), ПММА и полистирол и

др. [34, 35, 47]. В частности, отмечалось увеличение проницаемости пленок по кислороду при уменьшении толщины слоев ниже ~ 100 нм по мере возрастания доли межфазных областей в материале. При очень низкой толщине слоев ~ 10 нм проницаемость по кислороду пленок достигала постоянного значения, так как образовывался полностью межфазный материал. Таким образом, даже в случае несовместимых полимеров в слоях многослойной полимерной пленки межслойная диффузия при малой толщине слоев может оказывать значительное влияние на газотранспортные, теплофизические и др. свойства материала.

В случае использования совместимых полимеров для создания коэкструзионных пленок межслойная диффузия проявляется гораздо существеннее, чем при несовместимых. Комбинация совместимых полимеров в смешивающих элементах при условиях ламинарного потока позволяет создавать пленки с большими межфазными областями без полного перемешивания слоев [3–5]. Такие пленки характеризуются наличием межфазных областей различного размера на границах слоев, формирующихся во время процесса коэкструзии. Ли с соавторами показали на примере пленок на основе поливинилиденфторида и полиметилметакрилата, что на размеры межфазных областей может оказывать влияние время контакта между соседними слоями в состоянии расплава в коэкструдере [3]. При этом с увеличением числа слоев растет количество самих межфазных областей. Было выявлено, что в процессе формирования многослойного материала более старые межфазные области, образовавшиеся ранее в процессе коэкструзии, имели толщину больше, чем более новые. Время контакта между слоями в коэкструдере увеличивается с увеличением количества смешивающих элементов, что, в свою очередь, приводит к достижению большего числа слоев и, как следствие, меньшей толщины отдельных слоев. Также в работе было показано влияние межслойной диффузии на реологические свойства таких материалов, в особенности значительное при уменьшении толщины слоев до наноразмерных масштабов.

Важно отметить, что даже в случае смешивающихся полимеров, несмотря на существенную межслойную диффузию, слоистая морфология пленки может сохраняться и при уменьшении толщины слоев до наноразмерных масштабов вплоть до размеров, близких к радиусу инерции полимеров. Так, для случая совместимых полимеров полилактида и поликарбоната получены многослойные пленки с толщиной отдельных слоев полилактида около 20 нм, что было близко к значению радиуса инерции цепей полилактида [48]. При этом перемешивания слоев и образования межфазного материала не наблюдалось. Однако при рассмотрении многослойных полимерных пленок на основе совместимых полимеров EVOH (этиленвиниловый спирт) и нейлона в работе Khariwala было обнаружено значительное взаимопроникновение слоев при уменьшении толщины индивидуальных слоев до 50 нм вплоть до полного смешивания слоев [49]. На Рисунке 1.2 представлены изображения, полученные в работах [21, 48] с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) для коэкструзионных многослойных полимерных пленок на основе полилактида: полистирол/полилактид (ПС/ПЛА)(75/25 мас.%) и ПЛА/ПБС (80/20 мас.%) с нанометровой толщиной слоев. Для представленных типов пленок слоистая структура сохранялась даже при толщине отдельных слоев порядка 20–50 нм.

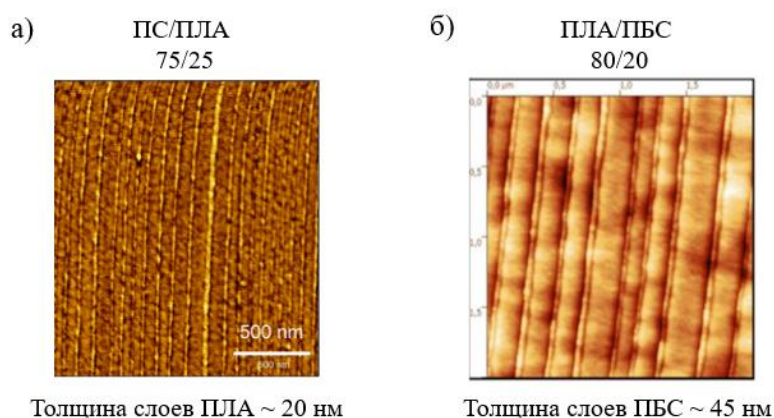


Рисунок 1.2 – АСМ–изображения для коэкструзионных многослойных полимерных пленок (а) ПС/ПЛА (75/25) с толщиной отдельных слоев ПЛА ~ 20 нм [48], (б) ПЛА/ПБС (80/20) с толщиной слоев ПБС ~45 нм [21]

Таким образом, характеристики многослойных полимерных пленок могут значительно зависеть от степени межслойной диффузии. Влияние межслойной диффузии более существенно сказывается на свойствах коэкструзионных пленок при наноразмерной толщине слоев. Как упоминалось ранее, при такой толщине слоев в пленке возникают существенные геометрические ограничения, которые могут также значительно влиять на характеристики материала («эффект ограничения»). Рассмотрим подробнее вопрос влияния фактора толщины слоев на структуру и свойства многослойных полимерных пленок.

1.3.3. Толщина слоев и геометрические ограничения в многослойных пленках

Известно, что геометрические ограничения, появляющиеся при уменьшении толщины слоев в многослойных пленках, могут оказывать существенное влияние на аморфные полимеры, приводя к ориентации цепей или к изменению их подвижности [1, 50]. В свою очередь, в случае частично кристаллических полимеров уменьшение толщины слоев может приводить к ограниченной кристаллизации полимеров и к уникальной ориентации ламелей [31, 48, 51–53]. В частности, кристаллизация в ограниченном пространстве способствует последовательному изменению кристаллической морфологии полимеров с уменьшением толщины слоев: от трехмерных сферолитов до усеченных сферолитов и одномерных кристаллических ламелей с уникальной ориентацией. При этом различают два основных типа ориентации ламелей при ограниченной кристаллизации: когда цепи полимера ориентируются параллельно плоскости слоев в пленке, а сами ламели перпендикулярно плоскости («on-edge»), и когда ламели параллельны плоскости слоев, а ориентация цепей перпендикулярна («in-plane») [48, 52, 53].

Отдельно стоит отметить влияние «эффекта ограничения» в случае композитных многослойных полимерных пленок, когда в некоторые из полимерных слоев добавляют наполнитель. В таких материалах наличие

геометрических ограничений при достаточно малой толщине слоев может способствовать ориентации частиц наполнителя в результате коэкструзии, что также отражается на механических и газотранспортных свойствах получаемого материала [54]. Также в случае композитных многослойных полимерных пленок с достаточно малой толщиной слоев метод коэкструзии может позволить добиться улучшения диспергирования частиц наполнителя за счет влияния геометрических ограничений, а также возникающих в процессе создания материала сдвиговых деформаций [55]. Как следствие, наблюдается улучшение механических характеристик материала.

Структурные, механические, газотранспортные и теплофизические свойства многослойных пленок могут значительно изменяться при уменьшении толщины слоев из-за влияния геометрических ограничений в особенности при наноразмерных масштабах толщины слоев, сравнимых с радиусом инерции полимеров или с толщиной полимерной кристаллической ламели [2, 31, 53, 56]. В работе Casalini с соавторами температура стеклования многослойных пленок полиметилметакрилат/поликарбонат увеличивалась с уменьшением толщины слоев до наноразмерных масштабов [57]. Кроме того, геометрические ограничения, возникающие при уменьшении толщины слоев до наноразмерных масштабов, могут приводить к улучшению механических характеристик материала. Так, в случае коэкструзионных многослойных пленок из несовместимых полимеров полипропилена и линейного полиэтилена низкой плотности при уменьшении толщины слоев до наноразмерных масштабов наблюдалось увеличение значения предела прочности материала и относительного удлинения при разрыве [43]. Для пленок полиэтилен низкой плотности/полистирол также было характерно увеличение относительного удлинения при разрыве при уменьшении толщины слоев до наноразмерных масштабов вследствие влияния геометрических ограничений. Увеличение пластичности объяснялось тем, что геометрические ограничения при уменьшении толщины слоев приводят к увеличению адгезии на границе раздела для таких

пленок. В работе Abdel-Mohti с соавторами было показано увеличение модуля упругости и предела прочности для коэкструзионных многослойных полимерных пленок из несовместимых полимеров полиметилметакрилата и поликарбоната при уменьшении толщины слоев до ~ 30 нм [58]. Такой эффект объяснялся ориентацией полимерных цепей в ограниченных условиях, что, по мнению авторов работы, уменьшало способность полимеров к растяжению.

Отдельно стоит отметить, что в случае однослойных однокомпонентных пленок уменьшение толщины пленки до наноразмерных масштабов, близких к радиусу инерции полимера, может приводить к значительному увеличению некоторых механических характеристик материала, как в случае аморфных полимеров, так и частично кристаллических [59, 60]. Так, в работе Wang с соавторами для однослойных однокомпонентных пленок на основе политетрафторэтилена наблюдалось резкое увеличение модуля Юнга и твердости материала при уменьшении толщины пленки до значений менее 500 нм [60]. Кроме того, для однослойных пленок на основе полиметилметакрилата было обнаружено существенное увеличение модуля Юнга при уменьшении их толщины до значений менее 20 нм с помощью метода испытания на изгиб с использованием атомно-силовой микроскопии [59]. Данный эффект наблюдался при толщине пленки меньше $2 \cdot R_g$ (R_g – радиус инерции полимерных цепей) и был объяснен изменением конформации цепей из-за геометрических ограничений на наноразмерных масштабах. В частности, при толщине слоев менее $2 \cdot R_g$ было характерно растяжение цепей полимера, их ориентирование параллельно плоскости пленки и уменьшение зацепления цепей. Однако по различным литературным данным на сегодняшний день существует неоднозначность с точки зрения зависимости модуля упругости тонких полимерных пленок от их толщины для размеров, сопоставимых с радиусом инерции полимеров. Так, для тонких пленок полиметилметакрилата характер зависимости отличался при использовании различных экспериментальных методов анализа [59, 61].

Таким образом, при толщине однослойной полимерной пленки, близкой к R_g , возникающие в материале геометрические ограничения могут способствовать существенному изменению механических характеристик. Однако такие материалы слишком тонкие для их широкого применения. В свою очередь, метод коэкструзии позволяет создавать многослойные пленки с толщиной отдельных слоев, близкой к R_g , то есть при существенных геометрических ограничениях. При этом общая толщина пленки остается микрометровой, что важно с точки зрения эксплуатации таких материалов. Значительный интерес представляет влияние уменьшения толщины слоев до нанометровых размеров, близких к R_g полимеров, на механические характеристики многослойных пленок, а также анализ причин, приводящих к изменению свойств.

Также известно, что геометрические ограничения, возникающие в пленках при уменьшении толщины слоев до наноразмерных значений, могут способствовать значительному улучшению газобарьерных свойств [53]. Одним из наиболее эффективных способов получения желаемых газобарьерных характеристик является регулирование степени кристалличности полимеров, морфологии и ориентации кристаллических областей, а также свободного объема, доступного для транспорта газов [2]. В общем случае кристаллическая фаза частично кристаллического полимера считается непроницаемой для молекул газа, тогда как аморфная фаза считается проницаемой. Для многослойных пленок полистирол/поликапролактон (ПС/ПКЛ) в работе Ponting с соавторами была выявлена ограниченная кристаллизация ПКЛ при уменьшении толщины слоев ПКЛ от микро- до нанометровых размеров [31]. При этом с уменьшением толщины слоев ПКЛ изменялась кристаллическая морфология от трехмерных сферолитов до усеченных сферолитов при толщине слоя 1.9 мкм, стопок ламелей ПКЛ, ориентированных в плоскости слоев при толщине слоя 250 нм, и длинных одномерных кристаллических ламелей, ориентированных в плоскости слоев («in-plane») при толщине слоя 50 нм. По мере вышеописанных изменений кристаллической морфологии снижалась проницаемость по кислороду. При

толщине слоев около 30 нм, для которой была характерна структура одномерных ламелей ПКЛ, ориентированных в плоскости слоев, эффективная проницаемость ПКЛ по кислороду снижалась более чем на 2 порядка по сравнению с пленкой на основе чистого ПКЛ.

Аналогичная картина наблюдалась в работе [52], где ограниченная кристаллизация полиэтиленоксида (ПЭО) в пленках полиэтиленоксид/полистирол приводила к изменению кристаллической морфологии ПЭО вплоть до образования ориентированных в плоскости слоев одномерных кристаллических ламелей при толщине слоев около 25 нм. При этом эффективная проницаемость ПЭО по кислороду снижалась более чем на 2 порядка по сравнению с пленкой на основе чистого ПЭО. Такое резкое снижение проницаемости по кислороду объяснялось снижением коэффициента диффузии из-за увеличения длины пути диффузии молекул в обход ориентированных кристаллических ламелей. Поскольку кристаллическая фаза полимеров считается непроницаемой для газов, диффузия в таком случае возможна только через аморфные области в местах дефектов одномерных ориентированных кристаллических ламелей [2]. Также улучшение газо- и влагобарьерных характеристик было показано для коэкструзионных многослойных полимерных пленок на основе биоразлагаемых полимеров полилактид/полибутиленсукцинат с наноразмерной толщиной слоев по сравнению с чистыми ПЛА и ПБС. В частности, для коэкструзионных пленок ПЛА/ПБС (80/20 мас.%) наблюдалось увеличение барьерных свойств ПБС относительно кислорода, воды и углекислого газа, что в работе связывали с уменьшением растворимости ввиду снижения свободного объема, вызванного влиянием «эффекта ограничения» в слоях ПБС.

Стоит отметить, что совместимость и взаимодействие между полимерами в слоях многослойной пленки может значительно влиять на ориентацию ламелей в ограниченных условиях. Так, в работе Fernandes Nassar с соавторами было показано, что для многослойных пленок на основе совместимых полимеров полилактида и поликарбоната геометрические ограничения приводили к

ориентации ламелей полилактида в плоскости слоев, т.е. «in-plane» [48]. В то же время, если слои полилактида в многослойной пленке чередовались со слоями несовместимого с полилактидом полистирола, наблюдалась смешанная ориентация ламелей полилактида, а именно «in-plane» (ламели в плоскости слоев) и «on-edge» (ламели перпендикулярно плоскости слоев). Ввиду «on-edge» ориентации кристаллических ламелей улучшение газобарьерных характеристик коэкструзионных многослойных полимерных пленок может быть ниже, чем ожидалось [42, 62, 63].

Таким образом, уменьшение толщины слоев до микро- и наноразмерных масштабов способствует возникновению в многослойной пленке геометрических ограничений. Такие ограничения оказывают влияние на цепи полимеров в слоях, в частности, на их подвижность, ориентацию, кристаллизацию, морфологию кристаллических областей и т.д. В результате, структура, а также механические, газобарьерные и другие свойства коэкструзионных пленок могут значительно изменяться. Наиболее существенное влияние геометрических ограничений характерно для наноразмерной толщины слоев, сравнимой с радиусом инерции полимеров. При таких масштабах толщины слоев могут возникать уникальные эффекты, сказывающиеся на структуре и характеристиках материала.

1.3.4. Кристалличность полимерных слоев

Как обсуждалось выше, структура слоев, в частности, степень кристалличности полимеров, оказывает большое влияние на механические и газобарьерные свойства полимерных пленок. Так, например, существует прямая корреляция между модулем упругости, пределом текучести и степенью кристалличности полимеров, а также толщиной кристаллов [64, 65]. В частности, для материалов на основе линейного полиэтилена была получена практически линейная зависимость модуля упругости от степени кристалличности полимера [66]. В работе Того с соавторами на примере многослойных материалов на основе полиэфирэфиркетона и полиэфиримида было показано, что создание

многослойных материалов из совместимых полимеров может позволить сохранить кристалличность полимеров в слоях, в отличие от случая получения смесей тех же полимеров, когда кристаллизация подавляется ввиду гомогенного смешивания различных полимеров [67]. В результате, механические свойства многослойных материалов были гораздо выше, чем для смесей того же состава. С этой точки зрения, создание многослойных материалов в случае совместимых полимеров может иметь преимущество относительно создания смесей из тех же совместимых полимеров. Существенный интерес представляет вопрос, как сказывается на механических и газобарьерных свойствах материала кристалличность отдельных слоев в случае коэкструзионных многослойных полимерных пленок, в особенности, при уменьшении толщины слоев до наноразмерных масштабов, для которых могут быть характерны изменения морфологии кристаллических областей, а также изменение подвижности и ориентация полимерных цепей.

Таким образом, на структуру и эксплуатационные характеристики коэкструзионных многослойных полимерных пленок могут оказывать значительное влияние различные факторы, включая такие, как состав и совместимость полимеров в слоях, степень кристалличности полимерных слоев и морфология кристаллических областей, толщина полимерных слоев в пленке, межслойная диффузия в пленке, размер межфазных областей и др.

1.4. Компьютерное моделирование многослойных полимерных пленок

Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики (МД) открывает большие возможности для исследования на фундаментальном уровне взаимосвязи между структурой и свойствами многослойных пленок, учитывая различные факторы, которые могут влиять на характеристики материала. В частности, такой подход может позволить детально на молекулярном уровне изучить особенности структуры многослойных полимерных пленок и ее

изменение с течением времени, проанализировать эффекты, возникающие при механической деформации, а также при транспорте газов в таких материалах.

В настоящее время в литературе существует очень мало работ, посвященных моделированию многослойных полимерных пленок. В работе Shi с соавторами с помощью моделирования методом молекулярной динамики с применением крупнозернистых моделей исследовались однокомпонентные многослойные полимерные пленки на основе полиэтилена [32]. В частности, изучалась межслойная диффузия цепей полимера, а также механические свойства таких систем. В другой работе Shi с соавторами с помощью молекулярно-динамического моделирования с использованием крупнозернистых моделей проводился анализ влияния «эффекта ограничения» на ориентацию наполнителя на основе графена в композиционных многослойных полимерных пленках в процессе ламинирования [68]. В данном случае было показано, что «эффект ограничения» может приводить к ориентации графена параллельно плоскости слоев, причем более значительный эффект наблюдался в случае наполнителя, расположенного ближе к границе слоев. В обеих работах Shi с соавторами [32] и [68] рассматривался случай однокомпонентных многослойных полимерных пленок на основе линейного полиэтилена, при этом не учитывался эффект варьирования состава слоев и совместимости между полимерами чередующихся слоев.

На сегодняшний день в российской и зарубежной литературе отсутствуют научные статьи, посвященные атомистическому компьютерному моделированию двухкомпонентных многослойных полимерных пленок, полученных в процессе коэкструзии. Кроме того, в литературе не представлены исследования, направленные на детальный анализ с помощью методов компьютерного моделирования влияния различных ключевых факторов на структуру, механические, теплофизические характеристики многослойных полимерных пленок, а также на процессы массопереноса в них.

Подводя итог, можно заключить, что структура и эксплуатационные характеристики многослойных полимерных пленок определяются совокупностью достаточно большого числа различных факторов. К таким факторам относятся состав и совместимость полимеров в чередующихся слоях, толщина слоев в пленке, кристалличность полимеров в слоях, степень межслойной диффузии и др. Кроме того, в зависимости от толщины слоев и совместимости полимеров в слоях, межслойная диффузия и возникающие в слоях геометрические ограничения могут по-разному сказываться на структуре и свойствах коэкструзионных пленок. Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики представляет собой многообещающий подход с точки зрения возможности разностороннего детального исследования взаимосвязи структуры и свойств многослойных полимерных пленок. В настоящей работе данный метод был использован для выявления и подробного анализа факторов, которые могут влиять на структурные, теплофизические, механические характеристики таких материалов, а также на процессы массопереноса в пленках. В качестве объектов для исследования были выбраны многослойные полимерные пленки различного состава, преимущественно на основе биоразлагаемых полимеров с различной степенью совместимости полимеров в слоях.

ГЛАВА 2. МОДЕЛИ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

2.1. Описание исследуемых моделей многослойных полимерных пленок

В рамках данной работы были рассмотрены полноатомные модели многослойных пленок на основе таких полимеров, как полилактид (ПЛА), полибутиленсукцинат (ПБС), поли-3-гидроксибутират (ПГБ) и полиэтилен (ПЭ) [69, 70]. Химическая структура повторяющегося звена для каждого из перечисленных полимеров представлена на Рисунке 2.1. Ввиду того, что на сегодняшний день наиболее распространенным является ПЛА с повторяющимися звеньями в L-форме, в работе был рассмотрен случай молекул L-ПЛА (Рисунок 2.1а) [71]. Моделирование методом молекулярной динамики (МД) выполнялось для многослойных систем четырех типов: ПЛА/ПЛА, ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ, Рисунок 2.2. Выбор рассмотренных в работе систем обусловлен необходимостью комплексной оценки влияния различных факторов, таких как состав слоев, совместимость полимеров в слоях, толщина слоев и степень кристалличности слоев на структуру и свойства многослойных пленок. Во всех типах моделей одним из компонентов является полилактид – наиболее распространенный на сегодняшний день биоразлагаемый полимер.

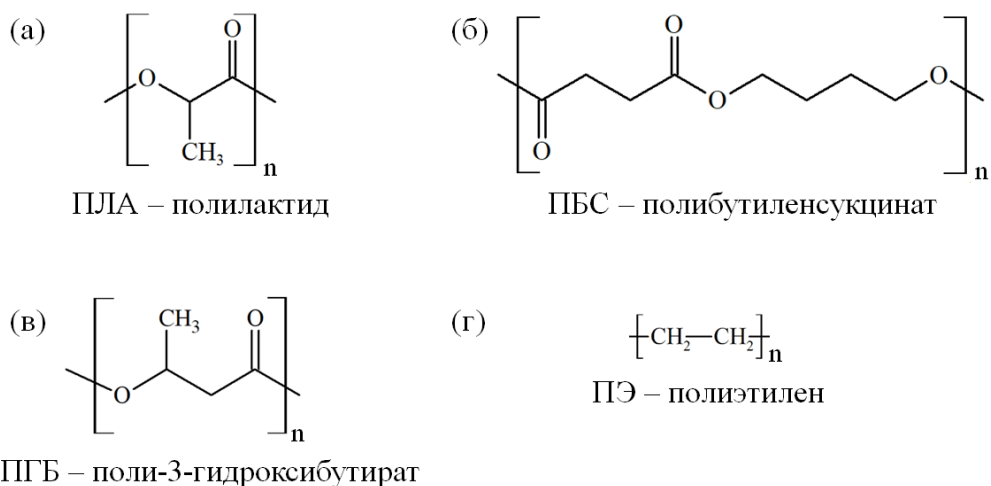


Рисунок 2.1 – Химическая структура повторяющегося звена (а) ПЛА, (б) ПБС, (в) ПГБ и (г) ПЭ

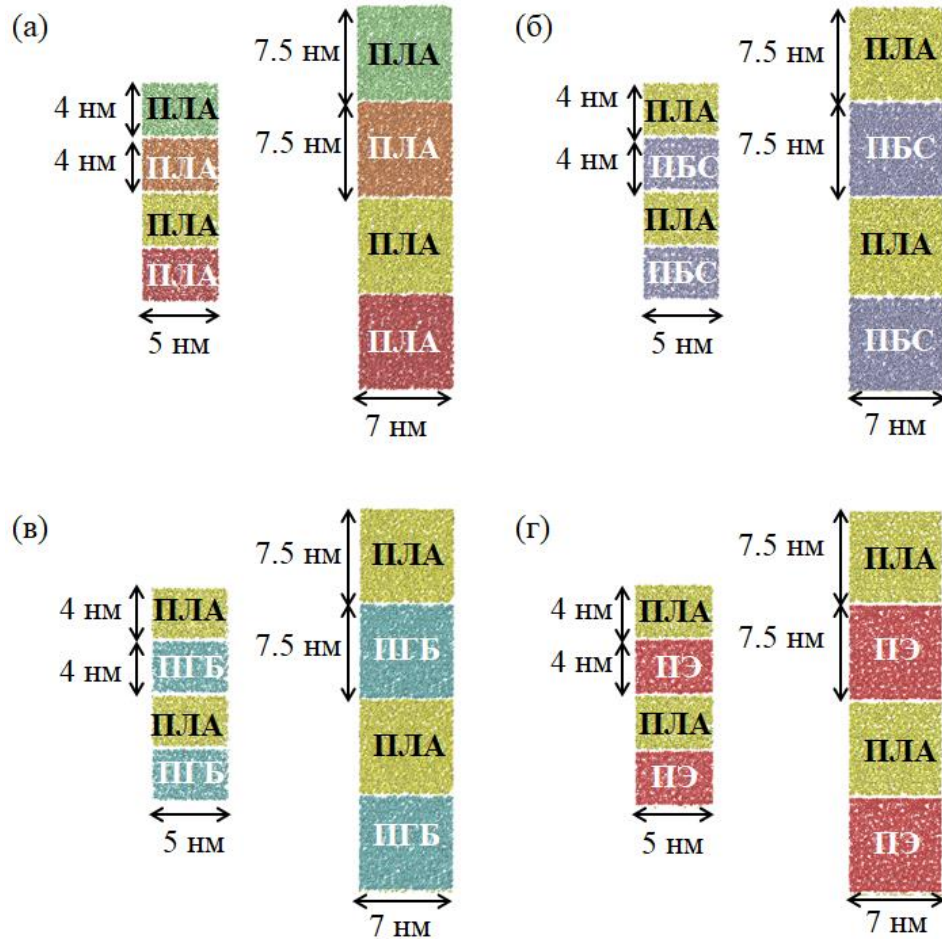


Рисунок 2.2 – Мгновенные конфигурации многослойных полимерных пленок, рассматриваемых в моделировании: (а) ПЛА/ПЛА, (б) ПЛА/ПБС, (в) ПЛА/ПГБ, (г) ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм в начальный момент моделирования

Ранее с помощью компьютерного моделирования исследовались только однокомпонентные многослойные системы со слоями из одного и того же полимера, при этом не учитывался эффект различного состава слоев и совместимости между полимерами чередующихся слоев [32]. В данной работе также были рассмотрены модели однокомпонентных пленок со слоями ПЛА, где учитывалось наличие границ между слоями (системы ПЛА/ПЛА, Рисунок 2.2а). В остальных трех типах систем второй полимер варьировался. Другим типом моделей были пленки с чередующимися слоями ПЛА и ПБС (системы ПЛА/ПБС, Рисунок 2.2б). Пленки на основе данных двух биоразлагаемых полимеров были

получены и исследованы экспериментально в работе Messin с соавторами [21]. В третьем случае модели многослойных пленок состояли из чередующихся слоев биоразлагаемых полимеров ПЛА и ПГБ (системы ПЛА/ПГБ, Рисунок 2.2в), которые совместимы для выбранных в данном исследовании масштабов длин цепей [28, 72]. Также мы рассмотрели системы с чередующимися слоями ПЛА и ПЭ (системы ПЛА/ПЭ, Рисунок 2.2г). ПЭ является полностью несовместимым полимером с ПЛА, который при этом широко используется в упаковочной промышленности [73]. Как упоминалось в Главе 1, из работ [29, 30] известно, что добавление ПЛА в ПЭ при создании смесей полимеров способствует ускорению деградации ПЭ. Как следствие, пленки ПЛА/ПЭ могут представлять интерес с точки зрения создания материалов, отличающихся облегченной утилизацией.

В исследуемых моделях рассматривались цепи ПЛА со степенью полимеризации $n = 150$. Данная длина цепи соответствует экспериментально подтвержденному началу «полимерного режима» на зависимости Фокса-Флори (молекулярно-массовая зависимость температуры стеклования), где T_g слабо меняется при изменении молекулярной массы полимера [74]. Молекулярная масса цепей ПЛА с данной степенью полимеризации примерно равна 11000 г/моль. Для ПБС рассматривались цепи со степенью полимеризации $n = 60$, молекулярная масса таких цепей около 10000 г/моль. В случае ПГБ степень полимеризации была $n = 150$, а молекулярная масса порядка 13000 г/моль. Для ПЭ $n = 250$, при этом молекулярная масса цепей 7000 г/моль. В данном случае степени полимеризации $n = 150$ было недостаточно, чтобы говорить о достижении «полимерного режима» на зависимости Фокса-Флори. Количество цепей на один слой в случае системы с толщиной слоев $h = 4$ нм для ПЛА, ПБС и ПЭ было равно 5, для ПГБ – 4. Как будет описано далее, системы с толщиной слоев $h = 7.5$ нм масштабировались вчетверо в плоскости xu во избежание влияния размера ячейки на свойства, вследствие чего число цепей на один слой для них было в 4 раза выше. Во всех рассматриваемых моделях количество цепей на слой

и длина цепей были выбраны таким образом, чтобы толщина слоев, состоящих из разных полимеров, в одной многослойной системе была одинаковой.

Для каждого типа модельных многослойных пленок – ПЛА/ПЛА, ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ – толщина слоев варьировалась на наномасштабе. В частности, в работе были рассмотрены системы с толщиной слоев $h \approx 4$ нм, близкой по значениям к величине радиуса инерции (R_g) рассматриваемых в моделировании полимеров, а также с толщиной слоев $h \approx 7.5$ нм, т.е. около $2 \cdot R_g$. Такой подход открывает возможности для исследования влияния изменения толщины слоев, а также возникающих геометрических ограничений на структуру и свойства многослойных пленок. Кроме того, стоит отметить, что при моделировании ПЭ с использованием атомистических моделей наблюдается тенденция к упорядочению цепей полимера и переходу от аморфного к частично кристаллическому состоянию. Это позволяет провести дополнительный анализ влияния кристалличности полимеров в слоях на свойства систем.

2.2. Методика компьютерного моделирования

Компьютерное моделирование проводилось с использованием программного пакета Gromacs [75]. Для описания валентных и невалентных взаимодействий между атомами применялось силовое поле GAFF (General Amber Force Field) [76]. Данное силовое поле успешно использовалось ранее в моделировании методом молекулярной динамики систем на основе полилактида, поли(3-гидроксibuтирата) и полиэтилена [28, 77–79]. В работе [80] для моделирования систем на основе полибутиленсукцината применялось силовое поле GAFF2 – последняя модернизированная версия силового поля GAFF.

В процессе моделирования электростатические взаимодействия между атомами, обусловленные наличием парциальных зарядов, учитывались с использованием метода суммирования по Эвальду (PME) [81]. Парциальные заряды на атомах для всех полимеров были рассчитаны квантово-химическим методом HF/6-31G* (RESP) с использованием программного пакета Gaussian 09

(расчеты проводились к.ф.-м.н. В.М. Назарычевым, лаборатория Теории и моделирования полимерных систем, филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС). Описания топологии молекул в силовом поле GAFF были получены с использованием АСРУРЕ, скрипта-оболочки для программы Ambertools [82].

Создание модельных многослойных пленок проводилось по следующей процедуре. На первом этапе для каждого из полимеров (ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ) создавались однослойные системы, начальные конфигурации которых были получены следующим образом. Вначале полимерные цепи (для ПЛА, ПБС или ПЭ – 5 цепей, для ПГБ – 4 цепи) помещались в достаточно большую ячейку моделирования, и проводилось короткое моделирование систем в NPT ансамбле в течение 1 нс. На следующем этапе системы сжимались в плоскости xy посредством кратковременного моделирования с приложенным давлением в этих направлениях 20 бар, до достижения следующих размеров в плоскости xy : 5 нм x 5 нм или 3.5 нм x 3.5 нм. В результате, для каждого из полимеров были получены две системы, где площадь ячейки моделирования в плоскости xy различалась почти в два раза. Такой подход в дальнейшем позволил получить однослойные системы с отличающейся примерно в 2 раза толщиной (вдоль оси z). В этих целях системы сжимались вдоль оси z в течение 4 нс с двумя непроницаемыми стенками при $z = 0$ и при z , соответствующем высоте ячейки моделирования, аналогично работе Shi с соавторами [32]. Сжатие однослойных систем с двумя стенками проводилось с использованием полуизотропного баростата, при этом сжимаемость вдоль осей x и y была равна 0, поэтому размеры ячейки моделирования в плоскости xy оставались постоянными. В направлениях x и y в процессе моделирования применялись периодические граничные условия. Полуизотропное сжатие осуществлялось с использованием баростата Берендсена при постоянном давлении 100 бар, приложенном вдоль оси z [83]. Взаимодействие между атомами полимера и стенками описывались с помощью потенциала Леннарда-Джонса 9-3, в предположении, что стенка состоит из атомов углерода.

Моделирование систем, ограниченных двумя стенками вдоль оси z , проводилось в целях получения однослойных плоских систем, которые в дальнейшем использовались для создания начальных конфигураций моделей многослойных пленок.

На следующем шаге после сжатия, проводилось уравнивание однослойных систем с двумя стенками по оси z в течение 100 нс в NPT ансамбле при температуре 600 К с использованием термостата и баростата Берендсена [83]. В полученных в результате уравнивания системах плотность в плоскости xy была распределена равномерно. Затем проводилось ступенчатое снижение температуры до 550 К со скоростью охлаждения 10^9 К/с. В результате были созданы однослойные системы на основе полимеров ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ с толщиной $h = 4.0 \pm 0.1$ нм и $h = 7.5 \pm 0.1$ нм с соответствующими размерами ячейки моделирования около 5 нм x 5 нм x 4 нм и 3.5 нм x 3.5 нм x 7.5 нм.

На основе полученных однослойных систем создавались модельные пленки ПЛА/ПЛА, ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ с двумя различными толщинами слоев, Рисунок 2.2. Модельные системы состояли из четырех слоев, во всех направлениях применялись периодические граничные условия, стенки вдоль оси z удалялись. Поскольку для систем с толщиной слоев $h = 7.5$ нм размеры ячейки моделирования в плоскости xy (3.5 нм x 3.5 нм) были близки к радиусам инерции полимеров, проводилось дополнительное масштабирование таких систем. Системы были увеличены вчетверо в плоскости xy так, что размер ячейки моделирования в этой плоскости стал равным 7 нм x 7 нм вместо 3.5 нм x 3.5 нм. Соответственно, количество полимерных цепей на один слой в итоге также увеличивалось в 4 раза в случае систем с толщиной слоев $h = 7.5$ нм по сравнению с системами с $h = 4$ нм. Процедура была выполнена с учетом периодических граничных условий в плоскости xy , т.е. явно учитывалось запутывание полимерных цепей между периодическими ячейками. Такой подход позволил добиться отсутствия влияния размера ячейки моделирования на исследуемые свойства многослойных полимерных пленок.

Моделирование многослойных систем проводилось в NPT ансамбле при температуре 550 К и давлении 1 бар в течение 500 нс для систем с $h = 4$ нм и в течение 300 нс для систем с $h = 7.5$ нм. Температура моделирования 550 К значительно превышает экспериментально полученные значения температур плавления ПЛА и ПГБ (~ 450 К), а также экспериментальную температуру плавления ПЭ (~ 400 К) и ПБС (~ 390 К) [20, 84–86] и близка к температуре переработки данных полимеров. Таким образом, моделирование при повышенной температуре позволяло приблизительно воспроизвести процесс создания многослойной пленки в процессе коэкструзии. Разница во времени моделирования была связана с разницей в размере системы. Системы с толщиной слоев $h = 7.5$ нм в 4 раза больше, чем системы с $h = 4$ нм. Таким образом, моделирование пленок с толщиной слоя $h = 7.5$ нм требует существенно большего количества вычислительных ресурсов по сравнению с меньшими системами. В то же время было обнаружено, что характерное время достижения метастабильного состояния для пленок с толщиной слоев $h = 7.5$ нм составляет около 200 нс, как будет показано в Главе 3. Таким образом, для больших систем общее время моделирования было ограничено 300 нс, тогда как для систем меньшего размера время моделирования было увеличено до 500 нс (метастабильное состояние для таких систем достигалось после 300 нс моделирования, что также будет показано в Главе 3).

Для поддержания постоянной температуры и давления в многослойных системах использовались термостат Нозе-Гувера и полуизотропный баростат Парринелло-Рамана [87–89]. Постоянные времени для термостата и баростата были равны $t_T = 0.5$ пс и $t_P = 5$ пс, соответственно. Баростат применялся в плоскости xy , тогда как сжимаемость вдоль оси z равнялась 0, благодаря чему размеры ячейки моделирования вдоль оси z оставались постоянными во время моделирования по аналогии с работой Shi и соавторов [32]. Такой подход позволяет избежать влияния работы баростата на процесс межслойной диффузии.

На следующем этапе проводилось ступенчатое охлаждение систем ПЛА/ПЛА, ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ от 550 К до 150 К со скоростью охлаждения $2.5 \cdot 10^9$ К/с с использованием изотропного баростата Парринелло-Рамана. Системы ПЛА/ПЭ охлаждались таким же образом от 550 К до 100 К. На каждом шаге ступенчатого охлаждения температура снижалась на 10 К и выполнялось моделирование при новой температуре в течение 4 нс. Схематическое описание основных этапов процедуры моделирования при создании многослойных полимерных систем представлено на Рисунке 2.3. Конфигурации систем после охлаждения использовались для анализа механических свойств исследуемых пленок и процессов массопереноса в таких материалах.



Рисунок 2.3 – Схематическое описание основных этапов процедуры моделирования для однослойных систем и впоследствии для многослойных систем, созданных на основе однослойных

В целях сравнения в работе также проводилось моделирование систем на основе полимеров, из которых состояли рассматриваемые многослойные системы (ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ). В этом случае размер ячейки моделирования был порядка 7 нм x 7 нм x 7 нм, при этом системы содержали 20 полимерных цепей. Процедура и параметры моделирования были такие же, как для случая

многослойных пленок: за уравниванием системы при $T = 550$ К следовал ступенчатый процесс охлаждения со скоростью $2.5 \cdot 10^9$ К/с. Характеристики компонентов многослойных систем (чистых полимеров) использовались в целях сопоставления и анализа результатов, полученных для многослойных систем.

2.3. Валидация моделей

Как упоминалось ранее, при разработке моделей многослойных систем для каждого из типов полимеров (ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ) изначально создавались однослойные системы, которые уравнивались при повышенной температуре с двумя непроницаемыми стенками – у верхней и нижней границы ячейки по оси z . В целях обоснования выбора толщины слоев был проведен анализ профилей плотности однослойных систем различной толщины. Профили плотности рассчитывались вдоль оси z , т.е. перпендикулярно плоскости слоя. Были рассмотрены однослойные системы на основе ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ с толщиной слоев около 4 нм и около 7.5–8 нм, а также системы на основе ПЛА с толщиной слоев 2.3 нм, Рисунок 2.4. Из анализа профилей плотности можно сделать вывод, что для всех систем на распределениях плотности характерны два больших пика вблизи стенок. Это согласуется с известными в литературе данными о том, что для полимерных цепей вблизи непроницаемой плоской поверхности характерно локальное увеличение плотности [90–92]. Для однослойных систем с толщиной $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм за флуктуациями на профилях плотности в приповерхностной области следует область плато, где плотность достигает постоянного значения. Плотность в этой области соответствует невозмущенному состоянию чистых полимеров. В свою очередь, для системы на основе ПЛА с толщиной менее 4 нм ($h = 2.3$ нм, пунктир) приповерхностные области перекрываются, при этом область плато на профиле плотности отсутствует. На основании полученных результатов можно ожидать, что многослойные системы с такими тонкими слоями не будут стабильными и слои будут быстро перемешиваться. Как следствие, в данной работе для создания модельных

многослойных пленок были выбраны однослойные системы с толщиной $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм.

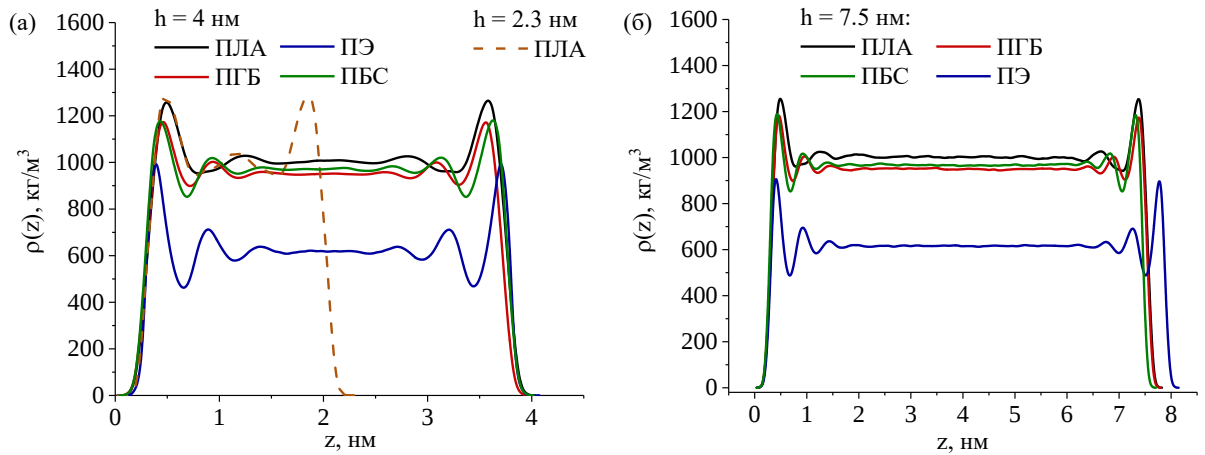


Рисунок 2.4 – (а) Профили плотности для однослойных систем на основе ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ толщиной $h = 4$ нм. Пунктирная линия соответствует профилю плотности однослойной системы на основе ПЛА толщиной $h = 2.3$ нм.

(б) Профили плотности для однослойных систем с толщиной $h = 7.5$ нм

Дополнительно проводилась оценка размеров полимерных цепей в многослойных системах при длительном моделировании при температуре 550 К. Соотношение Дебая $\langle H_{end-to-end}^2 \rangle / \langle 6R_g^2 \rangle$ для всех типов полимеров равно 1.0 ± 0.2 , Таблица 2.1. Можно заключить, что конформация полимерных цепей в системах при данной температуре соответствует конформации гауссовых клубков, что полностью согласуется с теоретическими предсказаниями для расплавов полимеров. Средние значения радиуса инерции R_g и расстояния между концами цепей $H_{end-to-end}$ для ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ в многослойных системах, полученные после 100 нс моделирования, показаны в Таблице 2.1. Значения R_g и $H_{end-to-end}$ для ПЛА равны значениям для ПГБ и ПБС в пределах погрешности. Для всех рассматриваемых полимеров значения были близки друг к другу. Стоит отметить, что значения R_g и $H_{end-to-end}$ в многослойных системах при варьировании толщины слоев несколько различаются. Представленные в Таблице 2.1 значения являются усреднением соответствующих величин для систем с различной

толщиной слоев и представлены в целях сравнения. Как обсуждалось ранее, выбранные в работе величины толщины слоев в многослойных пленках $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм близки к радиусу инерции полимеров R_g и к $2 \cdot R_g$, соответственно. Толщина слоев $h = 7.5$ нм также близка к значениям $H_{end-to-end}$ для рассмотренных полимеров.

Таблица 2.1 – Характеристики размеров полимерных цепей (радиус инерции R_g , среднее расстояние между концами цепей $H_{end-to-end}$, соотношение Дебая – усредненные значения) в слоях многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПЛА при температуре 550 К

Полимер	R_g , нм	$H_{end-to-end}$, нм	Соотношение Дебая
ПЛА	3.1 ± 0.2	7.5 ± 1.0	1.0 ± 0.2
ПГБ	3.1 ± 0.2	7.4 ± 1.0	1.0 ± 0.2
ПЭ	4.0 ± 0.2	9.6 ± 1.0	1.0 ± 0.2
ПБС	3.1 ± 0.2	7.5 ± 1.0	1.0 ± 0.2

Значения плотности ПЛА в моделировании примерно равно 1.0 г/см^3 , как видно из области плато на Рисунке 2.4. Эта величина близка к экспериментальной плотности расплава ПЛА, которая составляет 1.07 г/см^3 при температуре 440 К [93]. Следует отметить, что профили плотности, представленные на Рисунке 2.4, были рассчитаны для полимеров при повышенной температуре 600 К, которая значительно превышает экспериментальные температуры плавления ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ. Разница в плотности для ПЛА и ПГБ в области плато, которая соответствует невозмущенному состоянию чистых полимеров, примерно равна 0.05 г/см^3 . Данное различие согласуется с экспериментальными данными [93, 94]. Разница в плотностях ПЛА и ПБС в области плато на Рисунке 2.4 также близка к разнице плотностей в эксперименте для случая аморфных полимеров [95, 96].

В случае ПГБ значение плотности в моделировании при температуре 600 К (0.95 г/см^3) достаточно близко к экспериментальному значению плотности расплава ПГБ (1.1 г/см^3 при температуре 433 К) [97]. Плотность полиэтилена в области плато на Рисунке 2.4 составляет около 0.62 г/см^3 , тогда как экспериментальное значение плотности расплава для линейного полиэтилена составляет около 0.76 г/см^3 при температуре 453 К [98]. Таким образом, величина плотности полиэтилена в моделировании также близка к экспериментальной. Некоторая разница как для ПГБ, так и для ПЭ с экспериментальными значениями плотности расплава может быть объяснена более высокой температурой в моделировании, чем в эксперименте. В случае систем, охлажденных в моделировании до комнатной температуры, значения плотностей также близки к экспериментальным. В частности, экспериментальное значение плотности для аморфного ПЛА в твердом состоянии составляет приблизительно 1.25 г/см^3 [93, 95]. В моделировании в данной работе значение плотности ПЛА при комнатной температуре равно 1.2 г/см^3 , что близко к экспериментальной величине. Некоторое снижение плотности в моделировании по сравнению с экспериментом может быть следствием значительно более высокой скорости охлаждения модельных систем. Плотность полиэтилена после процедуры охлаждения в моделировании составляет 0.8 г/см^3 при 290 К, что также близко к плотности аморфного полиэтилена (0.85 г/см^3) [99], но ниже, чем 0.94 г/см^3 , что соответствует значению плотности частично кристаллического полиэтилена [86]. Плотности для ПГБ и ПБС в моделировании при 290 К (около 1.16 г/см^3 и 1.19 г/см^3 , соответственно) также близки к экспериментальным значениям [100–102]. Можно заключить, что значения плотности для всех рассмотренных полимеров в моделировании близки к экспериментально полученным значениям.

Таким образом, с помощью метода молекулярной динамики были разработаны полноатомные модели и методики моделирования многокомпонентных многослойных полимерных пленок. Валидация используемых моделей полимеров, показала корректность выбора силового поля

и параметров моделирования для изучения свойств исследуемых систем. Полученный в работе набор систем позволяет провести анализ влияния различных факторов (таких как состав слоев, совместимость полимеров в слоях, толщина слоев и др.) на структуру и свойства многослойных полимерных пленок.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

3.1. Особенности структуры многослойных полимерных пленок

Данный раздел посвящен анализу структуры многослойных систем и межслойной диффузии полимеров при повышенной температуре ($T = 550$ К). Межслойная диффузия играет важную роль при формировании структуры многослойных полимерных пленок и сказывается таким образом на их свойствах. Совместимость полимеров в слоях может существенно влиять на данный процесс. Также структура пленки зависит от такого фактора как толщина слоев. В целях оценки структуры модельных многослойных пленок были рассчитаны профили плотности для слоев полимеров в рассматриваемых системах при различном времени моделирования, Рисунок 3.1.

В случае многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, а также однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4$ нм, близкой к радиусу инерции полимеров, происходит значительное перераспределение плотности цепей полимеров из соседних слоев из-за существенной межслойной диффузии, Рисунки 3.1а-г и Рисунки 3.1ж-з. При этом общая плотность всей системы остается постоянной. При данной толщине слоев наблюдается как проникновение полимерных цепей в соседний слой, так и в некоторых случаях проникновение цепей через слой, за время моделирования около 300 нс. В то же время полного перемешивания слоев не наблюдается даже при больших временах моделирования около 500 нс, и послойное распределение полимеров сохраняется в течение всего времени моделирования.

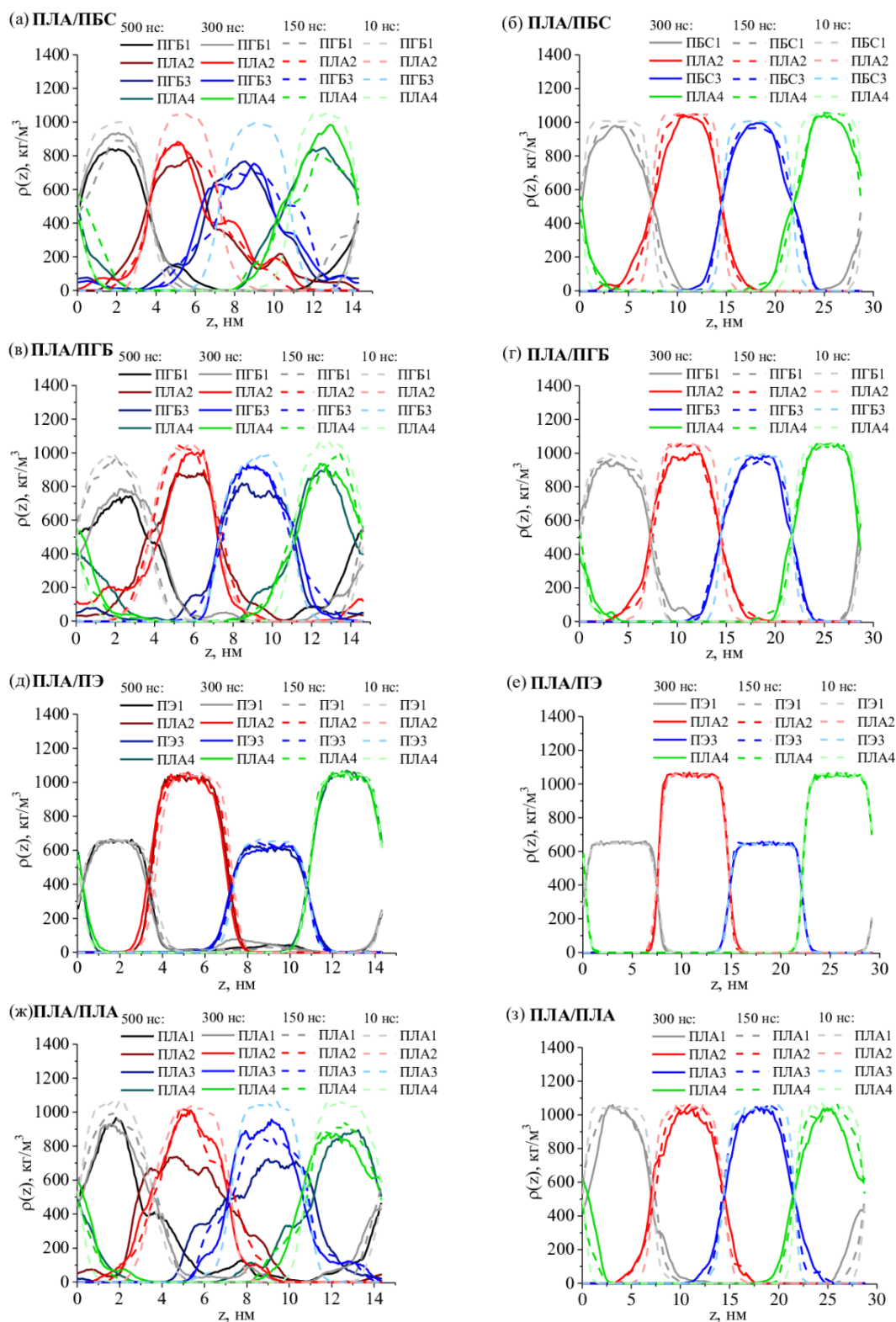


Рисунок 3.1 – Профили плотности для многослойных систем (а, в, д, ж) ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4$ нм и (б, г, е, з) с толщиной слоев $h = 7.5$ нм при различном времени моделирования. Цифры 1-4 в обозначениях указывают на порядковый номер слоя в четырехслойных моделях относительно начала координат по оси z

Отметим, что в системах ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, а также ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 7.5$ нм распределение плотности компонентов во времени изменяется слабее, чем в системах с меньшей толщиной слоев ($h = 4$ нм), Рисунок 3.1. Плотность в центре слоев в таких системах лишь незначительно уменьшается во время моделирования в результате межслойной диффузии, проникновения полимерных цепей через соседний слой за 300 нс моделирования не происходит. Доля межфазных областей меньше в системах с большей толщиной слоев $h = 7.5$ нм, чем в случае толщины слоев $h = 4$ нм, близкой к радиусу инерции полимеров. Таким образом, для многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, а также для случая однокомпонентной системы ПЛА/ПЛА при толщине слоев $h = 7.5$ нм в моделировании наблюдается образование достаточно стабильной во времени многослойной структуры, Рисунки 3.1б,г,з.

Для модельных многослойных пленок на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ практически не наблюдается изменения слоистой структуры с течением времени при обоих рассматриваемых значениях толщины слоев h . Межфазная область для таких систем мала и практически не увеличивается за время моделирования. Несмотря на то, что межслойная диффузия в системах ПЛА/ПЭ низкая, в случае толщины слоев $h = 4$ нм наблюдается локальное увеличение плотности полиэтилена из первого слоя (ПЭ1) в следующем слое полиэтилена (ПЭ3) после 150 нс моделирования. Это связано с проникновением отдельной цепи ПЭ через соседний слой ПЛА в другой слой ПЭ. В данном случае такой процесс наблюдается при толщине слоев $h = 4$ нм, сравнимой с радиусом инерции полимеров, и осуществляется за счет подвижности свободного конца полимерной цепи ПЭ.

Таким образом, для многослойных систем ПЛА/ПЭ на профилях плотности наблюдается картина, характерная для полностью несовместимых полимеров, при этом межфазная область мала, а структура за время моделирования меняется слабо. В случае многослойных систем ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС наблюдается значительная межслойная диффузия в течение времени моделирования, что

характерно для совместимых между собой полимеров. При этом для всех рассматриваемых систем за время моделирования слоистая структура сохраняется, полного перемешивания слоев не происходит.

Совместимость полимеров в слоях системы ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС при выбранных степенях полимеризации, как и несовместимость полимеров в пленках ПЛА/ПЭ, подтверждается также с помощью оценки параметров растворимости Гильдебранда δ . Расчет значений δ в моделировании проводился для чистых полимеров ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ при температуре 550 К по следующей формуле:

$$\delta_i = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V_M}}, \quad (1)$$

где E_{coh} – межмолекулярная энергия взаимодействия (энергия когезии), $V_M = M/\rho$ – молярный объем системы, ρ и M – плотность и молярная масса системы. В свою очередь, энергия когезии:

$$E_{coh} = \sum_{chains} E_{is} - E_{tot}, \quad (2)$$

где E_{is} – потенциальная энергия отдельных полимерных цепей, E_{tot} – полная потенциальная энергия системы в молекулярно-динамическом моделировании [103]. Полученные значения для рассматриваемых полимеров: $\delta_{ПЛА} \approx 14.8 \pm 0.1 \text{ (Дж/см}^3)^{0.5}$, $\delta_{ПБС} \approx 15.7 \pm 0.1 \text{ (Дж/см}^3)^{0.5}$, $\delta_{ПГБ} \approx 14.0 \pm 0.1 \text{ (Дж/см}^3)^{0.5}$, $\delta_{ПЭ} \approx 11.3 \pm 0.1 \text{ (Дж/см}^3)^{0.5}$. Разница в параметрах растворимости для соответствующих пар полимеров $\Delta\delta_{ПЛА-ПБС}$ и $\Delta\delta_{ПЛА-ПГБ} < 1 \text{ (Дж/см}^3)^{0.5}$, тогда как $\Delta\delta_{ПЛА-ПЭ} \approx 3.5 \text{ (Дж/см}^3)^{0.5}$, что подтверждает вывод о несовместимости ПЛА и ПЭ, а также совместимости ПЛА как с ПБС, так и с ПГБ при выбранных в работе степенях полимеризации.

Дополнительный анализ показал, что основной вклад в процесс межслойной диффузии вносят объемные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия. При этом для пленок ПЛА/ПЭ они существенно меньше, чем для ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ, что согласуется с выводами о совместимости полимеров в слоях систем.

Для более детального анализа структуры многослойных систем и её изменения с течением времени была проведена оценка зависимости глубины межслойной диффузии цепей полимеров Z от времени моделирования, по аналогии с работой Shi с соавторами [32]. Значение Z рассчитывалось следующим образом:

$$Z = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} |z_i - z_{init}| \quad (3)$$

где N_a – число атомов цепей полимеров, диффундирующих за границы своего первоначального слоя, z_i – положение атома i в момент времени t , z_{init} – изначальное положение границы между слоями. На Рисунке 3.2 представлена зависимость глубины межслойной диффузии Z от времени моделирования при высокой температуре 550 К для многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм.

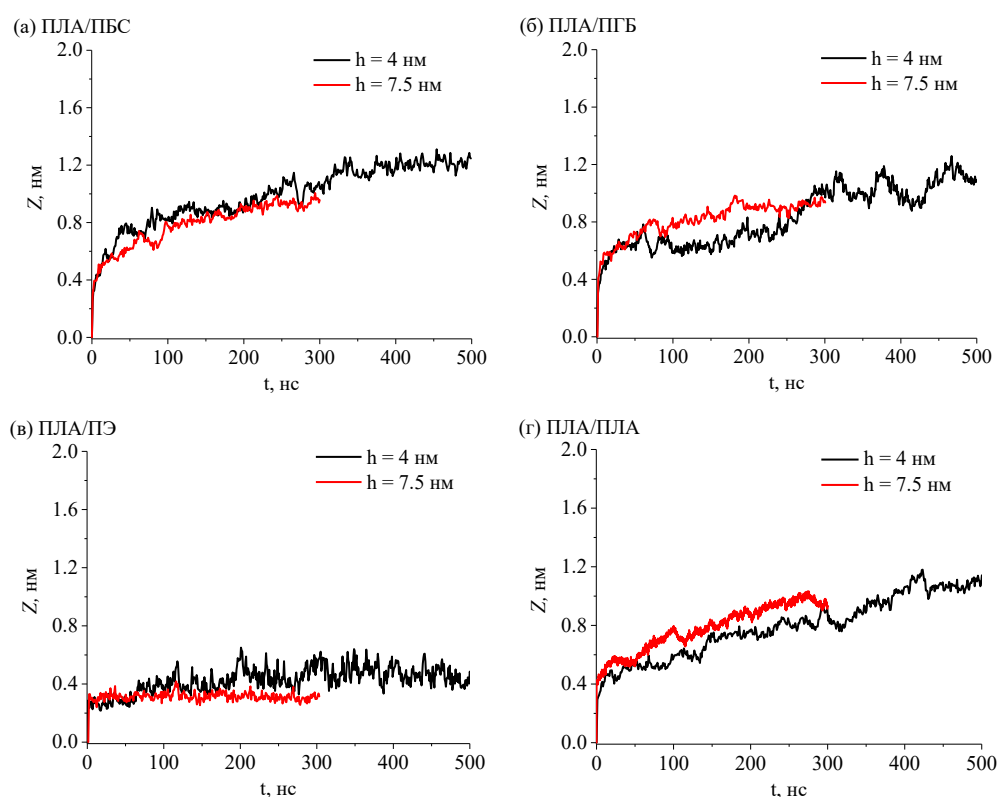


Рисунок 3.2 – Глубина межслойной диффузии цепей полимеров в зависимости от времени моделирования для многослойных систем (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ и (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм

В случае многослойных систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ глубина межслойной диффузии постепенно увеличивается со временем моделирования и, спустя некоторое время, достигает приблизительно постоянного значения, Рисунки 3.2а,б. Для многослойных пленок ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ с толщиной слоев $h = 7.5$ нм зависимости выходят на постоянное значение глубины межслойной диффузии $Z \approx 0.9$ нм после ~ 200 нс моделирования, что говорит о достижении метастабильного состояния. При толщине слоев $h = 4$ нм в системах ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ метастабильное состояние с постоянным значением Z наблюдается после ~ 300 – 320 нс моделирования. Достижение метастабильного состояния с практически постоянной глубиной межслойной диффузии Z для многослойных систем ПЛА/ПГБ может быть связано с частичной совместимостью полимеров ПЛА и ПГБ на масштабах 1–2 нм, то есть на масштабах порядка 1–2 сегментов полимерных цепей, как ранее было показано в работе Глова и соавторов [28]. Важно отметить, что зависимости $Z(t)$ для систем ПЛА/ПБС также выходят на постоянное значение после 200–300 нс моделирования. При этом характер зависимостей для систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ при толщине слоев $h = 7.5$ нм практически идентичен. Исходя из этого, можно предположить, что для полимеров ПЛА и ПБС так же как и для пары полимеров ПЛА и ПГБ, характерна частичная совместимость на масштабах порядка нескольких сегментов полимерных цепей. В свою очередь, для однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА глубина межслойной диффузии Z , как и ожидалось, постепенно увеличивается со временем моделирования, Рисунок 3.2г.

Полученные при достижении метастабильного состояния конфигурации систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ использовались как начальные конфигурации для проведения процедуры охлаждения. Для выбранных конфигураций при метастабильном состоянии сохраняется слоистость систем, еще не происходит сильного взаимодействия полимерных цепей через слой, но при этом уже наблюдается значительная межслойная диффузия и образование межфазных областей.

Для пленок ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 7.5$ нм глубина межслойной диффузии Z быстро достигает значения ~ 0.3 нм и остается постоянной в течение всего времени моделирования, Рисунок 3.2в. Наблюдаемый скачок на зависимости $Z(t)$ для системы с толщиной слоев $h = 4$ нм связан с проникновением одной цепи ПЭ через слой ПЛА в следующий слой ПЭ за счет подвижности свободного конца полимерной цепи, как отмечалось ранее. Данный процесс является довольно редким, так как наблюдается только один раз за достаточно длительное время моделирования и возможен из-за низкой толщины слоев порядка радиуса инерции полимеров. Анализ глубины межслойной диффузии совместно с результатами, основанными на профилях плотности, подтверждают слабое изменение структуры пленок ПЛА/ПЭ во времени в течение моделирования, Рисунок 3.1 и Рисунок 3.2. Межфазная область в системах ПЛА/ПЭ мала. Такие особенности структуры являются следствием несовместимости полимеров в слоях пленки.

Известно, что стабильность границы раздела фаз существенно связана с поверхностным натяжением между двумя полимерами [104]. С целью оценки стабильности слоистой структуры в рассматриваемых многослойных системах был выполнен расчет поверхностного натяжения γ для систем ПЛА/ПЭ, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС при температуре 450 К с использованием формулы:

$$\gamma = \left\langle \frac{L_z}{n} \left(P_{zz} - \frac{1}{2} (P_{xx} + P_{yy}) \right) \right\rangle, \quad (4)$$

где L_z – высота ячейки моделирования, $n = 4$ – число границ раздела фаз в системе; P_{xx} , P_{yy} , и P_{zz} диагональные компоненты тензора давления [105, 106]. Температура 450 К была выбрана в целях сравнения с имеющимися в литературе экспериментальными значениями.

Для многослойных систем ПЛА/ПЭ полученное значение поверхностного натяжения составило $\gamma = 10 \pm 4$ мН/м, что достаточно хорошо согласуется с известными экспериментальными данными. Так, в работе Gu с соавторами было показано, что экспериментальное значение поверхностного натяжения в системах ПЛА/ПЭ составляет не менее 9 мН/м (10.5 ± 1.4 мН/м) при температуре 453 К

[107]. В то же время, для систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ наблюдались сильные флуктуации значений поверхностного натяжения, что приводило к высокой погрешности расчетов. Такая высокая погрешность может быть связана с особенностями структуры пленок ввиду отсутствия четких границ раздела фаз и формирования межфазных областей. В случае систем ПЛА/ПГБ поверхностное натяжение в моделировании было близко к значению около 3 мН/м, что указывает на более высокую совместимость полимеров и меньшую стабильность слоистой структуры в таких пленках по сравнению со случаем систем ПЛА/ПЭ. Для ПЛА/ПБС среднее значение также было достаточно близко к нулю. Таким образом, можно заключить, что более высокая стабильность структуры многослойных пленок ПЛА/ПЭ может быть связана с более высоким поверхностным натяжением на границе между слоями.

3.2. Диффузия полимеров в слоях многослойных пленок при высокой температуре

Как было показано в предыдущем разделе, многослойные системы на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ стабильны во времени и характеризуются малой межфазной областью на границе слоев, тогда как для систем на основе совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ наблюдается существенная межслойная диффузия. Интерес представляет вопрос: наблюдается ли в системах с варьируемой совместимостью и толщиной слоев изменение подвижности полимеров в слоях пленки, которое бы свидетельствовало о наличии существенных геометрических ограничений («эффекта ограничения»).

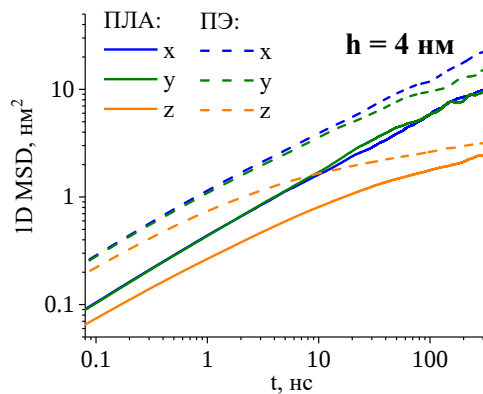
В целях ответа на данный вопрос был проведен анализ среднеквадратичного смещения (mean squared displacement, MSD) атомов полимеров $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle$:

$$\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle = \left\langle \left(\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t) \right)^2 \right\rangle_t \quad (5)$$

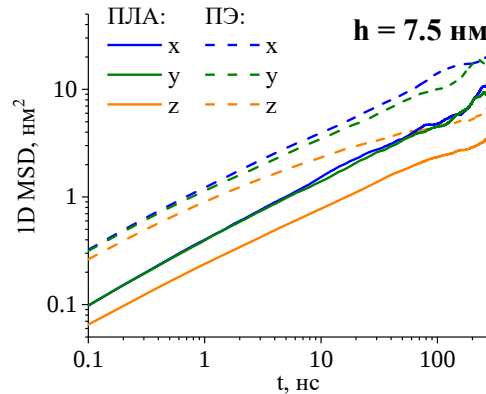
где $\vec{r}(t)$ и $\vec{r}(t + \Delta t)$ – радиус-векторы центра масс атомов в момент времени t и $t + \Delta t$, усреднение $\langle \dots \rangle_t$ проводится по всем моментам времени t траектории и по

всем атомам. Расчет проводился вдоль трех направлений: x , y (в плоскости слоев пленки) и z (в направлении нормали к плоскости слоев) при температуре моделирования $T = 550$ К. Как следует из зависимостей, представленных на Рисунках 3.3а-б, в системе ПЛА/ПЭ атомы как цепей ПЭ, так и ПЛА диффундируют быстрее в плоскости слоев, чем вдоль нормали к границе слоев. Другими словами, для пленок ПЛА/ПЭ наблюдается анизотропия подвижности цепей полимеров. При уменьшении толщины слоев до $h = 4$ нм, т.е. до значений, близких к радиусу инерции полимеров R_g , анизотропия увеличивается, что может быть следствием увеличения влияния геометрических ограничений в пленке. С увеличением времени моделирования анизотропия растет, зависимости MSD вдоль оси z стремятся выйти на плато, что соответствует ограниченной подвижности полимеров. При этом ПЭ стремится к ограниченному движению внутри слоя быстрее, чем ПЛА, что является следствием различия в химической структуре полимеров, а также большей подвижности цепей ПЭ. Для случая систем на основе совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ такой анизотропии подвижности цепей не наблюдалось, Рисунки 3.3в-г и Рисунки 3.3д-е. Таким образом, возникновение анизотропии подвижности цепей в случае несовместимых полимеров в слоях пленки говорит о существенном эффекте геометрических ограничений для таких систем. Этот эффект, в свою очередь, может значительно сказываться на свойствах многослойных полимерных пленок, как будет показано в дальнейшем.

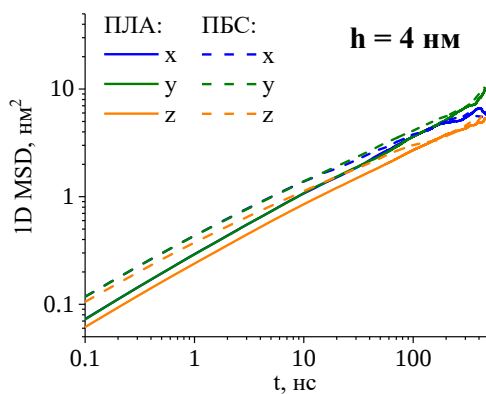
(а) ПЛА/ПЭ



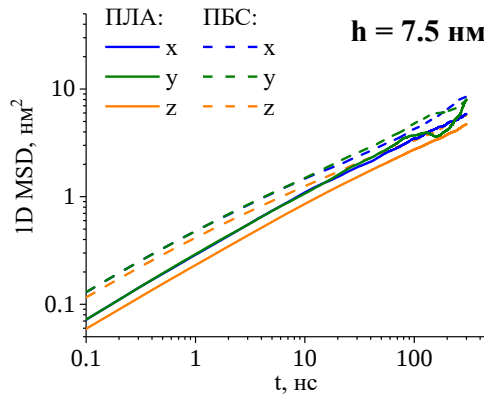
(б) ПЛА/ПЭ



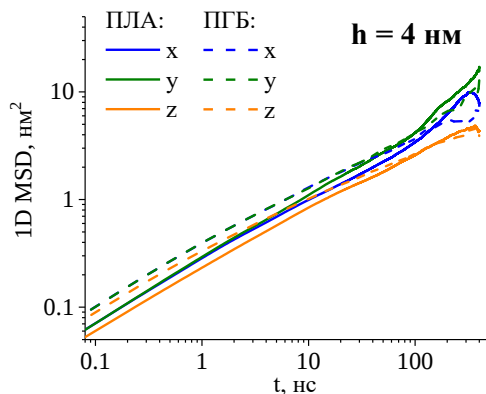
(в) ПЛА/ПБС



(г) ПЛА/ПБС



(д) ПЛА/ПГБ



(е) ПЛА/ПГБ

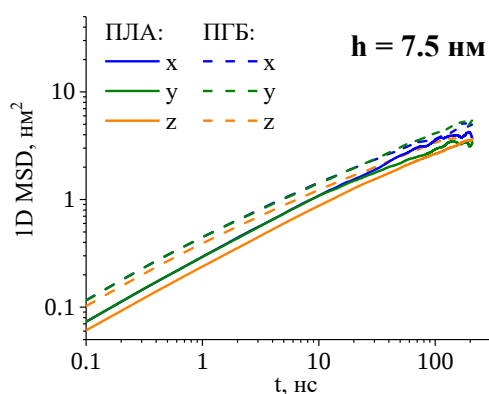


Рисунок 3.3 – Среднеквадратичное смещение атомов полимеров вдоль трех направлений осей (x , y и z) для многослойных систем (а, б) ПЛА/ПЭ, (в, г) ПЛА/ПБС и (д, е) ПЛА/ПГБ с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм, соответственно. Данные представлены в логарифмических координатах

3.3. Теплофизические свойства многослойных пленок. Оценка температур стеклования многослойных систем

В данном разделе приведены результаты исследования влияния совместимости полимеров в слоях и толщины слоев при значениях, близких к R_g и $2 \cdot R_g$ полимеров, на теплофизические характеристики многослойных полимерных пленок. В целях анализа теплофизических свойств многослойных полимерных пленок проводилась оценка температуры стеклования в процессе моделирования охлаждения для всех типов систем. Температура стеклования T_g определялась по температурной зависимости удельного объема v ($v = 1/\rho$, где ρ – плотность) как пересечение прямых аппроксимационных линий в линейных областях выше и ниже температуры стеклования. Это стандартный подход, применяемый для оценки T_g в моделировании [108, 109].

Температурные зависимости удельного объема в процессе охлаждения для модельных многослойных пленок ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм представлены на Рисунке 3.4. В случае многослойных систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ, а также для однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА на зависимостях выделяется одна температура стеклования, Рисунки 3.4а,б,г. Разница между полученным значением $T_g \sim 420$ К для систем ПЛА/ПЛА и экспериментальной температурой стеклования ПЛА $\sim 320\text{--}350$ К [95] связана со скоростью охлаждения. Получение значений температуры стеклования, значительно превышающих экспериментальные, является типичным для атомистического моделирования полимерных систем [28, 92, 110], поскольку скорости охлаждения в моделировании выше экспериментальных скоростей на несколько порядков, тогда как температура стеклования зависит от скорости охлаждения логарифмически [110, 111].

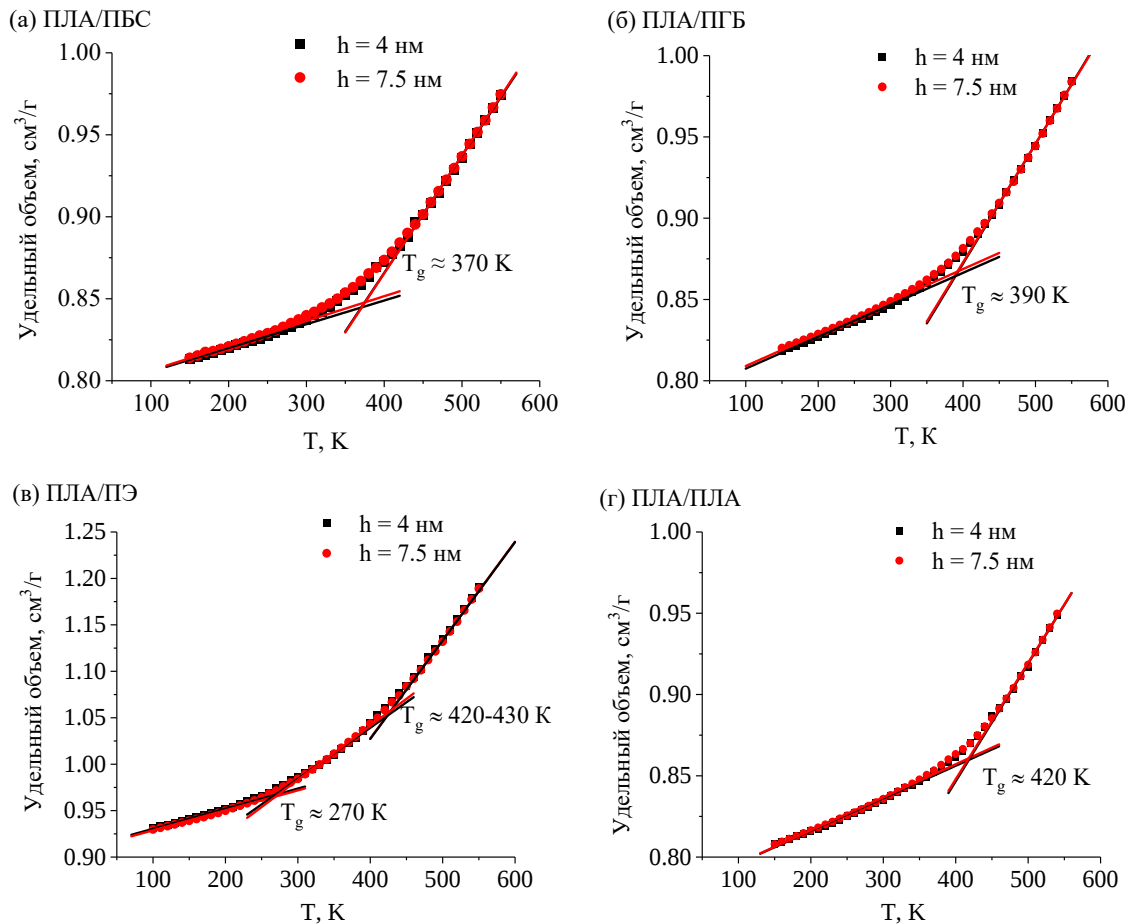


Рисунок 3.4 – Зависимость удельного объема от температуры моделирования в процессе охлаждения многослойных систем (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ, (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4 \text{ нм}$ и $h = 7.5 \text{ нм}$. Дополнительно показаны линейные аппроксимации зависимостей

Полученное значение температуры стеклования T_g для системы ПЛА/ПБС равно 370 К , тогда как для ПЛА/ПГБ $T_g \approx 390 \text{ К}$, что близко к среднему значению температур стеклования соответствующих чистых полимеров в моделировании ($T_g(\text{ПЛА}) \approx 420 \text{ К}$, $T_g(\text{ПГБ}) \approx 370 \text{ К}$, $T_g(\text{ПБС}) \approx 330 \text{ К}$). Таким образом, для модельных многослойных пленок на основе совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров характерно наличие одной температуры стеклования, что обычно типично для смесей из совместимых полимеров. Ввиду значительной межслойной диффузии для систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ, состоящих из совместимых полимеров, модельная многослойная пленка может быть рассмотрена как совокупность смесей с разной концентрацией двух

компонентов пленки. В частности, в такой многослойной системе перпендикулярно плоскости слоев можно выделить состояния, соответствующие каждому полимеру в отдельности, а также состояния, соответствующие смесям различной концентрации в межфазной области. По-видимому, наличие одной усредненной температуры стеклования для систем на основе совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ является следствием наличия в пленке множества таких различных состояний ввиду значительной межслойной диффузии. Важно отметить, что для двух рассмотренных в работе значений толщины слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм, близких к радиусу инерции полимеров R_g и $2 \cdot R_g$, разницы в температурах стеклования многослойной системы не выявляется.

Зависимости для систем ПЛА/ПЭ имеют две точки перехода, соответствующие раздельному стеклованию полилактида и полиэтилена. Наличие двух температур стеклования предполагается ввиду существенного отклонения зависимости от двух линейных аппроксимаций в диапазоне низких и высоких температур. В то же время для систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА отклонение зависимостей от двух линейных аппроксимаций в переходной области мало. Наличие двух температур стеклования в случае систем ПЛА/ПЭ подтверждает присутствие в многослойной пленке двух несмешивающихся компонент. Для двух значений толщины слоев $h = 7.5$ нм и $h = 4$ нм разницы в значениях T_g для пленок ПЛА/ПЭ не наблюдается. В работе Liu с соавторами [34] для коэкструзионных пленок на основе несовместимых полимеров с толщиной слоев менее 10 нм происходило формирование полностью межфазного материала, характеризующегося наличием только одной температуры стеклования. Для модельных многослойных пленок ПЛА/ПЭ единая температура стеклования не наблюдается даже при наноразмерной толщине слоев, близкой к радиусу инерции полимеров ($h = 4$ нм), в отличие от работы Liu с соавторами [34]. Такое отличие может быть связано со стабильностью систем ПЛА/ПЭ во времени и низкой глубиной межслойной диффузии даже в случае толщины слоев $h = 4$ нм.

Ввиду того, что вышеописанная линейная аппроксимация является достаточно грубым методом оценки, она может приводить к некоторой неточности. В целях дополнительной валидации полученных результатов была выполнена гиперболическая аппроксимация зависимостей $\rho(T)$, Рисунок 3.5 [112, 113]. Аппроксимация проводилась согласно следующим уравнениям:

$$\rho(T) = \rho_0 - a(T - T_0) - bH_0(T, T_0, c) \quad (6)$$

$$H_0(T, T_0, c) = \frac{1}{2}(T - T_0) + \sqrt{\frac{(T - T_0)^2}{4} + e^c} \quad (7)$$

где T_0 , ρ_0 , a , b и c – определяемые посредством аппроксимации постоянные параметры. Физическое значение параметра T_0 соответствует температуре стеклования (T_g). С помощью данного подхода были получены значения T_g для систем ПЛА/ПБС равные 365 К и 372 К при толщине слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм, соответственно, Рисунок 3.5а. В случае систем ПЛА/ПГБ: $T_g \approx 385$ К для системы с толщиной слоев $h = 4$ нм и $T_g \approx 390$ К при $h = 7.5$ нм, Рисунок 3.5б. Для пленок ПЛА/ПЛА полученные значения T_g равны 425 К и 435 К для систем с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм, как проиллюстрировано на Рисунке 3.5г. Данные значения практически равны значениям температур стеклования, полученным с помощью линейных аппроксимаций температурных зависимостей удельного объема, а именно 370 К для систем ПЛА/ПБС, 390 К для систем ПЛА/ПГБ и 420 К для систем ПЛА/ПЛА, Рисунок 3.4.

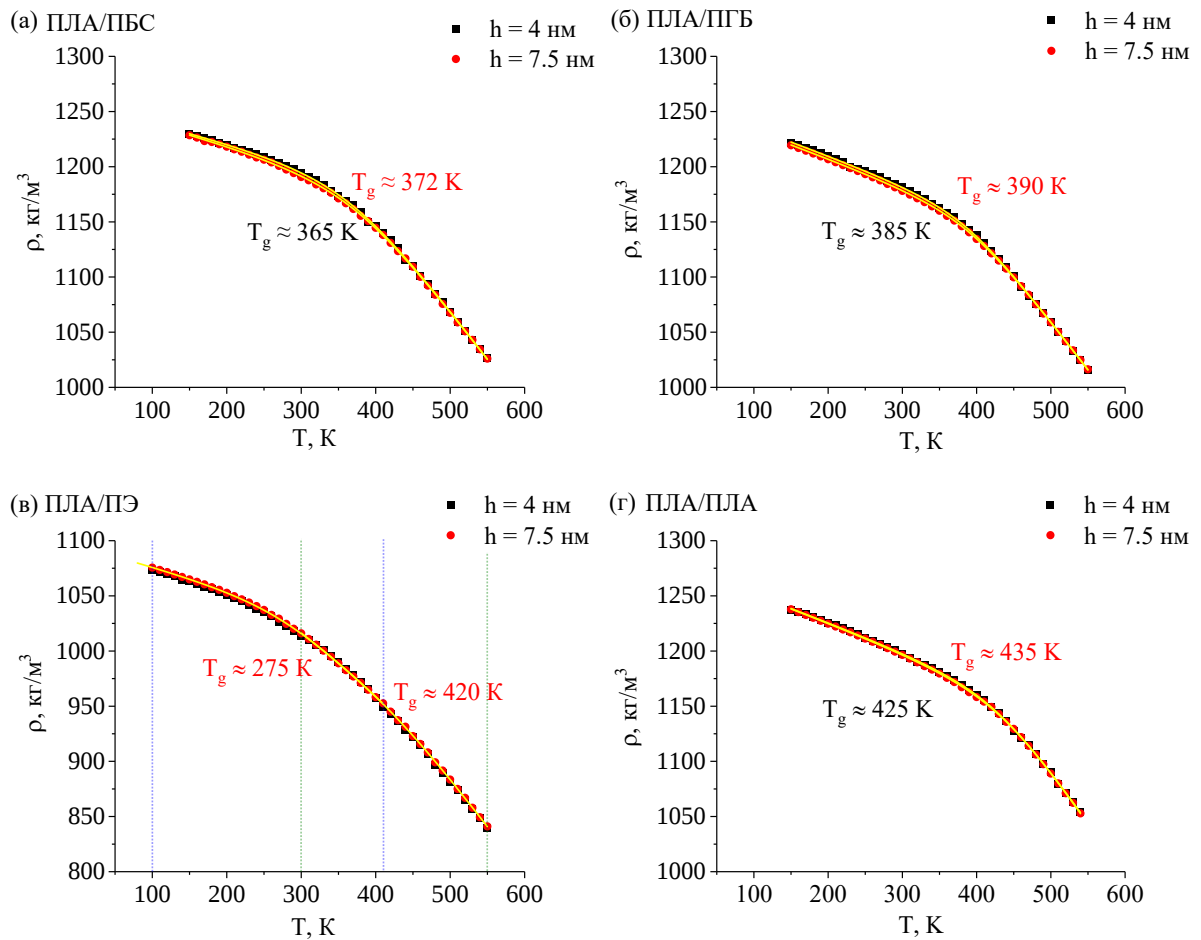


Рисунок 3.5 – Зависимость плотности системы от температуры моделирования в процессе охлаждения многослойных систем (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ, (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм. Гиперболическая аппроксимация зависимостей. Вертикальными синими и зелеными пунктирными линиями на зависимостях для ПЛА/ПЭ показаны два диапазона, по которым проводились гиперболические аппроксимации

В случае систем ПЛА/ПЭ гиперболическая аппроксимация зависимости $\rho(T)$ для всего диапазона температур подтверждала наличие двух температур стеклования, поскольку при такой аппроксимации наблюдалось неслучайное мультимодальное распределение регрессионных остатков вокруг нуля. При этом распределение регрессионных остатков в случае гиперболической аппроксимации для двух областей по-отдельности (от 100 до 410 К и от 300 до 550 К, данные диапазоны показаны вертикальными пунктирными линиями на Рисунке 3.5в)

получалось случайно распределенным вокруг нуля. В результате, для пленок ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 7.5$ нм были получены две температуры стеклования с помощью применения гиперболической аппроксимации к двум областям (от 100 до 410 К и от 300 до 550 К): $T_g = 275$ К и $T_g = 420$ К, Рисунок 3.5в. Такие результаты согласуются со значениями T_g , полученными с использованием линейной аппроксимации: $T_g = 270$ К и $T_g = 420\text{--}430$ К, Рисунок 3.4в.

Таким образом, два подхода с использованием линейных и гиперболических аппроксимаций показали наличие одной температуры стеклования для многослойных систем на основе совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров (ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ), а также для однокомпонентных систем со слоями одного и того же полимера (ПЛА/ПЛА). При этом многослойные системы на основе несовместимых полимеров (ПЛА/ПЭ) имели две температуры стеклования. Существенной разницы в температурах стеклования для всех систем при варьировании толщины слоев ($h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм) не выявляется.

Как и следовало ожидать, полученные в моделировании значения температур стеклования выше экспериментальных, что, как отмечалось ранее, связано с существенно более высокими скоростями охлаждения в моделировании. Экспериментальное значение T_g для линейного ПЭ составляет около 150 К, T_g (ПЛА) $\approx 320\text{--}330$ К, T_g (ПГБ) ≈ 280 К, T_g (ПБС) $\approx 230\text{--}260$ К [20, 21, 72, 114]. Значения T_g , полученные в моделировании с помощью двух вышеописанных подходов для чистых полимеров, выше экспериментальных на ~ 100 К: T_g (ПЭ) ≈ 270 К, T_g (ПЛА) ≈ 420 К, T_g (ПГБ) ≈ 370 К, T_g (ПБС) ≈ 330 К. Разница между двумя значениями T_g для системы ПЛА/ПЭ в моделировании примерно равна 150–160 К (Рисунок 3.4в), что близко к разнице экспериментальных температур стеклования ПЛА и ПЭ.

Следует отметить, что в работе Fakhraai было показано, что уменьшение толщины однокомпонентной однослойной пленки приводит к уменьшению ее T_g

[115]. Отсутствие влияния изменения толщины слоев в многослойных системах на величину T_g в моделировании в данной работе может быть связано с высокой скоростью охлаждения (10^9 К с⁻¹). В работе Fakhraei и соавторов влияние толщины пленки на значение T_g было получено при достаточно низкой скорости охлаждения. Существенная зависимость T_g от толщины пленки была обнаружена при скорости охлаждения 1 К/мин, тогда как даже при 130 К/мин зависимость T_g от толщины пленки лишь немного превышала значение экспериментальной ошибки. Предположительно, дальнейшее увеличение скорости охлаждения могло привести к устранению разницы в T_g для пленок различной толщины. В работе Casalini с соавторами было показано увеличение T_g для полиметилметакрилата (ПММА) в пленках ПММА/ПК при уменьшении толщины слоев ПММА от 25 нм до 8 нм и до 4 нм, однако отличие в значениях было порядка 1–2 К, что не может быть выявлено в рамках проводимого в данной работе анализа.

ГЛАВА 4. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Данная глава посвящена исследованию влияния различных факторов на механические свойства многослойных полимерных пленок при деформации продольного растяжения и деформации сдвига. Это практически важный аспект, поскольку многослойные пленки могут быть подвержены деформациям данных двух типов как в процессе их создания, так и эксплуатации. Особое внимание уделяется анализу влияния совместимости полимеров в слоях, изменения толщины слоев при значениях, близких к $2R_g$ и R_g (радиус инерции полимеров), а также кристалличности слоев на механические свойства пленок.

4.1. Методика оценки механических характеристик исследуемых систем с помощью компьютерного моделирования

Для рассматриваемых многослойных полимерных систем проводилась оценка механических характеристик при деформациях растяжения и сдвига при температуре 290 К. При данной температуре ПЛА, ПБС и ПГБ в модельных пленках находятся в стеклообразном состоянии, в то время как ПЭ близок к стеклообразному состоянию. В целях улучшения статистики при расчете механических характеристик процедура охлаждения проводилась для нескольких конфигураций после различного времени моделирования при высокой температуре ($T = 550$ К) для каждого типа многослойных систем. В частности, для систем с толщиной слоев $h = 7.5$ нм выполнялось охлаждение систем после 300, 290, 280 и 270 нс моделирования. Ввиду того, что многослойные системы с толщиной слоев $h = 4$ нм содержат меньше полимерных цепей, количество охлаждаемых конфигураций для них было увеличено до 8 в целях улучшения статистики и точности результатов. Выбранные начальные конфигурации для проведения процедуры охлаждения соответствовали метастабильному состоянию многослойных систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ, а также стабильному состоянию систем ПЛА/ПЭ, как было описано в Главе 3.

На первом этапе для всех охлажденных конфигураций проводилась продольная одноосная деформация растяжения вдоль осей x и y . В рамках моделирования продольной одноосной деформации изотропный баростат заменялся на анизотропный. В направлении приложенной деформации сжимаемость устанавливалась равной нулю, тогда как в поперечном направлении значение сжимаемости было $4.5 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$, аналогично процедуре моделирования, описанной в работе Назарычева с соавторами [116]. Таким образом, ячейка моделирования растягивалась вдоль оси прикладываемой деформации и сжималась в поперечных направлениях. Абсолютная скорость продольной деформации растяжения для систем с толщиной слоев $h = 4 \text{ нм}$ была равна 10^{-3} нм/пс , тогда как для систем с толщиной слоев $h = 7.5 \text{ нм}$ значение равнялось $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ нм/пс}$. Абсолютные скорости деформации были выбраны таким образом, чтобы относительные скорости деформации для систем с разной толщиной слоев и, следовательно, с разными размерами ячейки моделирования в плоскости xy , были одинаковыми. Относительная скорость деформации определялась как соотношение абсолютной скорости деформации и размера ячейки моделирования вдоль оси деформации. Для всех рассмотренных систем относительная скорость продольной деформации растяжения была примерно равна $2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Данное значение соответствует режиму, для которого характерна логарифмическая зависимость модуля Юнга от скорости деформации [116, 117]. При более высоких скоростях (близких к скорости звука) зависимость модуля Юнга от скорости деформации существенно отличается от логарифмической, при этом результаты получаются некорректными и их нельзя экстраполировать к экспериментальным данным при экспериментальных скоростях деформации.

Для исследуемых систем зависимость напряжения от деформации рассчитывалась на основе тензора давления P_i , $i = \{x, y, z\}$ и размера ячейки моделирования вдоль направления деформации L_i :

$$\sigma = -P_i \quad (8)$$

$$\varepsilon = \frac{L_i - L_{0i}}{L_{0i}} \quad (9)$$

где σ и ε – рассчитываемые значения напряжения и относительной деформации, L_{0i} – размер ячейки моделирования вдоль направления деформации до начала процесса деформации [116]. Значение модуля Юнга E может быть рассчитано как наклон линейно аппроксимированной зависимости напряжения от деформации $\sigma(\varepsilon)$ по области линейной вязкоупругости, т.е. до $\varepsilon = 2\%$ [116, 118]. По аналогии с работой Назарычева с соавторами, зависимости напряжения от деформации $\sigma(\varepsilon)$ при расчете модуля Юнга смещались в ноль, в случае если начальное значение напряжения несколько отличалось от нуля. Для дополнительного улучшения статистики и точности расчетов проводилось моделирование процессов деформации для систем после 4 нс и 8 нс моделирования при 290 К. Как следствие, для каждой системы, рассмотренной в данной работе, зависимости напряжения от деформации были получены путем усреднения зависимостей $\sigma(\varepsilon)$ для всех охлажденных конфигураций после 4 нс и 8 нс моделирования при 290 К, а также для двух направлений деформации – вдоль осей x и y . Данные направления осей (x и y) эквивалентны и лежат в плоскости слоев, что соответствует продольной деформации, которой могут подвергаться пленки при эксплуатации.

В свою очередь, расчет предела текучести при деформации продольного растяжения σ_y проводился на основе зависимости $\sigma(\varepsilon_t)$:

$$\sigma(\varepsilon_t) = \sigma_y + G_h(\varepsilon_t) \quad (10)$$

где G_h – модуль деформационного упрочнения, $\varepsilon_t = \lambda^2 - \lambda^{-1}$ и $\lambda = L_i/L_{0i}$ [116, 119]. Предел текучести σ_y может быть определен как пересечение линейной аппроксимации $\sigma(\varepsilon_t)$ в области деформационного упрочнения и оси ординат [119].

Помимо деформации продольного растяжения интерес также представляет анализ механических характеристик многослойных полимерных пленок при

деформации сдвига, которой могут подвергаться такие материалы как в процессе создания, так и эксплуатации. В случае рассматриваемых систем деформация сдвига может быть определена как $\varepsilon = \tan \theta$, где θ – угол, на который смещаются две первоначально перпендикулярные стороны ячейки моделирования при воздействии сдвиговой деформации. Напряжение σ при деформации сдвига может быть рассчитано на основе элементов тензора давления, соответствующих направлению приложенной сдвиговой деформации. В частности, $\sigma = -P_{xy}$ при деформации сдвига в плоскости xy . Модуль сдвига G определяется как наклон кривой напряжение-деформация $\sigma(\varepsilon)$ в области линейной вязкоупругости, т.е. до $\varepsilon = 2\%$ [120]. Деформация сдвига проводилась в плоскостях xz и yz . При этом абсолютная скорость деформации сдвига v была равна 10^{-3} нм/пс для многослойных систем с толщиной слоев $h = 4$ нм, тогда как для многослойных систем с толщиной слоев $h = 7.5$ нм $v = 2 \cdot 10^{-3}$ нм/пс. Абсолютные скорости деформации сдвига были выбраны таким образом, что относительные скорости деформации сдвига $\dot{\gamma} = \frac{v}{H}$ для систем с различной толщиной слоев, и, как следствие, с различной высотой ячейки моделирования H (размер ячейки по оси z), были равны [120]. Предел текучести при деформации сдвига определялся по зависимости $\sigma(\varepsilon)$ как ордината точки пересечения зависимости напряжение-деформация и линии с наклоном равным модулю сдвига G , проведенной от точки на оси абсцисс соответствующей $\varepsilon = 2\%$ [120]. Кривые напряжение-деформация были получены посредством усреднения зависимостей $\sigma(\varepsilon)$ для всех охлажденных конфигураций после 4 нс и 8 нс моделирования при температуре 290 К, а также для двух направлений деформации – в плоскости xz и yz .

В целях исследования влияния структуры полимерных слоев на механические свойства многослойных полимерных пленок системы ПЛА/ПЭ дополнительно моделировались при температуре 370 К в течение 2300 нс и 900 нс в случае толщины слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм соответственно. При достаточно длительном времени моделирования цепи ПЭ имели тенденцию к упорядочению при температуре 370 К, что выше температуры стеклования T_g полиэтилена в

данных многослойных системах (~ 270 K). Такой подход позволил получить системы, в которых ПЭ в пленках находился в частично кристаллическом состоянии, что дало возможность изучить влияние кристаллизации одного из полимеров в пленках на характеристики материала.

Для оценки кристалличности χ полиэтилена использовался подход, описанный Yamamoto с соавторами [121]. В соответствии с данным подходом ячейка моделирования делилась на небольшие кубические домены размером $(2\sigma)^3$, где $\sigma = 0.38$ нм – диаметр Ван-дер-Ваальса атомов углерода. Для каждого кубического домена рассчитывался локальный ориентационный параметр порядка $P_2(\vec{r})$:

$$P_2(\vec{r}) = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (11)$$

где θ – угол между векторами, соединяющими центры соседних С-С связей в рамках одного домена в положении $\vec{r}$. Среднее значение вычислялось по всем связям, входящим в один домен. Домен считался кристаллическим, если значение ориентационного параметра порядка $P_2(\vec{r})$ для него оказывалось больше 0.7 [121]. Значение степени кристалличности χ определялось как соотношение числа кристаллических доменов к общему числу доменов в системе.

Было установлено, что при длительном моделировании при температуре $T = 370$ K значение степени кристалличности полиэтилена $\chi_{ПЭ}$ увеличивается и затем достигает примерно постоянного значения в области плато, Рисунок 4.1. При этом для многослойных систем ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм (т.е. порядка R_g полимеров) значение $\chi_{ПЭ}$ остается около нуля в течение первых 500 нс моделирования, что может быть связано с затруднениями в перестройке полимерных цепей в условиях существенных геометрических ограничений. В то же время для ПЛА тенденции к увеличению кристалличности в моделировании не наблюдалось. После достижения предельной степени кристалличности ПЭ, соответствующей области плато, проводилось охлаждение систем от $T = 370$ K до $T = 290$ K с той же скоростью охлаждения, как было для случая аморфных полимеров в слоях, т.е. $2.5 \cdot 10^9$ K s^{-1} . Моделирование деформации продольного

растяжения и деформации сдвига выполнялось при температуре $T = 290$ К. В целях увеличения точности расчетов, для систем ПЛА/ПЭ с частично кристаллическим ПЭ в слоях охлаждение и деформация проводились для нескольких конфигураций систем. Механические характеристики рассчитывались по усредненным зависимостям напряжения от деформации.

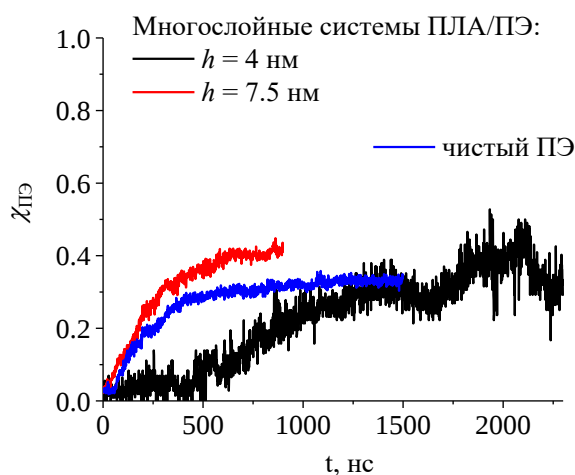


Рисунок 4.1 – Степень кристалличности $\chi_{\text{ПЭ}}$ цепей ПЭ в многослойных пленках ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм в зависимости от времени моделирования. Соответствующая зависимость для чистого ПЭ также представлена на рисунке

В целях сравнения проводился анализ механических характеристик для чистых полимерных систем ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ. Моделирование деформации растяжения и сдвига выполнялось при температуре 290 К с теми же параметрами и относительной скоростью деформации, что и для многослойных систем.

Также в рамках исследования проводился анализ локальных пластических деформаций на атомном уровне в процессе сдвиговых деформаций пленок с целью более детального описания и выявления взаимосвязи с изменением макроскопических механических характеристик. Для этого выполнялся анализ локальной атомной деформации сдвига фон Мизеса η_i^{Mises} , рассчитываемой для каждого атома [122]. Данный параметр может быть использован как при молекулярно-динамическом моделировании деформации сдвига полимерных

систем, так и при моделировании деформации продольного растяжения [108, 123]. Высокие значения η_i^{Mises} говорят о том, что i -ый атом подвергается локальной пластической и сдвиговой деформации [108, 124]. В то же время небольшие значения η_i^{Mises} могут указывать на то, что атом очень слабо смещается относительно своих ближайших соседей в процессе деформации или подвергается локальной эластической деформации [108]. Распределение η_i^{Mises} описывает, насколько неравномерно локальный сдвиг атомов распределен относительно их ближайших соседей в процессе деформации всей системы. Расчет η_i^{Mises} выполняется на основе начальной и текущей конфигурации системы в процессе деформации. В данном случае в качестве начальных конфигураций использовались системы до начала процесса деформации. На первом шаге производится расчет векторов смещения атомов согласно положению атома в данный момент времени и в начальный момент. Впоследствии для каждого атома рассчитывается тензор градиента деформации, который вычисляется при фиксированном диапазоне соседних атомов. После чего определяется тензор деформации Грина-Лагранжа, на основе которого получают значения локальной атомной деформации сдвига η_i^{Mises} . Таким образом, значения локальной атомной деформации сдвига фон Мизеса η_i^{Mises} связаны со смещением каждого атома относительно его ближайших соседей между текущей и начальной конфигурацией. Расчет и визуализация распределений η_i^{Mises} в многослойных системах проводились при моделировании сдвиговой деформации с помощью программного пакета OVITO [125]. При расчете учитывались изменения формы ячейки моделирования в процессе деформации.

4.2. Деформация продольного растяжения многослойных полимерных пленок

В рамках анализа механических характеристик выполнялась оценка модуля Юнга E и предела текучести σ_{Yt} для всех типов многослойных систем в процессе деформации продольного растяжения. В качестве примера на Рисунке 4.2

показаны зависимости напряжения от деформации, полученные для многослойных систем ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ с варьируемой толщиной слоев h .

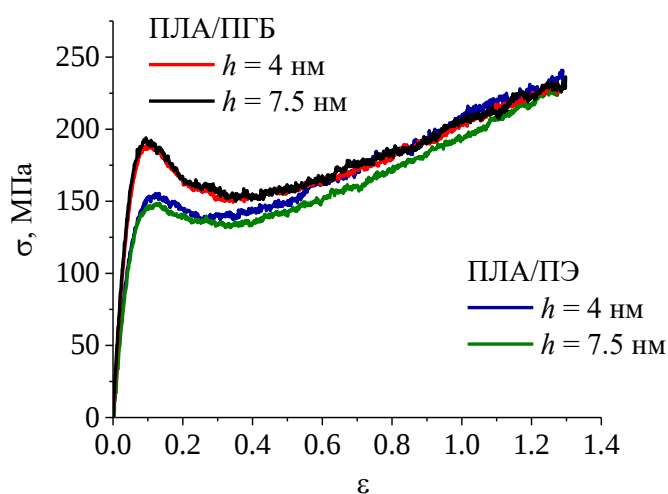


Рисунок 4.2 – Зависимость напряжения от деформации для многослойных систем ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм

На Рисунке 4.3а представлены значения модуля Юнга для всех рассмотренных многослойных систем с толщиной слоев $h = 4$ нм, близкой к радиусу инерции полимеров R_g , и с толщиной слоев $h = 7.5$ нм близкой к $2 \cdot R_g$. Как видно из Рисунка 4.3а, уменьшение толщины слоев от $h = 7.5$ нм до $h = 4$ нм приводит к увеличению модуля Юнга на $\sim 10\%$ как для систем с совместимыми полимерами в слоях ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ, так и для систем на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ. Для однокомпонентных пленок ПЛА/ПЛА при уменьшении толщины слоев модуль упругости практически не меняется. Значения модуля Юнга для ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ приведены в Таблице 4.1. Как можно заключить, модули Юнга для многослойных систем ПЛА/ПЭ, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС близки к средним значениям для соответствующих компонентов систем (чистых полимеров). Данный результат соответствует «правилу смесей» – широко применяемому способу оценки механических характеристик композиционных материалов при деформации растяжения [126].

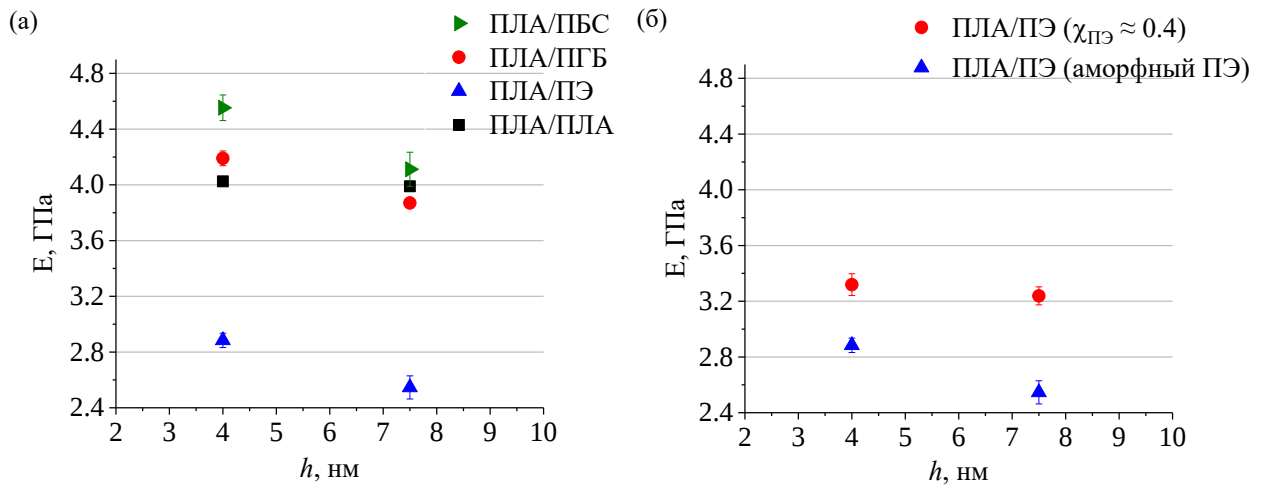


Рисунок 4.3 – (а) Модуль Юнга E для многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПЛА в зависимости от толщины слоев h , (б) Модуль Юнга в зависимости от толщины слоев h для многослойных систем ПЛА/ПЭ с частично кристаллическим полиэтиленом в слоях, характеризующимися степенью кристалличности $\chi_{PE} \approx 0.4$, и для многослойных систем с аморфным полиэтиленом в слоях в качестве сравнения

Таблица 4.1 – Модуль Юнга E и предел текучести σ_{yt} при деформации продольного растяжения для ПЛА, ПБС, ПГБ, аморфного ПЭ и частично кристаллического ПЭ, полученные в молекулярно-динамическом моделировании (усредненные значения)

Полимер	E , ГПа	σ_{yt} , МПа
ПЛА	4.17 ± 0.03	128
ПБС	5.10 ± 0.03	158
ПГБ	4.06 ± 0.04	116
ПЭ (аморфный)	1.85 ± 0.03	70
ПЭ (частично кристаллический, $\chi_{PE} \approx 0.33$)	3.13 ± 0.05	82

Согласно «правилу смесей», $K = V_1K_1 + V_2K_2$, где K – некоторая характеристика композиционного материала, K_1 и K_2 – свойства каждого из составляющих материала, V_1 и V_2 – объемные доли составляющих компонентов материала. Возможность аппроксимации модуля Юнга для многослойных материалов с использованием «правила смесей» была ранее показана в работе Того с соавторами для многослойных материалов полиэфирэфиркетон/полиэфиримид [67]. Huang и соавторы также продемонстрировали на примере многослойных пленок на основе полиамида-6 и полиэтилена низкой плотности, что такие характеристики как модуль Юнга и предел текучести при деформации растяжения могут быть предсказаны с помощью «правила смесей» [127]. Для всех многослойных систем, рассмотренных в данной работе, объемная доля двух полимеров практически одинакова и равна 50 %. Значения модуля Юнга близки к значениям, рассчитанным по “правилу смесей” как в случае совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров в слоях (ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПБС), так и в случае несовместимых полимеров (ПЛА/ПЭ). Модуль Юнга для однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА также близок к значению для ПЛА.

Однако анализ причин, приводящих к увеличению жесткости многослойной пленки при уменьшении толщины слоев (Рисунок 4.3а), является предметом для дополнительного обсуждения. Так, в работе Abdel-Mohti и соавторов было продемонстрировано увеличение модуля Юнга для коэкструзионных пленок полиметилметакрилат/поликарбонат при уменьшении толщины слоев до значений порядка 30 нм, что авторы связывали с упорядочением полимерных цепей в условиях геометрических ограничений [58]. Для рассмотренных в данной работе модельных многослойных систем в недеформированном состоянии не наблюдалось упорядочения полимерных цепей. Кроме того, для аморфных слоев ПЭ, которые при моделировании имеют тенденцию к упорядочению, значение степени кристалличности $\chi_{ПЭ}$ при $T = 290$ К до начала процесса деформации было близко к нулю: $\chi_{ПЭ} = 0.04$ для многослойной системы ПЛА/ПЭ с толщиной слоев

$h = 4$ нм, $\chi_{ПЭ} = 0.11$ для системы с толщиной слоев $h = 7.5$ нм. Таким образом, наблюдаемое увеличение модуля Юнга при уменьшении толщины слоев в модельных системах (Рисунок 4.3а) не связано с упорядочением полимерных цепей.

Из литературы известно, что для однослойных полимерных пленок уменьшение толщины пленки до наноразмерных масштабов приводит к снижению плотности межцепных зацеплений [61, 128]. В таком состоянии для полимерной цепи внутрицепное взаимодействие более предпочтительно, чем взаимодействие с соседними цепями. Это может способствовать снижению жесткости и образованию более хрупких пленок. Однако во многих экспериментальных работах, напротив, было показано, что при уменьшении толщины однослойной пленки до наноразмерных масштабов модуль Юнга или остается постоянным, или повышается [59–61, 129]. Следовательно, нельзя выявить прямую связь между снижением межцепных зацеплений и жесткостью полимерных пленок в условиях существенных геометрических ограничений.

В целях дополнительного анализа было проведено сравнение механических характеристик многослойных систем ПЛА/ПЭ с частично кристаллическими и аморфными слоями ПЭ. ПЛА в слоях в обоих случаях оставался аморфным. На Рисунке 4.3б приведены значения модуля Юнга для пленок ПЛА/ПЭ с частично кристаллическим ПЭ (степень кристалличности $\chi_{ПЭ} \approx 0.4$) в сравнении со значениями для систем, содержащих слои аморфного ПЭ. Как и ожидалось, при частично кристаллическом ПЭ в слоях модуль Юнга E многослойной системы ПЛА/ПЭ увеличивается по сравнению со значением для системы, где ПЭ аморфный. При этом для системы ПЛА/ПЭ с частично кристаллическими слоями ПЭ модуль Юнга близок к среднему значению для полимеров, составляющих пленку (частично кристаллического ПЭ и аморфного ПЛА), согласно данным из Таблицы 4.1. Как можно видеть, для многослойных пленок с частично кристаллическим ПЭ уменьшение толщины слоев от $h = 7.5$ нм до $h = 4$ нм (т.е. до

размеров, близких к радиусу инерции R_g полимеров) не приводит к существенному росту модуля Юнга, в отличие от случая аморфного ПЭ в слоях.

Таким образом, эффект увеличения модуля Юнга при уменьшении толщины слоев значительно проявляется только в случае аморфных полимеров в слоях многослойных систем, Рисунок 4.3а. Одной из возможных причин повышения модуля Юнга может быть увеличение удельной площади поверхности границ между слоями (отношение площади поверхности границ к объему системы) при уменьшении толщины слоев. Однако с уменьшением толщины слоев происходит одинаковое увеличение удельной площади поверхности границ раздела в обоих случаях: для систем ПЛА/ПЭ с аморфным ПЭ в слоях и для систем с частично кристаллическим ПЭ в слоях. При этом в случае частично кристаллического ПЭ в слоях различия в значениях модуля Юнга при изменении толщины слоев практически отсутствуют, Рисунок 4.3б. Таким образом, наблюдаемый в случае аморфных полимеров в слоях эффект не является прямым следствием роста удельной площади поверхности границ раздела.

В работе [59] авторы считали, что увеличение модуля Юнга при уменьшении толщины однослойной пленки на основе полиметилметакрилата до наноразмерных масштабов является следствием энтропийного эффекта. В случае многослойных пленок уменьшение толщины слоев до значений близких к радиусу инерции R_g полимеров, по-видимому, может также способствовать снижению энтропии и ограничению подвижности полимерных цепей в слоях. В частности, анализ среднеквадратичного смещения цепей полимеров в многослойных системах при температуре 470 К (что несколько выше температуры стеклования T_g для ПЛА, а также выше T_g для ПБС, ПГБ и ПЭ) показал, что в случае двухкомпонентных пленок ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ уменьшение толщины слоев от $h = 7.5$ нм до $h = 4$ нм способствует снижению подвижности полимеров, Рисунки 4.4а-в. Эффект ограничения подвижности полимерных цепей при толщине слоев, близкой к R_g , может сказываться также и при деформации многослойных систем при температуре 290 К, когда полимеры находятся в

стеклообразном состоянии. В частности, в процессе деформации может быть особенно важно, если при уменьшении толщины слоев до значений, близких к R_g , существуют дополнительные ограничения на подвижность и изменение конформации полимерных цепей.

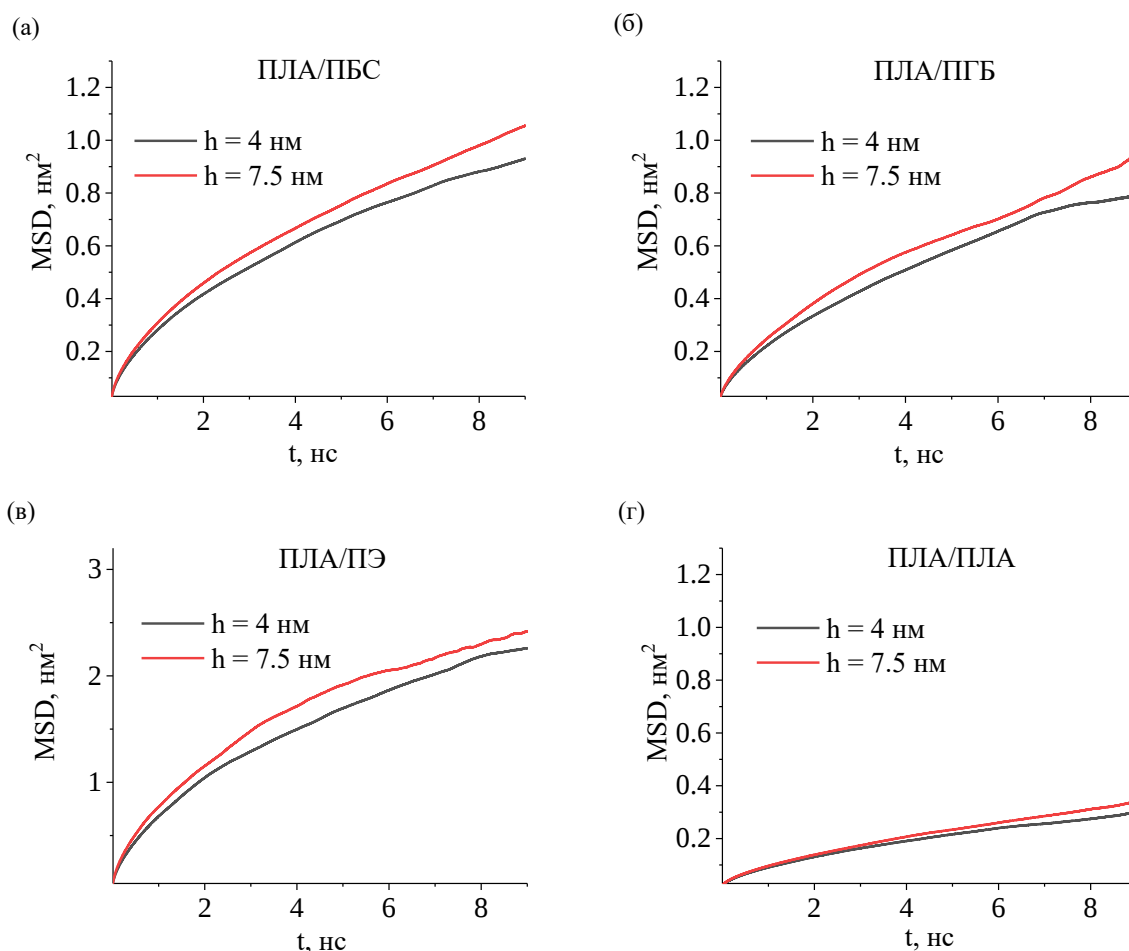


Рисунок 4.4 – Среднеквадратичное смещение атомов полимеров в многослойных системах (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ и (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм при температуре $T = 470$ К

В то же время, для однокомпонентных пленок ПЛА/ПЛА при уменьшении толщины слоев от $h = 7.5$ нм до $h = 4$ нм не наблюдается существенных изменений в подвижности полимеров, Рисунок 4.4г. При этом для однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА, в отличие от двухкомпонентных, уменьшение толщины слоев от $h = 7.5$ нм до $h = 4$ нм не приводит к существенному изменению модуля Юнга, Рисунок 4.3а.

Таким образом, эффект, наблюдаемый для модуля Юнга в двухкомпонентных многослойных системах с аморфными полимерами в слоях (Рисунок 4.3а), может быть связан со снижением энтропии и ограничением подвижности полимеров при уменьшении толщины слоев h до значений, близких к радиусу инерции R_g . Интерес представляет вопрос, какие факторы могут вызывать ограничения, накладываемые на подвижность полимерных цепей и на изменение их конформации в процессе деформации.

В целях дополнительного анализа возможных причин увеличения модуля Юнга при уменьшении толщины слоев h была проведена оценка размеров цепей полимеров в многослойных системах при варьировании толщины слоев h . На Рисунке 4.5 представлены столбчатые диаграммы со значениями среднего расстояния между концами полимерных цепей $H_{end-to-end}$ и радиуса инерции R_g в многослойных системах при температуре $T = 290$ К до начала процесса деформации. В модельных многослойных пленках $H_{end-to-end}$ и R_g для полимеров в слоях были в основном ниже, чем для соответствующих чистых полимеров. Такой эффект является следствием влияния геометрических ограничений на полимерные цепи в многослойных системах при толщине слоев, близкой к R_g ($h = 4$ нм) и $2 \cdot R_g$ ($h = 7.5$ нм).

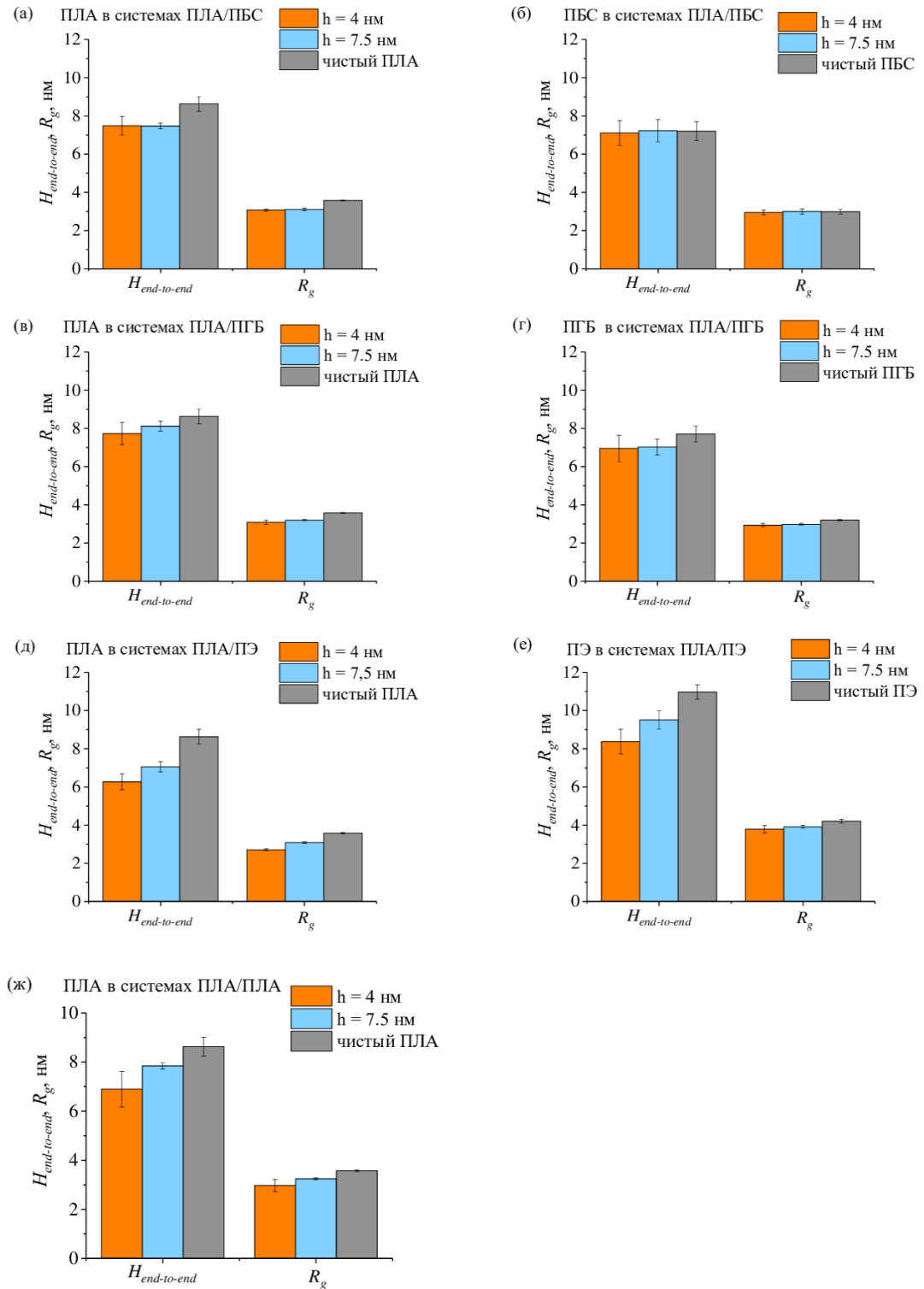


Рисунок 4.5 – Расстояние между концами полимерных цепей ($H_{end-to-end}$) и радиус инерции (R_g) для цепей (а) ПЛА в системах ПЛА/ПБС, (б) ПБС в системах ПЛА/ПБС, (в) ПЛА в системах ПЛА/ПГБ, (г) ПГБ в системах ПЛА/ПГБ, (д) ПЛА в системах ПЛА/ПЭ, (е) ПЭ в системах ПЛА/ПЭ, (ж) ПЛА в системах ПЛА/ПЛА с различной толщиной слоев h , а также для соответствующих чистых полимерных систем

Для многослойных систем на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ уменьшение толщины слоев приводит к уменьшению $H_{end-to-end}$ и R_g , Рисунок 4.5д,е. Как следствие, для таких систем можно отметить существенную тенденцию к компактизации полимерных цепей при уменьшении толщины слоев до значений, близких к радиусу инерции R_g полимеров ($h = 4$ нм). Компактизация и изменение конформации может приводить к ограничению подвижности цепей полимеров и, как следствие, способствовать увеличению жесткости всей пленки. Кроме того, при уменьшении толщины слоев в системах ПЛА/ПЭ удельная площадь поверхности границ раздела между полностью несовместимыми полимерами в пленке увеличивается, и в случае толщины слоев порядка радиуса инерции R_g практически все полимерные цепи в одном слое могут иметь контакты с несовместимым полимером другого слоя, ограничивающего данный слой сверху и снизу. При деформации растяжения площадь контакта двух несовместимых полимеров увеличивается. Как следствие, способность аморфных полимерных цепей к изменению конформации при деформации в случае малой толщины слоев, близкой к R_g , может быть ограничена.

Таким образом, в случае несовместимых аморфных полимеров в пленке ПЛА/ПЭ увеличение модуля Юнга при уменьшении толщины слоев до значений, близких к R_g , является следствием снижения энтропии и ограничения подвижности полимерных цепей. Предположительно, ограничения подвижности полимерных цепей и их способности к изменению конформации при деформации возникают из-за существенного увеличения удельной площади поверхности границ раздела между полностью несовместимыми аморфными полимерами, а также из-за компактизации полимерных цепей.

В случае частично кристаллических слоев ПЭ в системах ПЛА/ПЭ энтропия упорядоченных участков полимерных цепей существенно ниже, чем аморфных. Упорядоченные области ПЭ обладают одинаково малой способностью к растяжению при обоих случаях толщины слоев h ($h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм). Эффект изменения конформации полимерных цепей в случае частично кристаллических

полимеров в слоях значительно снижается. Как следствие, модуль Юнга многослойных систем ПЛА/ПЭ с частично кристаллическими слоями ПЭ практически не меняется при уменьшении толщины слоев h до значений, близких к R_g полимеров ($h = 4$ нм), Рисунок 4.3б. Небольшое увеличение модуля Юнга при толщине слоев $h = 4$ нм, по сравнению со случаем $h = 7.5$ нм, может быть связано с тем, что ПЛА в таких модельных пленках всё еще находится в аморфном состоянии.

Для многослойных систем с совместимыми при выбранных степенях полимеризации полимерами в слоях ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ изменение $H_{end-to-end}$ и R_g при уменьшении толщины слоев от $h = 7.5$ нм до $h = 4$ нм мало, Рисунки 4.5а-г. Таким образом, существенной компактизации цепей полимеров при уменьшении толщины слоев не наблюдается, в особенности, для случая ПБС и ПГБ. При этом для таких систем характерна существенная межслойная диффузия и образование межфазных областей. В случае смесей совместимых полимеров отмечалось, что подвижность макромолекул может быть ограничена в местах гетеро-контактов двух различных полимеров [130]. Как следствие, энтропия в межфазной области, для которой характерно одновременное наличие полимеров двух разных типов, снижена, а способность к изменению конформации полимерных цепей ограничена. Можно предположить, что в случае совместимых полимеров в слоях многослойной пленки основную роль в увеличении модуля Юнга при уменьшении толщины слоев до значений, близких к радиусу инерции R_g полимеров, играет значительное увеличение доли межфазных областей. В случае однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА для цепей нет различия между межфазной областью и слоями, а также между взаимодействием с полимерными цепями своего слоя и цепями соседних слоев. Это объясняет тот результат, что для систем ПЛА/ПЛА модуль Юнга при варьировании толщины слоев от $h = 7.5$ нм до $h = 4$ нм не меняется, Рисунок 4.3а.

Таким образом, уменьшение толщины слоев до значений, близких к R_g полимеров, приводит к увеличению модуля Юнга как в случае совместимых, так

и несовместимых полимеров в слоях, однако механизмы увеличения жесткости в этих двух случаях несколько отличаются, хотя и имеют общую энтропийную природу.

Величина предела текучести при деформации растяжения σ_{Yt} для всех рассматриваемых типов многослойных систем близка к среднему значению, рассчитанному для соответствующих компонентов многослойной пленки, что согласуется с «правилом смесей», см. Таблицу 4.2. Значения предела текучести σ_{Yt} для ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ приведены в Таблице 4.1. Уменьшение толщины слоев h от значений, близких к $2 \cdot R_g$ ($h = 7.5$ нм), до R_g ($h = 4$ нм) приводит к некоторому увеличению предела текучести при деформации растяжения для многослойных систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПЭ на ~ 8 – 9 МПа. Для ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА различия в значениях σ_{Yt} при варьировании толщины слоев незначительные. Такой эффект может быть следствием ограничения подвижности полимерных цепей и их способности к изменению конформации при уменьшении толщины слоев до значений, близких к радиусу инерции полимеров R_g , в двухкомпонентных многослойных системах. Вероятно, для систем ПЛА/ПГБ значения пределов текучести чистых ПЛА и ПГБ слишком близки друг к другу, поэтому для таких пленок эффект не наблюдается.

Таблица 4.2 – Средние значения предела текучести σ_{Yt} при деформации продольного растяжения для многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПЛА с различной толщиной слоев h полученные в молекулярно-динамическом моделировании

Толщина слоев	σ_{Yt} , МПа ПЛА/ПБС	σ_{Yt} , МПа ПЛА/ПГБ	σ_{Yt} , МПа ПЛА/ПЭ	σ_{Yt} , МПа ПЛА/ПЛА
$h = 4$ нм	150	120	108	125
$h = 7.5$ нм	142	119	99	122

4.3. Деформация сдвига многослойных полимерных пленок

Для всех рассматриваемых модельных многослойных систем выполнен анализ модуля сдвига G и предела текучести при деформации сдвига σ_{YS} . Было обнаружено, что для пленок ПЛА/ПЭ модуль сдвига G был значительно ниже, чем для пленок ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА, Рисунок 4.6а. Значения G , рассчитанные для полимеров ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ, приведены в Таблице 4.3.

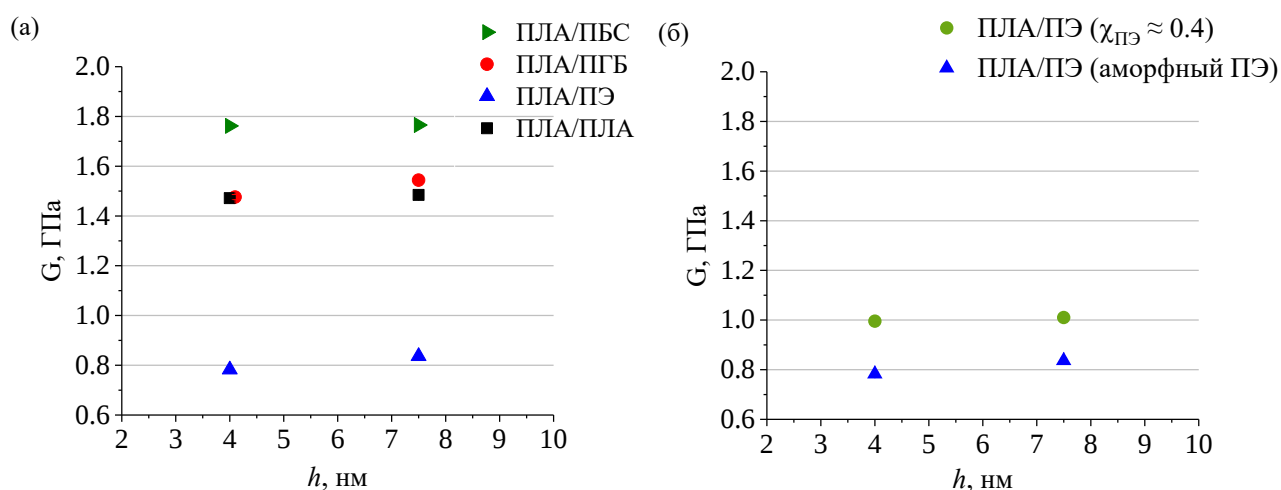


Рисунок 4.6 – (а) Модуль сдвига G многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПЛА в зависимости от толщины слоев h и (б) модуль сдвига многослойных систем ПЛА/ПЭ с частично кристаллическими слоями полиэтилена (значение степени кристалличности $\chi_{PE} \approx 0.4$) и с аморфными слоями ПЭ для сравнения в зависимости от толщины слоев

Как можно видеть, значения модуля сдвига для многослойных систем не соответствуют вышеупомянутому “правилу смесей”. Модуль сдвига для систем ПЛА/ПЭ близок к значению, полученному для ПЭ. Таким образом, значение модуля сдвига для многослойных систем ПЛА/ПЭ на основе несовместимых полимеров близко к значению для наиболее податливого полимера (с меньшим модулем сдвига). В свою очередь, модуль сдвига многослойных систем ПЛА/ПБС, содержащих совместимые при выбранных степенях полимеризации полимеры в слоях, близок к среднему значению для ПБС и ПЛА. Значения модуля сдвига для ПЛА и ПГБ близки между собой, Таблица 4.3. Как следствие, модуль

сдвига для систем ПЛА/ПГБ на основе совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров также близок к значениям для ПЛА и ПГБ.

Таблица 4.3 – Модуль сдвига G и предел текучести σ_{Ys} при деформации сдвига для ПЛА, ПБС, ПГБ, аморфного ПЭ и частично кристаллического ПЭ, полученные в молекулярно-динамическом моделировании (средние значения)

	G , ГПа	σ_{Ys} , МПа
ПЛА	1.57 ± 0.02	106
ПБС	2.00 ± 0.02	122
ПГБ	1.60 ± 0.02	97
ПЭ (аморфный)	0.64 ± 0.02	26
ПЭ (частично кристаллический, $\chi_{ПЭ} \approx 0.33$)	1.16 ± 0.02	50

Как можно заключить из Рисунка 4.6а, уменьшение толщины слоев не приводит к существенному изменению модуля сдвига для многослойных систем. Как и ожидалось, для систем ПЛА/ПЭ с частично кристаллическим ПЭ в слоях (степень кристалличности $\chi_{ПЭ} \approx 0.4$) характерен более высокий модуль сдвига по сравнению со значениями для пленок с аморфным ПЭ, Рисунок 4.6б. При этом модуль сдвига G для систем ПЛА/ПЭ с частично кристаллическим ПЭ в слоях близок к значениям, рассчитанным для частично кристаллического ПЭ, см. Таблицу 4.3. Таким образом, значение модуля сдвига для модельных многослойных пленок ПЛА/ПЭ близко к значению для ПЭ как в случае частично кристаллического ПЭ, так и аморфного ПЭ в слоях.

Предел текучести при сдвиге σ_{Ys} для систем на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ с аморфным ПЭ в слоях близок к σ_{Ys} для аморфного ПЭ, см. Таблицу 4.3 и Таблицу 4.4. При этом уменьшение толщины слоев от $h = 7.5$ нм до $h = 4$ нм не влияло на значение предела текучести при сдвиге. Аналогично, в случае систем ПЛА/ПЭ с частично кристаллическим ПЭ в слоях ($\chi_{ПЭ} \approx 0.4$),

расчетные значения близки к σ_{YS} для частично кристаллического ПЭ, как следует из Таблицы 4.3 и Таблицы 4.4. В то же время, для систем на основе совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров ПЛА/ПБС предел текучести при сдвиге близок к значению для ПБС. Уменьшение толщины слоев до значений, близких к радиусу инерции полимеров $h = 4$ нм, также приводило к некоторому увеличению предела текучести при сдвиге для пленок ПЛА/ПБС, см. Таблицу 4.4. Для многослойных систем ПЛА/ПГБ рассчитанное значение предела текучести при деформации сдвига σ_{YS} составляло около 99 МПа при толщине слоев $h = 7.5$ нм и 102 МПа при $h = 4$ нм. Практически такое же значение получено для однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА, а также для полимеров ПЛА и ПГБ, см. Таблицу 4.3 и Таблицу 4.4. Значения предела текучести при сдвиге для компонентов пленки ПЛА/ПГБ близки друг к другу, как следствие, эффект влияния совместимости полимеров в слоях для таких систем трудно выявляем.

Таблица 4.4 – Средние значения предела текучести σ_{YS} при деформации сдвига для многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ (с аморфным и частично кристаллическим ПЭ в слоях, $\chi_{ПЭ}$ – степень кристалличности) и ПЛА/ПЛА с различной толщиной слоев h , полученные в молекулярно-динамическом моделировании

Толщина слоев	σ_{YS} , МПа ПЛА/ПБС	σ_{YS} , МПа ПЛА/ПГБ	σ_{YS} , МПа ПЛА/ПЭ ($\chi_{ПЭ} \approx 0$)	σ_{YS} , МПа ПЛА/ПЭ ($\chi_{ПЭ} \approx 0.4$)	σ_{YS} , МПа ПЛА/ПЛА
$h = 4$ нм	126	102	33	48	103
$h = 7.5$ нм	120	99	33	49	103

Таким образом, предел текучести при сдвиге σ_{YS} для многослойных систем на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ близок к значению для наиболее податливого компонента пленки (т.е. с наименьшим значением σ_{YS}), а именно к σ_{YS} для ПЭ. Это относится как к случаю систем ПЛА/ПЭ с аморфными слоями

ПЭ, так и с частично кристаллическими. В то же время, в случае модельных пленок ПЛА/ПБС, состоящих из совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров, предел текучести при деформации сдвига близок к значению для наименее податливого компонента (т.е. с наибольшим значением σ_{YS}), а именно к пределу текучести для ПБС. Также стоит отметить, что зависимости напряжения от деформации для пленок ПЛА/ПЭ при обоих случаях толщины слоев h близки к зависимости для чистого ПЭ, Рисунок 4.7а. В то же время, в случае пленок ПЛА/ПБС зависимости напряжения от деформации более близки к соответствующей зависимости для чистого ПБС, Рисунок 4.7б.

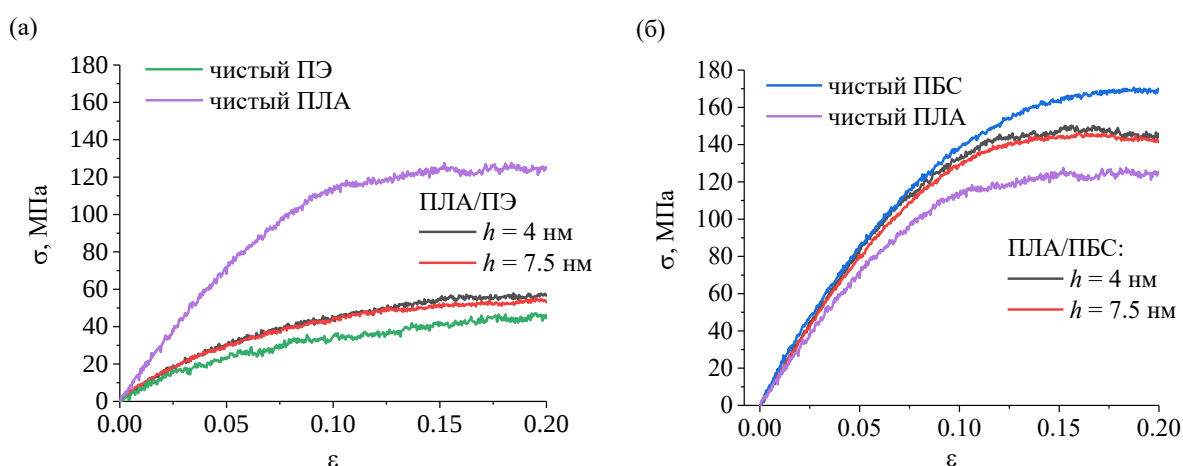


Рисунок 4.7 – (а) Зависимость напряжения от деформации для многослойных систем ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм при деформации сдвига, а также для чистых ПЛА и ПЭ в целях сравнения. (б) Зависимость напряжения от деформации для многослойных систем ПЛА/ПБС с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм при деформации сдвига, а также для чистых ПЛА и ПБС

В целях дополнительной количественной оценки локальных пластических деформаций на атомном уровне проводился анализ распределения локальной атомной деформации сдвига фон Мизеса η_i^{Mises} для всех многослойных систем с толщиной слоев $h = 7.5$ нм в процессе деформации сдвига, Рисунок 4.8. Для систем с толщиной слоев $h = 4$ нм характер полученных распределений аналогичен. В случае многослойных пленок ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА

области, для которых характерны высокие значения η_i^{Mises} , распределяются по всему объему пленки без определенной локализации, Рисунки 4.8а,б,г. В то же время, для пленки ПЛА/ПЭ характерна сильная неоднородность в распределении областей с высокими значениями локальной деформации атомного сдвига η_i^{Mises} по слоям, Рисунок 4.8в. В случае системы ПЛА/ПЭ, области с высокими значениями η_i^{Mises} первоначально возникали в слоях полиэтилена, в основном, вблизи верхней границы со слоем ПЛА. Это может быть связано с тем, что предел текучести полиэтилена при сдвиговой деформации значительно ниже, чем у ПЛА, как следует из Таблицы 4.3. При дальнейшей деформации сдвига каждая область с высокими значениями η_i^{Mises} разделяется и смещается, что приводит к чередованию параллельных областей с высокими и низкими значениями η_i^{Mises} в системе ПЛА/ПЭ. Таким образом, области с высокими значениями η_i^{Mises} в системах ПЛА/ПЭ возникают в слоях ПЭ и быстро распространяются по всей пленке, после чего следует релаксация образца.

Полученное распределение локальной атомной деформации сдвига иллюстрирует тот результат, что предел текучести для многослойной пленки ПЛА/ПЭ при деформации сдвига близок к значению для ПЭ. Можно предположить, что ввиду несовместимости полимеров в слоях пленки ПЛА/ПЭ и малых по размеру межфазных областей, слои ПЛА и ПЭ проявляют свои свойства при деформации сдвига достаточно автономно. В результате, предел текучести σ_{YS} для пленок ПЛА/ПЭ (Таблица 4.4) близок к значению для полимера с наименьшим σ_{YS} , т.е. к σ_{YS} для ПЭ (Таблица 4.3). В свою очередь, для систем с совместимыми полимерами в слоях ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА, ввиду существенной межслойной диффузии, образуются достаточно большие межфазные области. Как следствие, система при сдвиге деформируется как единый массив, при этом слои полимеров взаимно влияют друг на друга. Как следствие, для систем ПЛА/ПБС мы наблюдаем ранее описанный результат, когда предел текучести σ_{YS} пленок близок к значению для полимера с наибольшим σ_{YS} , т.е. к σ_{YS} для ПБС.

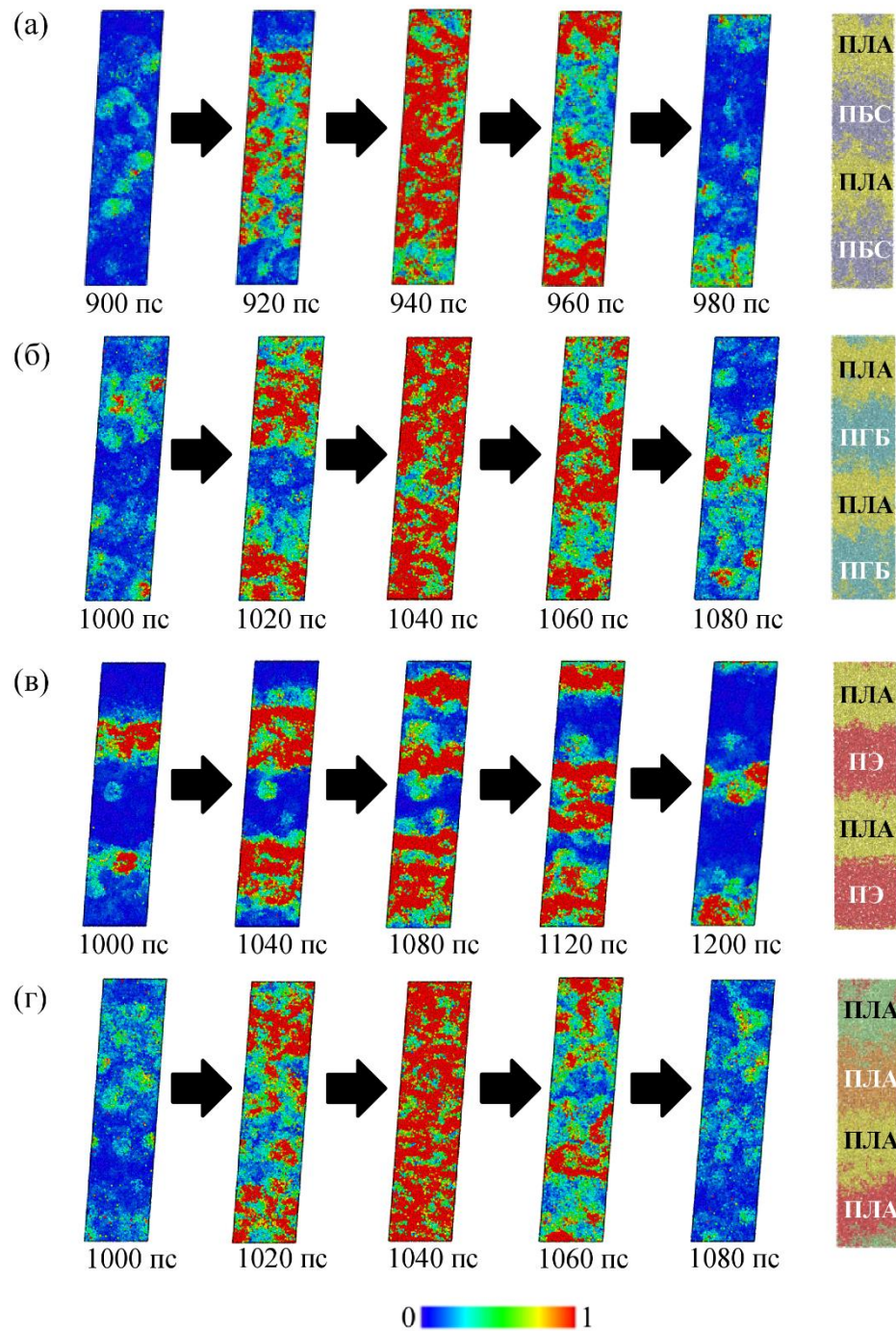


Рисунок 4.8 – Мгновенные конфигурации многослойных систем (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ и (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 7.5$ нм в различные моменты времени моделирования (в пикосекундах) в процессе деформации сдвига. Соответствующие многослойные системы представлены справа. Цвета атомов соответствуют значению локальной атомной деформации сдвига η_i^{Mises} относительно недеформированной системы

Для всех четырех типов пленок исчезновение на последнем изображении справа областей с высокими значениями η_i^{Mises} (которым соответствует красный цвет) свидетельствует об исчезновении неоднородностей в распределении локальной атомной деформации сдвига и релаксации образца (после подстройки системы и нахождения состояния с новым энергетическим минимумом). Соответствующие распределения локальной атомной деформации сдвига η_i^{Mises} в различные моменты времени в процессе деформации сдвига в виде численных зависимостей показаны на Рисунке А.1 в Приложении А.

Выше представлены распределения локальной атомной деформации сдвига для систем с аморфными полимерами. В случае систем ПЛА/ПЭ с частично кристаллическим ПЭ в слоях, распределение в процессе моделирования деформации сдвига практически такое же, как при аморфном ПЭ. Однако для частично кристаллического ПЭ в слоях области с высокими значениями η_i^{Mises} изначально возникают в аморфной фазе ПЭ, минуя кристаллическую фазу, затем распространяются по кристаллической фазе ПЭ (высокоупорядоченные области выделены на рисунке красными овалами), и после по всему объему пленки, Рисунок 4.9. Таким образом, аморфная фаза ПЭ передает нагрузку на кристаллическую фазу в процессе текучести. Такой результат согласуется с выводом, описанным в работе Galeski и соавторов [65]. Распространение областей с высокими значениями η_i^{Mises} по кристаллической фазе ПЭ при деформации сдвига предположительно связано с процессом перекристаллизации.

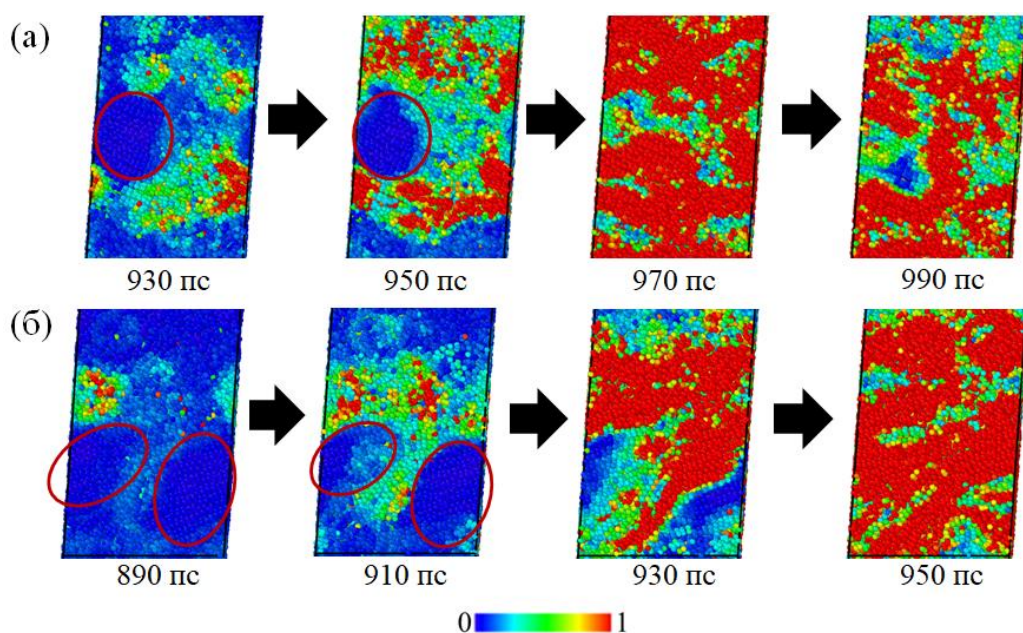


Рисунок 4.9 – Увеличенное изображение мгновенных конфигураций многослойной системы ПЛА/ПЭ с частично кристаллическими слоями ПЭ и с толщиной слоев $h = 7.5$ нм в различные моменты времени (в пикосекундах) в процессе деформации сдвига для (а) верхнего и (б) нижнего слоя ПЭ, соответственно. Высокоупорядоченные области частично кристаллического ПЭ выделены красными овалами. Цвета атомов соответствуют значению локальной атомной деформации сдвига η_i^{Mises} относительно недеформированной системы

Таким образом, было выявлено различие в распространении локальной атомной деформации сдвига фон Мизеса для многослойной пленки на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ, по сравнению с пленками ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА, где полимеры в слоях совместимы. Аналогичный анализ был также проведен для многослойных пленок при деформации продольного растяжения, однако в этом случае для систем не было обнаружено характерных особенностей и существенных различий.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА O_2 , CO_2 И H_2O В МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Данная глава посвящена исследованию процессов массопереноса O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных полимерных пленках различного состава. Особое внимание уделяется выявлению и анализу факторов и особенностей структуры многослойных пленок, которые могут влиять на этот процесс. Выбор молекул кислорода, углекислого газа и воды обусловлен высокой значимостью их транспорта с точки зрения создания и применения упаковочных материалов.

5.1. Методика моделирования многослойных полимерных пленок с молекулами O_2 , CO_2 и H_2O

В рамках работы выполнялась оценка наиболее важных характеристик с точки зрения транспорта низкомолекулярных соединений в многослойных полимерных пленках, а именно, растворимости и коэффициента диффузии. Моделирование систем с молекулами O_2 , CO_2 и H_2O проводилось только для двухкомпонентных пленок (ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ), так как они наиболее интересны с точки зрения массопереноса, барьерных свойств и распределения диффундирующих молекул по различным слоям. Для однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА не предполагается существенных различий при диффузии газов в сравнении с ПЛА. Для создания начальных конфигураций исследуемых материалов случайным образом выполнялась вставка молекул O_2 , CO_2 или H_2O в многослойные системы ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ при температуре 370 К с помощью программы `gmx insert-molecules` пакета Gromacs [75]. Как было описано в Главе 2, при толщине слоев $h = 7.5$ нм объем многослойных систем в 4 раза больше, чем при $h = 4$ нм. В связи с этим, в случае систем с толщиной слоев $h = 4$ нм количество добавляемых молекул (O_2 , CO_2 или H_2O) равнялось 50, тогда как в системы с толщиной слоев $h = 7.5$ нм добавлялось 200 молекул. Как следствие, концентрация была одинаковой для модельных пленок с различной толщиной слоев.

В работе использовалась модель воды TIP4P. Параметры потенциала Леннарда-Джонса σ и ϵ для молекул газов O_2 и CO_2 были взяты из литературных источников [131, 132]. Также для CO_2 использовались значения парциальных зарядов из работы Zhang с соавторами [131]. После вставки молекул O_2 , CO_2 или H_2O потенциальная энергия систем минимизировалась с использованием алгоритма наискорейшего спуска. На следующем шаге выполнялось основное моделирование многослойных систем с молекулами O_2 , CO_2 или H_2O в NPT ансамбле в течение 200 нс при температуре $T = 370$ К. В целях сравнения и дополнительного анализа в работе также выполнялось моделирование для ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ с теми же параметрами и при той же концентрации молекул O_2 , CO_2 или H_2O , как в случае многослойных систем.

Рассмотрим подробнее основные методы расчета, которые применялись для анализа растворимости и коэффициента диффузии в компьютерном моделировании. Для оценки растворимости O_2 , CO_2 или H_2O в полимерах использовался метод пробной вставки частиц Уидома, реализованный в программном пакете Gromacs [133]. Данный подход включал в себя вычисление значения изменения потенциальной энергии системы ΔU при вставке одной пробной частицы в полимерную систему и последующий расчет избыточного химического потенциала μ_{ex} по следующей формуле:

$$\mu_{ex} = -kT \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta U}{kT} \right) \right\rangle \quad (12)$$

где T – температура, k – константа Больцмана, $\langle \dots \rangle$ указывает на усреднение по полному количеству пробных вставок.

Значение μ_{ex} использовалось для оценки растворимости S :

$$S = V_{mol} \frac{1}{RT} \exp \left(-\frac{\mu_{ex}}{RT} \right) \quad (13)$$

где V_{mol} – молярный объем газа при нормальных условиях ($T = 273.15$ К и $P = 1$ бар), R – универсальная газовая постоянная. При расчете растворимости количество пробных вставок на каждом шаге моделирования (1 фс) было равно

10⁵. Ранее такой подход успешно применялся для анализа растворимости различных полимерных систем в моделировании [134, 135].

Коэффициент диффузии D низкомолекулярных соединений рассчитывался на основе уравнения Эйнштейна:

$$\Delta r_{com}^2(\Delta t) = 6D\Delta t \quad (14)$$

где Δr_{com}^2 – среднеквадратичное смещение (mean squared displacement, MSD) центра масс молекул. Оценка коэффициента диффузии с помощью данного уравнения может быть выполнена только при достижении нормального режима диффузии, для которого характерна линейная зависимость Δr_{com}^2 от времени $\Delta r_{com}^2(\Delta t) \sim \Delta t$. Значение коэффициента диффузии D рассчитывалось по области плато на зависимости $\Delta r_{com}^2/6\Delta t$. При анализе коэффициентов диффузии вдоль осей (x , y или z) по-отдельности значения вычислялись по области плато на графике $\Delta r_{com}^2/2\Delta t$, где Δr_{com}^2 – это среднеквадратичное смещение центра масс молекул O_2 , CO_2 и H_2O , рассчитанное вдоль выбранной оси.

В работе моделирование многослойных систем с молекулами низкомолекулярных соединений выполнялось при достаточно высокой температуре 370 К в целях ускорения подвижности диффундирующих молекул O_2 , CO_2 и H_2O и быстрого выхода на нормальный режим диффузии. При более низких температурах для достижения нормального режима диффузии необходимо значительно увеличивать время моделирования, что сделало бы расчеты существенно более ресурсоемкими. Кроме того, температура стеклования полимеров в моделировании выше, чем в эксперименте, как отмечалось ранее в Главе 3. При температуре 370 К физическое состояние полимеров в моделировании соответствует физическому состоянию рассматриваемых полимеров (ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ) в эксперименте при комнатной температуре. Так, ПЛА в моделировании находится в стеклообразном состоянии при $T = 370$ К, ПГБ близок к стеклообразному состоянию, тогда как для ПЭ и ПБС данная температура выше температуры стеклования. Аналогичная картина характерна

для данных полимеров в эксперименте при комнатной температуре [20, 21, 72, 114].

5.2. Валидация моделей. Оценка значений растворимости

В целях валидации рассмотренных моделей на первом этапе проводился расчет растворимости S молекул O_2 , CO_2 и H_2O в полимерах, из которых состоят многослойные системы (т.е. ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ) при температуре $T = 290$ К. Данная температура была выбрана в целях сравнения значений, полученных в моделировании (Рисунок 5.1а), с экспериментальными значениями. На Рисунке 5.1б приведены экспериментальные значения коэффициентов растворимости O_2 , CO_2 и H_2O в ПЛА [21, 136–141], ПГБ [136, 142, 143], ПБС [21] и ПЭ [144–146]. Важно отметить, что растворимость в данных экспериментальных работах была получена для полимеров при несколько различающихся условиях, а также при варьируемой степени кристалличности. Значения из различных работ приведены на одном рисунке в целях наглядного сравнения порядка величин с соответствующими значениями в моделировании. На Рисунке 5.1 значения растворимости приведены в зависимости от критической температуры для соответствующих газов T_c , то есть температуры выше которой данный газ не переходит в жидкое состояние ни при каком давлении.

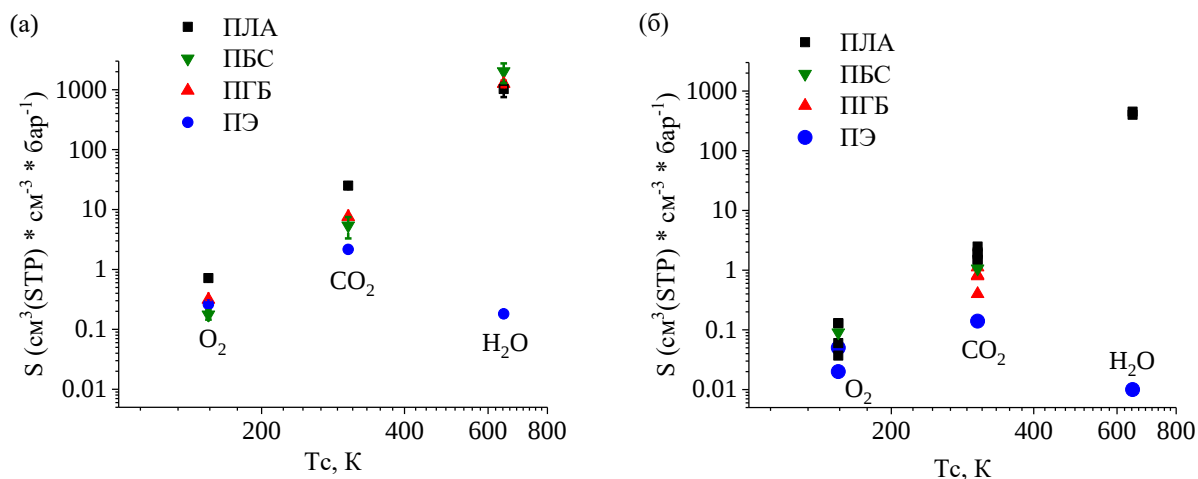


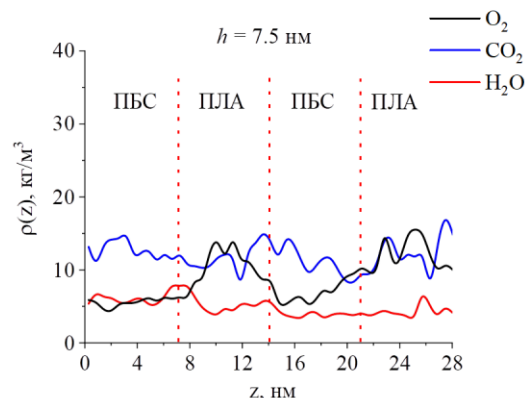
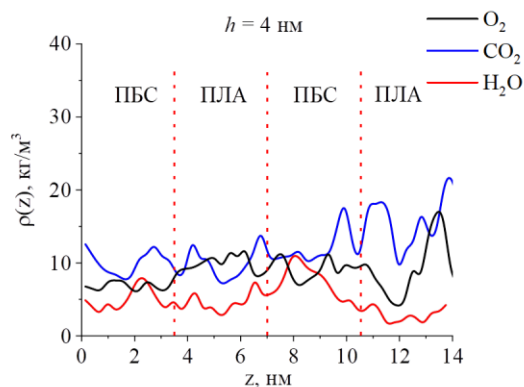
Рисунок 5.1 – (а) Рассчитанные в моделировании значения растворимости S в зависимости от критической температуры T_c для O_2 , CO_2 и H_2O в четырех различных полимерах ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ. (б) Экспериментальные значения растворимости S в зависимости от критической температуры T_c для O_2 , CO_2 и H_2O в ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ [21, 136, 145, 146, 137–144]. Данные представлены в логарифмических координатах

Как можно заключить из Рисунка 5.1, наблюдается качественное согласие значений растворимости, полученных в моделировании, с экспериментальными данными. Например, $S_{\text{ПЛА}}(CO_2) > S_{\text{ПБС}}(CO_2) \approx S_{\text{ПГБ}}(CO_2) > S_{\text{ПЭ}}(CO_2)$ как в моделировании, так и в эксперименте. Порядок величин при расчете соотношений растворимостей (например, $S_{\text{ПЛА}}(CO_2)/S_{\text{ПЛА}}(O_2)$ или $S_{\text{ПЛА}}(CO_2)/S_{\text{ПЭ}}(CO_2)$) также согласуется с экспериментом. Увеличение значений S в моделировании по сравнению с экспериментальными данными может быть связано с разницей в методах определения растворимости. Кроме того, такому эффекту может способствовать скорость охлаждения, которая значительно выше в моделировании [135]. Таким образом, можно заключить, что используемые в данной работе модели полимеров корректны для оценки процессов массопереноса и анализа распределения молекул O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных системах.

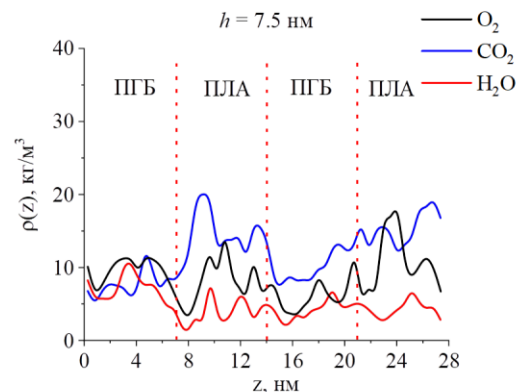
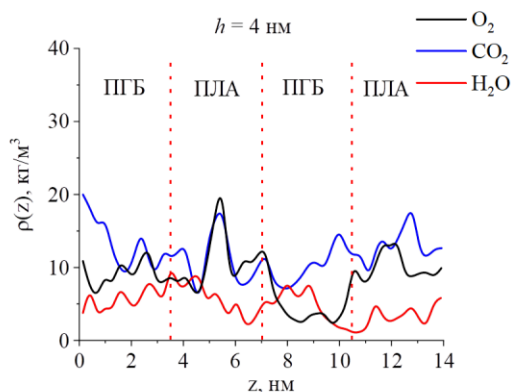
5.3. Анализ распределения молекул O₂, CO₂ и H₂O в многослойных полимерных пленках

Рассматриваемые модельные многослойные пленки ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ являются двухкомпонентными и гетерогенными, что может влиять на массоперенос и распределение низкомолекулярных соединений в системах. Молекулы O₂, CO₂ или H₂O изначально добавлялись в многослойные системы случайным образом и были равномерно распределены по слоям. В процессе моделирования распределение молекул газа по слоям в пленках становилось неравномерным. В данной работе был проведен анализ профилей плотности молекул O₂, CO₂ и H₂O в многослойных пленках, рассчитанных на основании траекторий движения молекул газов, полученных после достижения нормального режима диффузии, см. Рисунок 5.2. Нормальный режим диффузии молекул O₂, CO₂ и H₂O (при котором среднеквадратичное смещение центров масс $\Delta r_{com}^2(\Delta t) \sim \Delta t$) достигался примерно через 30 нс моделирования при температуре 370 К. Как можно заключить из Рисунка 5.2, для всех типов многослойных систем распределение диффундирующих молекул в целом коррелирует с разницей в значениях растворимости (Рисунок 5.1) для соответствующих полимеров в чередующихся слоях. В частности, для пленки ПЛА/ПЭ наблюдается значительное неравномерное распределение молекул CO₂ и H₂O по слоям, что согласуется с разницей в значениях растворимости данных молекул в ПЛА и ПЭ. Для систем на основе совместимых полимеров (ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ) уменьшение толщины слоев от $h = 7.5$ нм до $h = 4$ нм приводит к увеличению доли межфазных областей. Как следствие, корреляция между распределением молекул O₂, CO₂ и H₂O по слоям в пленке и соответствующими значениями растворимости становится менее четкой. В системах на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ молекулы распределены по слоям в соответствии с разницей в значениях растворимости более четко, поскольку межфазная область в таком случае мала.

(а) ПЛА/ПБС



(б) ПЛА/ПГБ



(в) ПЛА/ПЭ

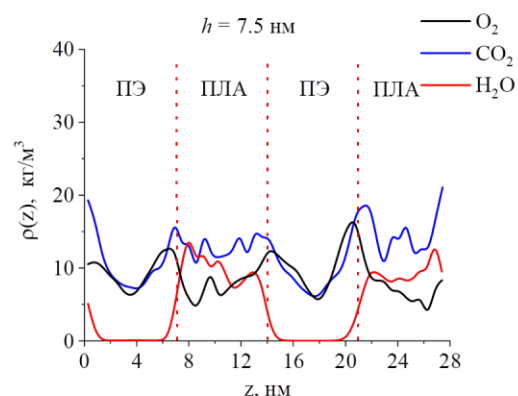
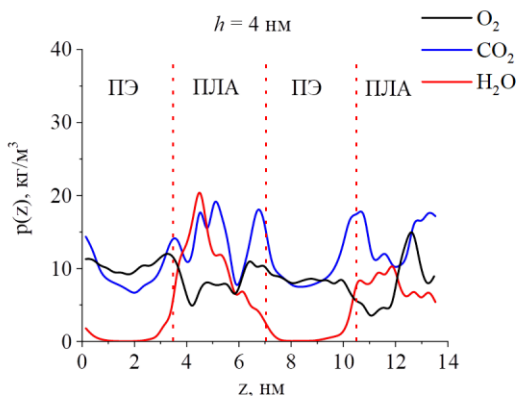


Рисунок 5.2 – Профили плотности молекул O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных системах (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ и (в) ПЛА/ПЭ с варьируемой толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм. Вертикальные красные линии соответствуют приблизительно положению границ между слоями

Как упоминалось ранее в разделе 5.1, моделирование многослойных систем с молекулами газа проводилось в течение 200 нс при температуре $T = 370$ К. В случае систем ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм, степень кристалличности

слоев ПЭ в течение 200 нс оставалась близка к нулю ($\chi_{ПЭ} \approx 0$). Дополнительное длительное моделирование системы ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм при температуре 370 К в течение 2300 нс без молекул газа позволило получить модельные пленки с частично кристаллическим ПЭ в слоях ($\chi_{ПЭ} \approx 0.4$). Для таких систем также было проведено моделирование транспорта газов в пленках с целью определить влияние кристалличности полимера в одном из типов чередующихся слоев на процесс массопереноса в многослойных пленках. Для этого в систему ПЛА/ПЭ с частично кристаллическим ПЭ добавлялись молекулы O_2 или CO_2 , после чего проводилось моделирование в течение 200 нс аналогично тому, как это было описано ранее для других многослойных систем. Такой подход позволил провести сравнение распределений молекул газа в системах ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм в случае аморфных полимеров в слоях (степень кристалличности $\chi_{ПЭ} \approx 0$) и при частично кристаллическом ПЭ в слоях ($\chi_{ПЭ} \approx 0.4$), см. Рисунок 5.3. Пунктиром показаны профили плотности ПЭ в соответствующих системах ПЛА/ПЭ с разной степенью кристалличности ПЭ: $\chi_{ПЭ} \approx 0.4$ и $\chi_{ПЭ} \approx 0$. Как и ожидалось, в случае частично кристаллических слоев ПЭ плотность молекул газа в упорядоченных областях снижается. В то же время, увеличивается концентрация молекул газа на границе между слоями. В случае толщины слоев $h = 7.5$ нм результаты были аналогичными. Таким образом, повышение степени кристалличности одного из полимеров чередующихся слоев может приводить к существенному повышению барьерных свойств пленки. При этом для рассмотренной системы повышается концентрация газа на границе частично кристаллического и аморфного слоев.

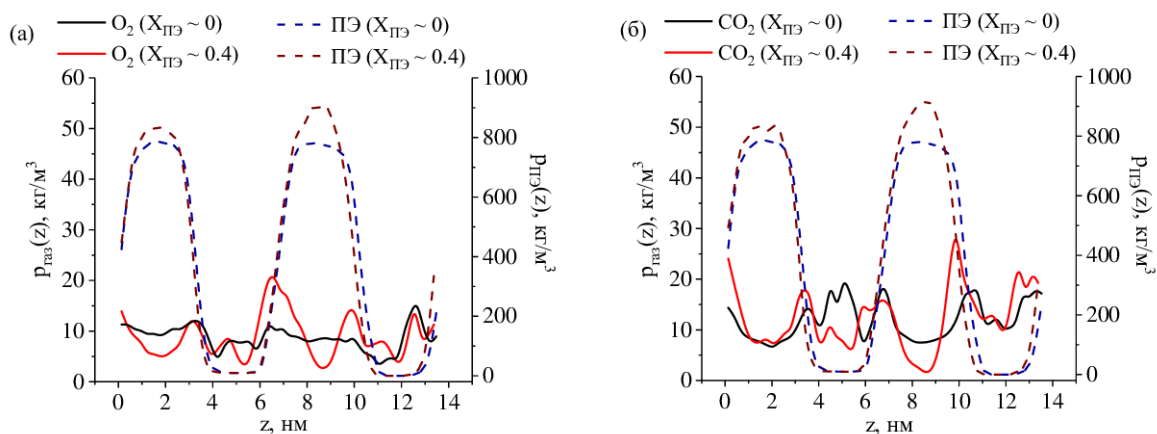


Рисунок 5.3 – Профили плотности молекул (а) O_2 и (б) CO_2 в многослойных системах ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм с аморфным ПЭ в слоях (степень кристалличности $\chi_{ПЭ} \approx 0$) и с частично кристаллическим (степень кристалличности $\chi_{ПЭ} \approx 0.4$). Пунктиром показаны профили плотности ПЭ в соответствующих системах

5.4. Особенности диффузии молекул O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных полимерных пленках

В целях детального изучения процессов массопереноса в многослойных пленках был проведен анализ диффузии молекул в рассматриваемых системах. На первом этапе проводился расчет коэффициентов диффузии D молекул O_2 , CO_2 и H_2O в пленках ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ при температуре моделирования $T = 370$ К, см. Таблицу 5.1. Как можно видеть, при варьировании толщины слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм не наблюдается существенных различий в значениях коэффициентов диффузии. В данном случае во всех рассматриваемых модельных системах полимеры ПЛА, ПБС и ПГБ являются аморфными, тогда как кристалличность ПЭ низкая. В целях сравнения в работе также выполнялся расчет коэффициентов диффузии молекул O_2 , CO_2 и H_2O в полимерах ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ при температуре $T = 370$ К. Соответствующие значения представлены в Таблице 5.2. Как можно видеть, коэффициенты диффузии O_2 и CO_2 в ПЭ на порядок выше, чем в ПЛА, ПБС и ПГБ. Также важно отметить, что значения D в моделировании были получены при температуре 370 К, что значительно выше

температуры, обычно используемой в экспериментальных исследованиях при определении коэффициентов диффузии. В частности, экспериментальное значение коэффициента диффузии $D(\text{O}_2)$ в ПЛА при комнатной температуре составляет $1.4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ [147]. Экстраполяция значений $D(\text{O}_2)$ в ПЛА, полученных в моделировании при высоких температурах, с использованием закона Аррениуса позволила получить величину при комнатной температуре, примерно равную $1.0 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, что согласуется с экспериментальным значением.

Таблица 5.1 – Коэффициенты диффузии D для O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных системах ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ при температуре моделирования $T = 370 \text{ К}$. Толщина слоев h в системах варьировалась: $h = 4 \text{ нм}$ и $h = 7.5 \text{ нм}$

		$D(\text{O}_2),$ $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$	$D(\text{CO}_2),$ $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$	$D(\text{H}_2\text{O}),$ $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$
ПЛА/ПБС	$h = 4 \text{ нм}$	5 ± 0.1	3 ± 0.1	4 ± 0.1
	$h = 7.5 \text{ нм}$	5 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1
ПЛА/ПГБ	$h = 4 \text{ нм}$	6 ± 0.1	4 ± 0.1	3 ± 0.1
	$h = 7.5 \text{ нм}$	6 ± 0.1	3 ± 0.1	5 ± 0.1
ПЛА/ПЭ	$h = 4 \text{ нм}$	41 ± 1	32 ± 1	6 ± 0.1
	$h = 7.5 \text{ нм}$	39 ± 1	31 ± 1	5 ± 0.1

Таблица 5.2 – Коэффициенты диффузии D для O_2 , CO_2 и H_2O в полимерах ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ при температуре моделирования $T = 370 \text{ К}$

	$D(\text{O}_2),$ $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$	$D(\text{CO}_2),$ $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$	$D(\text{H}_2\text{O}),$ $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$
ПЛА	6 ± 0.3	2 ± 0.1	4 ± 0.1
ПБС	9 ± 0.2	6 ± 0.2	5 ± 0.1
ПГБ	7 ± 0.2	5 ± 0.1	4 ± 0.1
ПЭ	94 ± 1	83 ± 1	15 ± 0.5

В целях более детального анализа массопереноса молекул газа в многослойных пленках были рассчитаны коэффициенты диффузии в трех направлениях: x , y и z . Полученные значения для рассматриваемых систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ приведены в Таблице 5.3. Направления осей x и y лежат в плоскости слоев пленки, тогда как направление z – направлено по нормали к плоскости слоев. Значения, рассчитанные вдоль осей x и y (в плоскости слоев), были практически одинаковы, так как эти направления осей с точки зрения диффузии газов эквивалентны.

Таблица 5.3 – Коэффициенты диффузии D , рассчитанные вдоль направлений трех осей – x , y и z для O_2 , CO_2 и H_2O в двухкомпонентных многослойных системах ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ при температуре моделирования $T = 370$ К. Толщина слоев h в системах варьировалась: $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм

		$D(O_2),$ $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$			$D(CO_2),$ $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$			$D(H_2O),$ $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$		
		x	y	z	x	y	z	x	y	z
ПЛА/ПБС	$h = 4$ нм	5 ± 0.1	5 ± 0.1	3 ± 0.1	3 ± 0.1	4 ± 0.1	3 ± 0.1	4 ± 0.1	3 ± 0.1	3 ± 0.1
	$h = 7.5$ нм	5 ± 0.1	5 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1
ПЛА/ПГБ	$h = 4$ нм	6 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1	3 ± 0.1	4 ± 0.1	3 ± 0.1	3 ± 0.1	3 ± 0.1
	$h = 7.5$ нм	6 ± 0.1	6 ± 0.1	3 ± 0.1	3 ± 0.1	5 ± 0.1	5 ± 0.1	5 ± 0.1	5 ± 0.1	5 ± 0.1
ПЛА/ПЭ	$h = 4$ нм	54 ± 2	16 ± 1	45 ± 1	12 ± 1	6 ± 0.1	4 ± 0.1	6 ± 0.1	4 ± 0.1	4 ± 0.1
	$h = 7.5$ нм	54 ± 2	11 ± 1	40 ± 1	11 ± 1	6 ± 0.1	3 ± 0.1	6 ± 0.1	3 ± 0.1	3 ± 0.1

Как можно заключить из Таблицы 5.3, для многослойных пленок ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ коэффициенты диффузии молекул O_2 , CO_2 и H_2O в трех направлениях (x , y и z) практически одинаковы. При этом в многослойных системах ПЛА/ПЭ наблюдается значительная анизотропия диффузии газов O_2 и CO_2 : коэффициенты диффузии вдоль нормали к плоскости слоев (вдоль оси z) существенно ниже, чем в плоскости слоев (вдоль осей x и y). Важно отметить, что значения

растворимости O_2 в ПЛА и ПЭ близки друг к другу (Рисунок 5.1), а молекулы O_2 распределены по слоям практически равномерно (Рисунок 5.2в). Как следствие, коэффициенты диффузии $D(O_2)$ вдоль осей x и y близки к среднему значению для компонентов пленки, т.е. для ПЛА и ПЭ (см. Таблицу 5.2 и Таблицу 5.3), тогда как вдоль оси z коэффициент диффузии существенно ниже. Данный эффект является интересным с точки зрения возможного влияния на газобарьерные свойства пленки и требует дополнительного анализа. В свою очередь, молекулы воды в системах ПЛА/ПЭ преимущественно находятся в слоях ПЛА, в то время как концентрация в слоях ПЭ близка к нулю, что соответствует разнице в значениях растворимости (см. Рисунок 5.1). При этом транспорт молекул воды из слоев ПЛА в соседние слои происходит крайне редко за время моделирования ввиду существенных термодинамических ограничений ($S_{\text{ПЛА}}(H_2O) \gg S_{\text{ПЭ}}(H_2O)$). Как следствие, коэффициент диффузии H_2O в ПЛА/ПЭ близок к значению для ПЛА (см. Таблицу 5.1 и Таблицу 5.2).

Можно предположить, что наблюдаемая в модельных пленках ПЛА/ПЭ анизотропия диффузии O_2 и CO_2 связана с некоторыми ограничениями при массопереносе молекул газа из одного слоя в другой. В данной работе был проведен детальный анализ, чтобы выяснить какого рода ограничения приводят к возникновению обнаруженного эффекта.

Для дополнительного анализа наблюдаемого эффекта анизотропии диффузии был рассмотрен случай, когда молекулы газа изначально помещались только в один полимерный слой, и проводилось моделирование диффузии молекул газа из исходного слоя в ближайшие. В первом случае 50 молекул O_2 помещались в слой ПЛА системы ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм, во втором – в слой ПЭ. В течение 10 нс моделирования наблюдалась диффузия O_2 из одного слоя в соседние, при этом молекулы газа в течение данного времени еще не распространялись по всей многослойной пленке. Несмотря на то, что время моделирования 10 нс достаточно мало, анализ среднеквадратичного смещения молекул O_2 вдоль трех осей x , y и z подтвердил наличие анизотропии при

диффузии газов из слоя ПЭ в ближайшие слои ПЛА, Рисунок 5.4а. В частности, диффузия из слоя ПЭ в слои ПЛА вдоль оси z (в направлении нормали к плоскости слоев) была значительно медленнее, чем вдоль осей x и y . Однако в случае диффузии молекул O_2 из слоя ПЛА в соседние слои ПЭ существенной анизотропии не наблюдалось, Рисунок 5.4б. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемый эффект анизотропии диффузии в пленках ПЛА/ПЭ связан с затрудненным транспортом молекул газа из слоя ПЭ в соседние слои ПЛА, несмотря на то, что значения растворимости O_2 в данных полимерах близки друг к другу, причем $S_{\text{ПЛА}}(O_2)$ несколько выше $S_{\text{ПЭ}}(O_2)$, см. Рисунок 5.1а. Визуальный анализ траектории молекул газа в пленках ПЛА/ПЭ также показал, что в таких системах может быть ограничен переход диффундирующих молекул из слоя ПЭ в слой ПЛА.

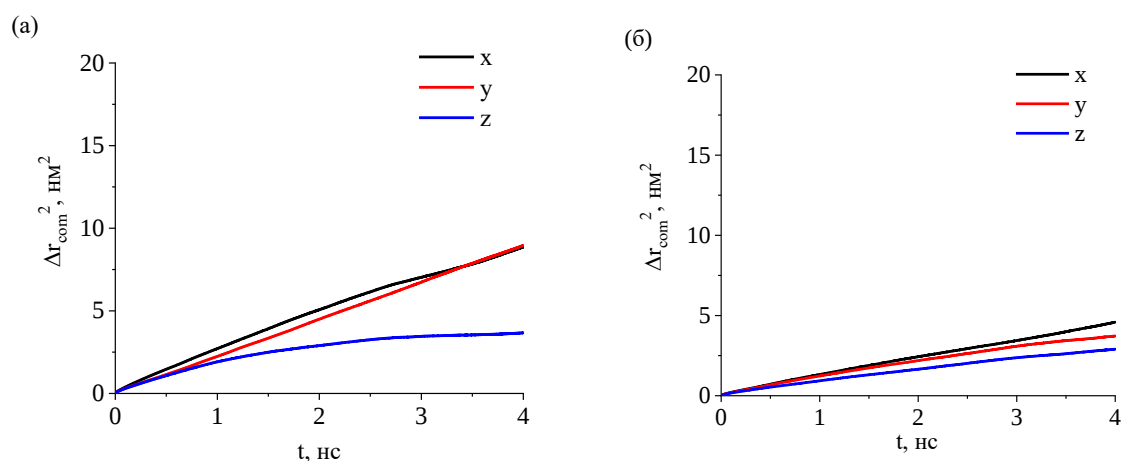


Рисунок 5.4 – Среднеквадратичное смещение Δr_{com}^2 центра масс молекул O_2 (а) первоначально помещенных в один слой ПЭ многослойной системы ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм, (б) первоначально помещенных в один слой ПЛА многослойной системы ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм

Обнаруженный эффект анизотропии диффузии газов может быть важен с точки зрения управления барьерными свойствами многослойных полимерных пленок. Предположительно, в некоторых случаях перенос газов через многослойную пленку, т.е. вдоль нормали к плоскости слоев, может быть

существенно ограничен путем подбора состава чередующихся слоев. Вместе с тем, анализ причин, приводящих к возникновению анизотропии диффузии газов, может помочь лучше понять механизмы массопереноса молекул в многослойных системах.

Одной из возможных причин возникновения анизотропии диффузии газов в многослойных пленках ПЛА/ПЭ может быть разница в физическом состоянии и структуре полимеров в слоях при температуре моделирования $T = 370$ К. Так, ПЛА при 370 К находится в стеклообразном состоянии ($T_g(\text{ПЛА}) \approx 420$ К, как было показано в Главе 3), в то время как для ПЭ температура стеклования в моделировании ниже ($T_g(\text{ПЭ}) \approx 270$ К). Кроме того, в моделировании наблюдается тенденция к кристаллизации ПЭ в слоях пленки, что также может оказывать влияние на массоперенос низкомолекулярных соединений. Чтобы проверить данную гипотезу, было проведено дополнительное моделирование системы ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм при более высокой температуре $T = 450$ К с молекулами O_2 в течение 150 нс. Данная температура выше температур стеклования ПЛА и ПЭ. Кроме того, оба полимера при $T = 450$ К являются аморфными. Полученные значения коэффициентов диффузии, рассчитанные вдоль направлений трех осей x , y и z при температуре $T = 450$ К, были следующие: $D_x(\text{O}_2) = (394 \pm 10) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_y(\text{O}_2) = (354 \pm 10) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_z(\text{O}_2) = (105 \pm 5) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Как можно видеть, коэффициент диффузии, рассчитанный вдоль оси z (вдоль нормали к плоскости слоев), существенно ниже, чем вдоль осей x и y (в плоскости слоев). Таким образом, анизотропия диффузии газов в системе ПЛА/ПЭ сохраняется и при более высокой температуре 450 К, которая выше температур стеклования обоих полимеров в чередующихся слоях. Считая $D_{x,y}(\text{O}_2)$ как среднее значение $D_x(\text{O}_2)$ и $D_y(\text{O}_2)$, для многослойных пленок ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм при 450 К соотношение $D_{x,y}(\text{O}_2)/D_z(\text{O}_2) \approx 3.56$ близко к соотношению, полученному для данных пленок при 370 К, см. Таблицу 5.3. Как следствие, можно заключить, что анизотропия диффузии газов в

пленках ПЛА/ПЭ при 370 К (см. Таблицу 5.3) не связана со стеклованием ПЛА в слоях пленки, а также не связана с увеличением степени кристалличности ПЭ.

Другой возможной причиной, способствующей анизотропии диффузии газов в многослойных пленках ПЛА/ПЭ, может быть разница в доле доступного свободного объема для полимеров чередующихся слоев, а также в распределении элементов свободного объема по размерам. Далее будет приведена проверка данной гипотезы в рамках анализа доступного свободного объема. Кроме того, на анизотропию диффузии газов может оказывать влияние разница в подвижности цепей полимеров в чередующихся слоях пленки, что также будет рассмотрено как одна из возможных причин, способствующих возникновению обнаруженного эффекта.

5.5. Влияние разницы доступного свободного объема в слоях на процесс массопереноса

Диффузия молекул газа в многослойных полимерных пленках может существенно зависеть от свободного объема полимеров в чередующихся слоях. В целях более детального анализа мы провели оценку доступного свободного объема (AFV, accessible free volume) для всех полимеров, входящих в состав многослойных систем: ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ. Доступный свободный объем (AFV) рассматривался как часть общего свободного объема, куда можно поместить пробную частицу заданного радиуса. Распределение элементов доступного свободного объема по размерам рассчитывалось с использованием метода «V_connect», предложенного Хофманном с соавторами [148, 149]. В соответствии с применяемым подходом, ячейка моделирования разбивалась на отдельные элементы с помощью сетки. Шаг сетки составлял 0.07 нм, аналогично тому, как было сделано в работе [148]. В случае, если пробная сферическая частица заданного радиуса может поместиться в элемент трехмерной сетки, то такой элемент считается «свободным» (т.е. если Ван-дер-Ваальсовы объемы вставленной пробной частицы и атомов полимера не перекрываются). Общий

объем «свободных» элементов определяет доступный свободный объем в системе (вычисляется доля от общего объема ячейки моделирования). Радиус пробной частицы был равен 0.11 нм, что соответствует радиусу ортопозитрония. В работе Хофманна и соавторов было показано, что распределения элементов свободного объема, полученные с помощью компьютерного моделирования для пробной частицы данного радиуса, соответствуют результатам позитронной аннигиляционной спектроскопии [149]. Также предположительно, что пробная частица радиусом 0.11 нм может более точно отражать качественную разницу в доступном свободном объеме различных полимеров по сравнению с пробной частицей меньшего размера [150]. Данный подход является эффективным инструментом для оценки свободного объема в целях сравнительного анализа и применялся в нашей работе для систем на основе ПЛА [79].

Значения доступного свободного объема для полимеров ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ при температуре $T = 370$ К (температура, при которой выполнялось моделирование многослойных систем с молекулами газов, как упоминалось ранее) представлены в Таблице 5.4. Как можно видеть, доступный свободный объем AFV (ПБС) < AFV (ПГБ) < AFV (ПЛА) < AFV (ПЭ). Распределения элементов свободного объема по размерам для соответствующих полимеров изображены на Рисунке 5.5. Доля больших полостей свободного объема ($r > 0.2$ нм) при фиксированной температуре $T = 370$ К увеличивается в порядке ПБС < ПГБ < ПЛА < ПЭ.

Таблица 5.4 – Доступный свободный объем (AFV) для полимеров ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ при температуре $T = 370$ К, рассчитанный в компьютерном моделировании

Полимер	AFV , %
ПЛА	0.8
ПБС	0.3
ПГБ	0.5
ПЭ	1.3

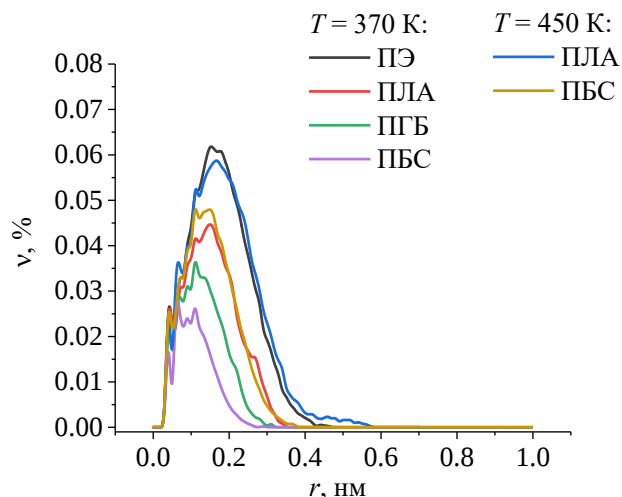


Рисунок 5.5 – Распределение элементов доступного свободного объема по размерам для полимеров ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ при температуре 370 К, а также для ПЛА и ПБС при температуре 450 К

Интерес представляет вопрос, может ли разница в доступном свободном объеме AFV для полимеров ПЛА и ПЭ ($AFV(\text{ПЭ}) > AFV(\text{ПЛА})$), а также в распределении элементов свободного объема по размерам способствовать анизотропии диффузии газов в многослойных пленках ПЛА/ПЭ. В частности, может ли данная причина приводить к затруднению диффузии молекул газа из слоя ПЭ (где AFV выше) в соседние слои ПЛА.

В целях ответа на данный вопрос мы провели дополнительную оценку AFV для полимеров ПЛА и ПБС при температуре 450 К. Было обнаружено, что при данной температуре $AFV(\text{ПЛА}) \approx 1.3\%$ и $AFV(\text{ПБС}) \approx 0.8\%$, что численно совпадает со значениями, полученными для ПЭ и ПЛА при температуре 370 К, см. Таблицу 5.4. Как можно заключить из Рисунка 5.5, распределения элементов свободного объема для полимеров ПЛА и ПБС при $T = 450\text{ К}$ также практически совпадают с распределениями, полученными для ПЭ и ПЛА при $T = 370\text{ К}$, соответственно. Таким образом, доступный свободный объем AFV и распределения элементов свободного объема для ПЛА и ПЭ при температуре 370 К практически совпадают с соответствующими результатами для ПБС и ПЛА

при 450 К. Однако для многослойных систем ПЛА/ПБС при $T = 450$ К анизотропии диффузии газов не наблюдалось. При этом для многослойных пленок ПЛА/ПЭ при $T = 370$ К была характерна существенная анизотропия диффузии газов O_2 и CO_2 . Как следствие, можно заключить, что анизотропия диффузии газов в многослойных пленках ПЛА/ПЭ не связана напрямую с разницей в доступном свободном объеме полимеров чередующихся слоев, а также с различием в распределении элементов свободного объема по размерам.

5.6. Анализ влияния подвижности полимерных цепей в многослойных пленках на процесс массопереноса

Еще одним немаловажным фактором, который может существенно влиять на диффузию газов в коэкструзионных многослойных пленках, является подвижность самих полимерных цепей. В частности, многослойные пленки характеризуются неоднородностью структуры материала, состоящего из чередующихся слоев различных полимеров, которые могут значительно отличаться по подвижности. В целях детального анализа влияния данного фактора на массоперенос было проведено сравнение среднеквадратичного смещения (MSD) атомов полимеров чередующихся слоев для многослойных пленок двух типов: ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПБС. Для каждого типа систем на Рисунке 5.6 представлены зависимости MSD от времени моделирования при температуре $T = 370$ К и температуре $T = 450$ К. Как отмечалось ранее в разделе 5.4, в случае систем ПЛА/ПЭ возникала анизотропия диффузии газов в пленке при обеих температурах, тогда как в системе ПЛА/ПБС данный эффект при обеих температурах отсутствовал. Температура 370 К соответствует выбранной в работе температуре моделирования многослойных систем с молекулами O_2 , CO_2 и H_2O . Более высокая температура рассмотрена в целях дополнительной оценки, так как при $T = 450$ К полимеры в слоях модельных пленок (ПЛА, ПЭ, ПБС) аморфные и не находятся в стеклообразном состоянии.

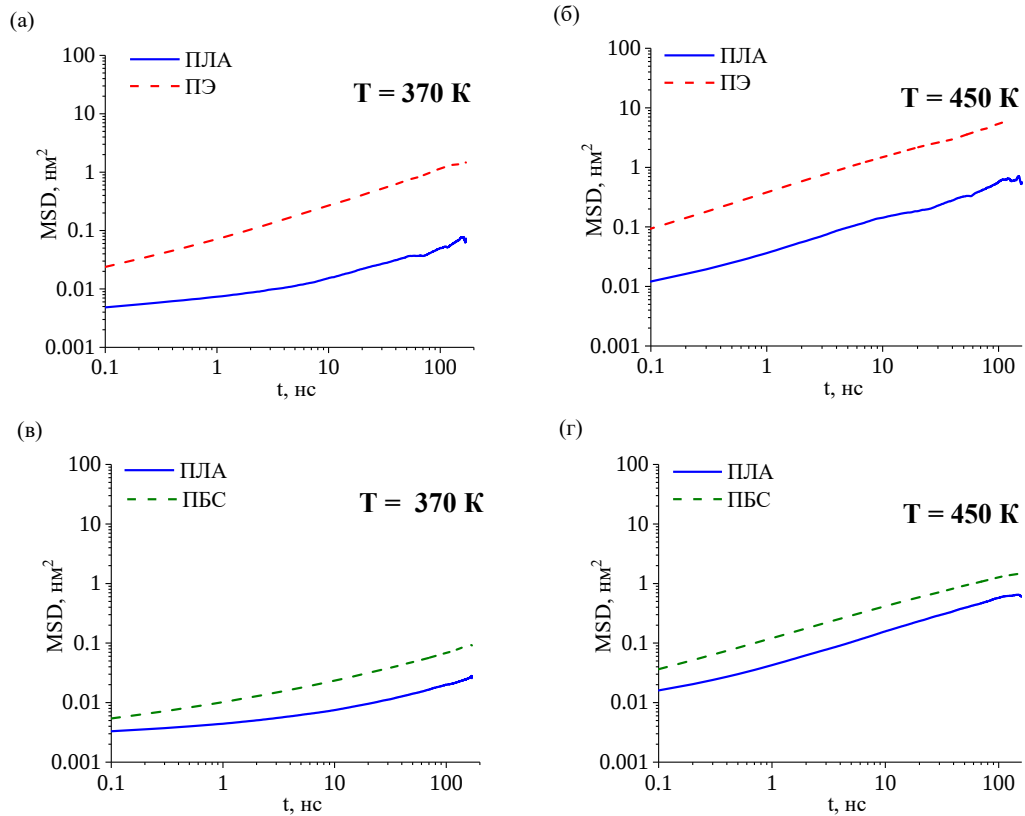


Рисунок 5.6 – Среднеквадратичное смещение атомов полимеров для (а) цепей ПЛА и ПЭ в многослойной системе ПЛА/ПЭ при температуре $T = 370$ К, (б) цепей ПЛА и ПЭ в многослойной системе ПЛА/ПЭ при температуре $T = 450$ К, (в) цепей ПЛА и ПБС в многослойной системе ПЛА/ПБС при температуре $T = 370$ К, (г) цепей ПЛА и ПБС в многослойной системе ПЛА/ПБС при температуре $T = 450$ К. Толщина слоев в рассмотренных системах $h = 4$ нм. Данные представлены в логарифмических координатах

Как можно заключить из Рисунка 5.6, для многослойной системы ПЛА/ПЭ характерна значительная разница в подвижности полимерных цепей в чередующихся слоях. В частности, цепи ПЭ диффундируют существенно быстрее, чем цепи ПЛА. Такая разница в подвижности цепей ПЛА и ПЭ наблюдается как при температуре $T = 370$ К, так и при $T = 450$ К, Рисунки 5.6а-б. В свою очередь, для многослойных пленок ПЛА/ПБС разница в подвижности полимерных цепей в соседних слоях ПЛА и ПБС достаточно мала в случае обеих рассмотренных температур, Рисунки 5.6в-г.

Можно предположить, что для молекул газа в многослойных системах ПЛА/ПЭ может быть затруднен переход из слоя с более высокой подвижностью полимерных цепей (ПЭ) в слой с существенно меньшей подвижностью (ПЛА). Кроме того, ПЭ обладает более высоким доступным свободным объемом (AFV), чем ПЛА, см. Таблицу 5.4. Таким образом, полости свободного объема большего размера в слоях ПЭ (см. Рисунок 5.5) перестраиваются гораздо быстрее, чем полости меньшего размера в ПЛА. Это может создавать препятствия с точки зрения диффузии газов из одного слоя (ПЭ) в другой (ПЛА) через границу между слоями, т.е. перпендикулярно плоскости слоев в пленке. В результате возникает анизотропия диффузии газов в пленках ПЛА/ПЭ, см. Таблицу 5.3.

В свою очередь, для многослойных систем ПЛА/ПБС подвижность полимерных цепей ПЛА и ПБС в соседних слоях достаточно близка друг к другу, см. Рисунки 5.6в-г. Несмотря на то, что подвижность цепей ПБС несколько выше, чем ПЛА, эта разница невелика. Кроме того, доступный свободный объем (AFV) и размер полостей свободного объема в чуть более подвижном ПБС меньше, чем в ПЛА (см. Таблицу 5.4 и Рисунок 5.5). Как следствие, существенных препятствий при диффузии газов из одного слоя в другой в пленках ПЛА/ПБС не возникает. Анизотропия диффузии газов в таких системах при моделировании не наблюдается, см. Таблицу 5.3. На Рисунке 5.6 представлены зависимости среднеквадратичного смещения атомов полимеров от времени моделирования для многослойных систем ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПБС с одной толщиной слоев $h = 4$ нм. В случае систем с большей толщиной слоев $h = 7.5$ нм результат был аналогичным.

Можно заключить, что для многослойных полимерных пленок разница в подвижности цепей полимеров в чередующихся слоях играет существенную роль в процессе массопереноса. Так, на примере многослойных систем ПЛА/ПЭ было показано, что переход молекул газа из одного полимерного слоя в другой может быть затруднен ввиду разницы в размерах элементов свободного объема и в скорости их перестройки для полимеров соседних слоев. В частности, в таких пленках слои ПЭ с легко перестраивающимися большими элементами свободного

объема чередовались со слоями ПЛА, где подвижность полимерных цепей и размер элементов свободного объема существенно меньше. В таком случае могут возникать сложности с поиском доступного элемента свободного объема для диффундирующих молекул газа при переходе из одного слоя в другой, что способствует анизотропии диффузии. В результате массоперенос в многослойных пленках перпендикулярно плоскости слоев может быть существенно затруднен.

ВЫВОДЫ

1. С помощью метода молекулярной динамики выполнено компьютерное моделирование многокомпонентных многослойных полимерных пленок и выявлены ключевые факторы, влияющие на структурные, теплофизические, механические и транспортные свойства таких материалов.
2. Для многослойных систем на основе совместимых полимеров показано наличие одной температуры стеклования при толщине слоев, близкой к $2 \cdot R_g$ и R_g , аналогично однородным смесям полимеров. Системы с несовместимыми полимерами в слоях имели две температуры стеклования, соответствующие температурам стеклования компонентов пленки.
3. Установлено, что в многослойных пленках на основе аморфных полимеров уменьшение толщины слоев до значений, близких к R_g , приводит к увеличению модуля Юнга, независимо от совместимости полимеров в слоях. В случае частично кристаллического состояния ПЭ в системах ПЛА/ПЭ уменьшение толщины слоев не приводит к существенному изменению модуля Юнга.
4. Показано, что значения механических характеристик многослойных пленок при деформации сдвига определяются совместимостью полимеров в слоях и мало зависят от толщины слоев. Модуль сдвига и предел текучести при сдвиге для пленок из несовместимых полимеров близки к значениям для наиболее податливого компонента (для ПЛА/ПЭ к значениям для ПЭ). Для пленок из совместимых полимеров предел текучести при сдвиге близок к значению для наименее податливого компонента (для ПЛА/ПБС к значению для ПБС).
5. Выявлено различие в распространении локальной атомной деформации сдвига фон Мизеса для систем на основе несовместимых (ПЛА/ПЭ) и совместимых (ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА) полимеров, что иллюстрирует разницу результатов относительно предела текучести при сдвиге. В случае частично кристаллического состояния ПЭ в системах

ПЛА/ПЭ области высокой локальной атомной деформации сдвига возникают изначально в аморфной фазе, после чего распространяются по всему объему пленки, включая кристаллическую фазу.

6. Распределения молекул газа по слоям в пленках коррелируют со значениями растворимости в соответствующих полимерах. В случае пленок на основе совместимых полимеров увеличение доли межфазных областей при уменьшении толщины слоев до значений, близких к R_g , приводит к более равномерному распределению диффундирующих молекул по слоям.
7. Обнаружено, что в пленках ПЛА/ПЭ наблюдается значительная анизотропия диффузии газов O_2 и CO_2 с уменьшением скорости массопереноса вдоль нормали к плоскости пленки. Анизотропия диффузии газов связана с разницей в размерах элементов свободного объема и в скорости их перестройки для полимеров соседних слоев, что способствует затруднению массопереноса между слоями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Messin, T. Confinement effect in PC/MXD6 multilayer films: Impact of the microlayered structure on water and gas barrier properties / T. Messin, N. Follain, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, N. Delpouve, V. Gaucher, S. Marais // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 525. – P. 135–145.
2. Li, Z. Micro- and nano-layered processing of new polymeric systems / Z. Li, A. Olah, E. Baer // *Progress in Polymer Science*. – 2020. – V. 102. – P. 101210.
3. Lu, B. Critical Role of Interfacial Diffusion and Diffuse Interphases Formed in Multi-Micro-/Nanolayered Polymer Films Based on Poly(vinylidene fluoride) and Poly(methyl methacrylate) / B. Lu, K. Lamnawar, A. Maazouz, G. Sudre // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2018. – V. 10. – № 34. – P. 29019–29037.
4. Lu, B. Interfacial phenomena in multi-micro-/nanolayered polymer coextrusion: A review of fundamental and engineering aspects / B. Lu, H. Zhang, A. Maazouz, K. Lamnawar // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – № 3. – P. 1–22.
5. Langhe, D. Manufacturing and novel applications of multilayer polymer films / D. Langhe, M. Ponting. – Amsterdam : Elsevier, 2016. – 250 p.
6. Romanos, N. Molecular dynamics simulations of stretch-induced crystallization in layered polyethylene / N. Romanos // *Polymer Crystallization*. – 2021. – V. 4. – P. 1–16.
7. Wagner, J. R. Multilayer flexible packaging / J. R. Wagner. – Oxford : Elsevier Inc., 2010. – 258 p.
8. Anukiruthika, T. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications / T. Anukiruthika, P. Sethupathy, A. Wilson, K. Kashampur, J. A. Moses, C. Anandharamakrishnan // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2020. – P. 1–31.
9. Ponting, M. Polymer Nanostructures by Forced Assembly : Process, Structure, and Properties / M. Ponting, A. Hiltner, E. Baer // *Macromol. Symp.* – 2010. – V. 294. – № 1. – P. 19–32.
10. Kaiser, K. Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review / K.

Kaiser, M. Schmid, M. Schlummer // *Recycling*. – 2018. – V. 3. – P. 1.

11. Eriksson, O. Plastic waste as a fuel - CO₂-neutral or not? / O. Eriksson, G. Finnveden // *Energy and Environmental Science*. – 2009. – V. 2. – № 9. – P. 907–914.

12. McKeown, P. The Chemical Recycling of PLA: A Review / P. McKeown, M. D. Jones // *Sustainable Chemistry*. – 2020. – V. 1. – № 1. – P. 1–22.

13. Mistry, A. N. Rapid biodegradation of high molecular weight semi-crystalline polylactic acid at ambient temperature via enzymatic and alkaline hydrolysis by a defined bacterial consortium / A. N. Mistry, B. Kachenchart, A. Wongthanaroj, A. Somwangthanaroj, E. Luepromchai // *Polymer Degradation and Stability*. – 2022. – V. 202. – P. 110051.

14. Marano, S. Tailoring the Barrier Properties of PLA: A State-of-the-Art Review for Food Packaging Applications / S. Marano, E. Laudadio, C. Minnelli, P. Stipa // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – № 8. – P. 1626.

15. da Silva Pens, C. J. Poly (lactic acid) and its improved properties by some modifications for food packaging applications: A review / C. J. da Silva Pens, T. V. Klug, L. Stoll, F. Izidoro, S. H. Flores, A. de Oliveira Rios // *Food Packaging and Shelf Life*. – 2024. – V. 41. – P. 101230.

16. Alzarzouri, F. Melt rheological behaviour and mechanical properties of poly(lactic acid)/high density polyethylene blends / F. Alzarzouri, R. Jabra, F. Deri // *Materials Physics and Mechanics*. – 2021. – V. 47. – № 1. – P. 103–116.

17. Boufarguine, M. PLA/PHBV films with improved mechanical and gas barrier properties / M. Boufarguine, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2013. – V. 298. – № 10. – P. 1065–1073.

18. Messin, T. Biodegradable PLA / PBSA Multinanolayer Nanocomposites : Effect of Nanoclays Incorporation in Multinanolayered Structure on Mechanical and Water Barrier Properties / T. Messin, Q. Lozay, A. Guinault, N. Delpouve, C. Sollogoub // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – № 12. – P. 2561.

19. Siracusa, V. Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments / V.

- Siracusa, N. Lotti, A. Munari, M. Dalla Rosa // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. – V. 119. – P. 35–45.
20. Aliotta, L. A Brief Review of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Main and Applications / L. Aliotta, M. Seggiani, A. Lazzeri, V. Gigante, P. Cinelli // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – № 4. – P. 844.
21. Messin, T. Biodegradable PLA / PBS multilayer membrane with enhanced barrier performances / T. Messin, S. Marais, N. Follain, A. Guinault, V. Gaucher, N. Delpouve, C. Sollogoub // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – V. 598. – P. 117777.
22. Wu, D. Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly(butylene succinate)/polylactide blend / D. Wu, L. Yuan, E. Laredo, M. Zhang, W. Zhou // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2012. – V. 51. – № 5. – P. 2290–2298.
23. Jompaang, L. Poly(lactic acid) and Poly(butylene succinate) Blend Fibers Prepared by Melt Spinning Technique / L. Jompaang, S. Thumsorn, J. Wong, P. Surin. – 2013. – V. 34. – P. 493–499.
24. Deng, Y. Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): Ductility and phase inversion effects / Y. Deng, N. L. Thomas // *European Polymer Journal*. – 2015. – V. 71. – P. 534–546.
25. Su, S. Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review / S. Su, R. Kopitzky, S. Tolga, S. Kabasci // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – P. 1193.
26. Yokohara, T. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS / T. Yokohara, M. Yamaguchi // *European Polymer Journal*. – 2008. – V. 44. – № 3. – P. 677–685.
27. Lai, S. Miscibility and toughness improvement of poly(lactic acid) /poly(3-Hydroxybutyrate) blends using a melt-induced degradation approach / S. Lai, Y. Liu, C. Huang, T. Don // *Journal of Polymer Research*. – 2017. – V. 24. – P. 102.
28. Glova, A. D. Scale-Dependent Miscibility of Polylactide and

- Polyhydroxybutyrate: Molecular Dynamics Simulations / A. D. Glova, S. G. Falkovich, D. I. Dmitrienko, A. V. Lyulin, S. V. Larin, V. M. Nazarychev, M. Karttunen, S. V. Lyulin // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51. – № 2. – P. 552–563.
29. Singh, G. Degradation Behaviors of Linear Low-Density Polyethylene and Poly(L-lactic acid) Blends / G. Singh, N. Kaur, H. Bhunia, P. K. Bajpai, U. K. Mandal // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – V. 124. – P. 1993–1998.
30. Torres-Huerta, A. M. Preparation and degradation study of hdpe/pla polymer blends for packaging applications / A. M. Torres-Huerta, M. A. Domínguez-Crespo, D. Palma-Ramírez, A. I. Flores-Vela, E. Castellanos-Alvarez, D. Del Angel-López // *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica*. – 2019. – V. 18. – № 1. – P. 251–271.
31. Ponting, M. Effect of substrate on the isothermal crystallization kinetics of confined poly(ϵ -caprolactone) nanolayers / M. Ponting, Y. Lin, J. K. Keum, A. Hiltner, E. Baer // *Macromolecules*. – 2010. – V. 43. – № 20. – P. 8619–8627.
32. Shi, M. Interfacial Diffusion and Bonding in Multilayer Polymer Films: A Molecular Dynamics Simulation / M. Shi, Y. Zhang, L. Cheng, Z. Jiao, W. Yang, J. Tan, Y. Ding // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – V. 120. – № 37. – P. 10018–10029.
33. Burt, T. M. Confinement of elastomeric block copolymers via forced assembly coextrusion / T. M. Burt, J. Keum, A. Hiltner, E. Baer, L. T. J. Korley // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2011. – V. 3. – № 12. – P. 4804–4811.
34. Liu, R. Y. F. Probing Nanoscale Polymer Interactions by Forced-Assembly / R. Y. F. Liu, Y. Jin, A. Hiltner, E. Baer // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2003. – V. 24. – № 16. – P. 943–948.
35. Liu, R. Y. F. Polymer interphase materials by forced assembly / R. Y. F. Liu, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, E. Baer // *Macromolecules*. – 2005. – V. 38. – № 11. – P. 4819–4827.
36. Zhao, R. Slip at polymer–polymer interfaces: Rheological measurements on coextruded multilayers / R. Zhao, C. W. Macosko // *Journal of Rheology*. – 2002. – V. 46. – № 1. – P. 145–167.

37. Lee, P. C. Polymer-polymer interfacial slip in multilayered films / P. C. Lee, H. E. Park, D. C. Morse, C. W. Macosko // *Journal of Rheology*. – 2009. – V. 53. – № 4. – P. 893–915.
38. Lu, B. Unveiling the Effects of In Situ Layer–Layer Interfacial Reaction in Multilayer Polymer Films via Multilayered Assembly: From Microlayers to Nanolayers / B. Lu, P. Alcouffe, G. Sudre, S. Pruvost, A. Serghei, C. Liu, A. Maazouz, K. Lamnawar // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2020. – V. 305. – № 5. – P. 1–16.
39. Zhang, J. Interfacial slip reduces polymer-polymer adhesion during coextrusion / J. Zhang, T. P. Lodge, C. W. Macosko // *Journal of Rheology*. – 2006. – V. 50. – № 1. – P. 41–57.
40. Zhou, Z. Interphase/interface modification on the dielectric properties of polycarbonate/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) multilayer films for high-energy density capacitors / Z. Zhou, J. Carr, M. Mackey, K. Yin, D. Schuele, L. Zhu, E. Baer // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2013. – V. 51. – № 12. – P. 978–991.
41. Bondon, A. Experimental Investigation of a New Type of Interfacial Instability in a Reactive Coextrusion Process / A. Bondon, K. Lamnawar, A. Maazouz // *Polymer Engineering & Science*. – 2015. – V. 55. – P. 2542–2552.
42. Lozay, Q. Structural and barrier properties of compatibilized PE/PA6 multilayer films / Q. Lozay, Q. Beuguel, N. Follain, L. Lebrun, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, S. Tencé-Girault, C. Sollogoub, E. Dargent, S. Marais // *Membranes*. – 2021. – V. 11. – № 2. – P. 1–22.
43. Cabrera, G. Multi-micro/nanolayer films based on polyolefins: New approaches from eco-design to recycling / G. Cabrera, I. Touil, E. Masghouni, A. Maazouz, K. Lamnawar // *Polymers*. – 2021. – V. 13. – № 3. – P. 1–21.
44. Stamm, M. Interfaces Between Incompatible Polymers / M. Stamm, D. W. Schubert // *Annual Review of Materials Science*. – 1995. – V. 25. – № 1. – P. 325–356.
45. Ok, S. A decade of innovation and progress in understanding the morphology and

structure of heterogeneous polymers in rigid confinement / S. Ok, M. Vayer, C. Sinturel // *Soft Matter*. – 2021. – V. 17. – № 32. – P. 7430–7458.

46. Thomas, S. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces* / S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar. – Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag, 2015. – 942 p.

47. Liu, R. Y. F. Interphase materials by forced assembly of glassy polymers / R. Y. F. Liu, T. E. Bernal-Lara, A. Hiltner, E. Baer // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37. – № 18. – P. 6972–6979.

48. Fernandes Nassar, S. Impact of Nanoconfinement on Polylactide Crystallization and Gas Barrier Properties / S. Fernandes Nassar, N. Delpouve, C. Sollogoub, A. Guinault, G. Stoclet, G. Régnier, S. Domenek // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2020. – V. 12. – № 8. – P. 9953–9965.

49. Khariwala, D. Structure-property relationships in multilayered polymeric system and olefinic block copolymers / D. Khariwala. – 2011. – 207 p.

50. Arabeche, K. Study of the cooperativity at the glass transition temperature in PC/PMMA multilayered films: Influence of thickness reduction from macro- to nanoscale / K. Arabeche, L. Delbreilh, R. Adhikari, G. H. Michler, A. Hiltner, E. Baer, J. M. Saiter // *Polymer*. – 2012. – V. 53. – № 6. – P. 1355–1361.

51. Wang, J. Multiscale Structural Evolution and Its Relationship / J. Wang, D. Adami, B. Lu, C. Liu, A. Maazouz // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – № 2596. – P. 1–12.

52. Wang, H. Confined crystallization of PEO in nanolayered films impacting structure and oxygen permeability / H. Wang, J. K. Keum, A. Hiltner, E. Baer // *Macromolecules*. – 2009. – V. 42. – № 18. – P. 7055–7066.

53. Carr, J. M. Confined crystallization in polymer nanolayered films: A review / J. M. Carr, D. S. Langhe, M. T. Ponting, A. Hiltner, E. Baer // *Journal of Materials Research*. – 2012. – V. 27. – № 10. – P. 1326–1350.

54. Li, X. Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer nanocomposites / X. Li, G. B. McKenna, G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, C. Sollogoub, G. Regnier, A. Rozanski // *Polymer*. – 2014. – V. 55. – № 1. –

P. 248–257.

55. Miquelard-Garnier, G. Dispersion of carbon nanotubes in polypropylene via multilayer coextrusion: Influence on the mechanical properties / G. Miquelard-Garnier, A. Guinault, D. Fromonteil, S. Delalande, C. Sollogoub // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – № 16. – P. 4290–4297.

56. Lai, C. Deformation of Confined Poly(ethylene oxide) in Multilayer Films / C. Lai, A. Hiltner, E. Baer, L. T. J. Korley // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – V. 4. – P. 2218–2227.

57. Casalini, R. Segmental dynamics and the correlation length in nanoconfined PMMA / R. Casalini, L. Zhu, E. Baer, C. M. Roland // *Polymer*. – 2016. – V. 88. – P. 133–136.

58. Abdel-Mohti, A. Effect of layer and film thickness and temperature on the mechanical property of micro- and nano-layered PC/PMMA films subjected to thermal aging / A. Abdel-Mohti, A. N. Garbash, S. Almagahwi, H. Shen // *Materials*. – 2015. – V. 8. – № 5. – P. 2062–2075.

59. Wang, G. Mechanical Size Effect of Freestanding Nanoconfined Polymer Films / G. Wang, F. Najafi, K. Ho, M. Hamidinejad, T. Cui, G. C. Walker, C. V. Singh, T. Filleter // *Macromolecules*. – 2022. – V. 55. – № 4. – P. 1248–1259.

60. Wang, J. Thickness dependence of elastic modulus and hardness of on-wafer low-k ultrathin polytetrafluoroethylene films / J. Wang, F. G. Shi, T. G. Nieh, B. Zhao, M. R. Brongo, S. Qu, T. Rosenmayer // *Scripta Materialia*. – 2000. – V. 42. – № 7. – P. 687–694.

61. Missale, E. Ultrathin organic membranes: Can they sustain the quest for mechanically robust device applications? / E. Missale, M. Frascioni, M. F. Pantano // *iScience*. – 2023. – V. 26. – № 2. – P. 105924.

62. Marais, S. Multinanolayered PA6/Cloisite and PE/PA6/Cloisite composites: Structure, mechanical and barrier properties / S. Marais, Q. Lozay, N. Follain, J. Soulestin, N. Couvrat, E. Dargent // *Composites Part B: Engineering*. – 2024. – V. 271. – P. 111167.

63. Zhang, G. The effect of confined spherulite morphology of high-density polyethylene and polypropylene on their gas barrier properties in multilayered film systems / G. Zhang, P. C. Lee, S. Jenkins, J. Dooley, E. Baer // *Polymer*. – 2014. – V. 55. – № 17. – P. 4521–4530.
64. Polińska, M. The Modulus of the Amorphous Phase of Semicrystalline Polymers / M. Polińska, A. Rozanski, A. Galeski, J. Bojda // *Macromolecules*. – 2021. – V. 54. – № 19. – P. 9113–9123.
65. Galeski, A. Strength and toughness of crystalline polymer systems / A. Galeski // *Progress in Polymer Science (Oxford)*. – 2003. – V. 28. – № 12. – P. 1643–1699.
66. Humbert, S. A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers / S. Humbert, O. Lame, R. Séguéla, G. Vigier // *Polymer*. – 2011. – V. 52. – № 21. – P. 4899–4909.
67. Toro, S. A. Optimization of Processing Conditions and Mechanical Properties for PEEK/PEI Multilayered Blends / S. A. Toro, A. Ridruejo, C. González, M. A. Monclús, J. P. Fernández-Blázquez // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – № 21. – P. 1–12.
68. Shi, M. Confinement effects on the orientation of graphene in multilayer polymer nanocomposites during lamination: A molecular dynamics simulation / M. Shi, W. Yang, L. Cheng, X. Zhen, Z. Jiao // *Journal of Applied Physics*. – 2019. – V. 126. – № 4. – P. 045103.
69. Melnikova, S. D. Influence of polymer compatibility and layer thickness on the structural and thermophysical properties of polymer multilayer films / S. D. Melnikova, S. V. Larin // *Journal of Polymer Science*. – 2023. – V. 61. – № 8. – P. 671.
70. Melnikova, S. D. Mechanical properties of the multilayer polymer films: Molecular dynamics simulations / S. D. Melnikova, S. V. Larin // *Computational Materials Science*. – 2025. – V. 247. – P. 113545.
71. Kabasci, S. *Bio-Based Plastics: Materials and Applications* / S. Kabasci; ed. S. Kabasci. – John Wiley & Sons, Ltd, 2013. – 392 p.
72. Koyama, N. Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid] / N. Koyama, Y. Doi // *Polymer*. – 1997. – V. 38. – № 7. –

P. 1589–1593.

73. Rodriguez, L. J. Optimization of processing conditions and mechanical properties of banana fiber-reinforced polylactic acid / high-density polyethylene biocomposites / L. J. Rodriguez, M. L. Alvarez-Lainez, C. E. Orrego // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2021. – V. 139. – № 3. – P. 1–14.

74. Jamshidi, K. Thermal characterization of polylactides / K. Jamshidi, S. H. Hyon, Y. Ikada // *Polymer*. – 1988. – V. 29. – № 12. – P. 2229–2234.

75. Spoel, D. Van Der. GROMACS: Fast, flexible, and free / D. Van Der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, G. Groenhof, A. E. Mark, H. J. C. Berendsen // *Journal of Computational Chemistry*. – 2005. – V. 26. – № 16. – P. 1701–1718.

76. Wang, J. Development and testing of a general Amber force field / J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case // *Journal of Computational Chemistry*. – 2004. – V. 25. – № 9. – P. 1157–1174.

77. Glova, A. D. Grafting-Induced Structural Ordering of Lactide Chains / A. D. Glova, S. D. Melnikova, A. A. Mercurieva, S. V. Larin, S. V. Lyulin // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – № 12. – P. 2056.

78. Iwata, S. Computational study on acetophenone in amorphous polyethylene / S. Iwata, H. Uehara, T. Takada // *Journal of Molecular Modeling*. – 2017. – V. 23. – № 10. – P. 274.

79. Kuryndin, I. S. Experimental and Simulation Study of Polylactide/Polyphenylene Oxide Composites: Microstructure, Mechanical and Gas Separation Properties / I. S. Kuryndin, S. D. Melnikova, S. V. Larin, A. Y. Pulyalina, A. E. Mukhin, I. I. Faikov, N. N. Saprykina, Z. F. Zoolshoev, G. A. Polotskaya // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2025. – V. 142. – № 30. – P. e57219.

80. Yamaguchi, A. Design strategy for blends of biodegradable polyester and thermoplastic starch 2 based on a molecular dynamics study of the phase-separated interface / A. Yamaguchi, S. Arai, N. Arai // *Carbohydrate Polymers*. – 2024. – V. 333. – P. 122005.

81. Darden, T. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large

- systems / T. Darden, D. York, L. Pedersen // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98. – № 12. – P. 10089–10092.
82. Sousa Da Silva, A. W. ACPYPE - AnteChamber PYthon Parser interfacE / A. W. Sousa Da Silva, W. F. Vranken // *BMC Research Notes*. – 2012. – V. 5. – P. 1–8.
83. Berendsen, H. J. C. Molecular dynamics with coupling to an external bath / H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Dinola, J. R. Haak // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – № 8. – P. 3684–3690.
84. Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid) / D. Garlotta // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2001. – V. 9. – № 2. – P. 63–84.
85. Sudesh, K. Synthesis , structure and properties of polyhydroxyalkanoates : biological polyesters / K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi // *Progress in Polymer Science*. – 2000. – V. 25. – P. 1503–1555.
86. Thakare, K. A. Experimental investigation of possible use of hdpe as thermal storage material in thermal storage type solar cookers / K. A. Thakare, H. G. Vishwakarma, A. G. Bhawe // *International Journal of Research in Engineering and Technologye*. – 2015. – V. 04. – № 12. – P. 92–99.
87. Nosé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – № 1. – P. 511–519.
88. Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions William / W. G. Hoover // *Physical Review A*. – 1985. – V. 31. – № 3. – P. 1695–1697.
89. Parrinello, M. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method / M. Parrinello, A. Rahman // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – V. 52. – № 12. – P. 7182–7190.
90. Jang, J. H. The effect of solid wall interaction on an amorphous polyethylene thin film, using a Monte Carlo simulation on a high coordination lattice / J. H. Jang, W. L. Mattice // *Polymer*. – 1999. – V. 40. – № 16. – P. 4685–4694.
91. Falkovich, S. G. Influence of the carbon nanofiller surface curvature on the initiation of crystallization in thermoplastic polymers / S. G. Falkovich, S. V. Larin, A.

V. Lyulin, V. E. Yudin, J. M. Kenny, S. V. Lyulin // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – № 89. – P. 48606–48612.

92. Glova, A. D. Poly(lactic acid)-based nanocomposites filled with cellulose nanocrystals with modified surface: all-atom molecular dynamics simulations / A. D. Glova, S. G. Falkovich, S. V. Larin, D. A. Mezhenkaia, N. V. Lukasheva, V. M. Nazarychev, D. A. Tolmachev, A. A. Mercurieva, J. M. Kenny, S. V. Lyulin // Polymer International. – 2016. – V. 65. – № 8. – P. 892–898.

93. Farah, S. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review / S. Farah, D. G. Anderson, R. Langer // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2016. – V. 107. – P. 367–392.

94. D'Anna, A. Rheology, Morphology and Thermal Properties of a PLA/PHB/Clay Blend Nanocomposite: The Influence of Process Parameters / A. D'Anna, R. Arrigo, A. Frache // Journal of Polymers and the Environment. – 2022. – V. 30. – № 1. – P. 102–113.

95. Auras, R. An overview of polylactides as packaging materials / R. Auras, B. Harte, S. Selke // Macromolecular Bioscience. – 2004. – V. 4. – № 9. – P. 835–864.

96. Yu, Q. The Semicrystalline Morphology of Polybutylene Succinate Supports a General Scheme Based on Intracrystalline Dynamics / Q. Yu, A. Anuar, A. Petzold, J. Balko, K. Saalwächter, T. Thurn-Albrecht // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2023. – V. 224. – P. 2200459.

97. Padwa, A. R. Branched PHA compositions, methods for their production, and use in applications / A. R. Padwa, Y. Kann // EP2291429B1. – 2013.

98. Rudin, A. A study of melt density of flowing linear polyethylene / A. Rudin, R. Chang // Journal of Applied Polymer Science. – 1978. – V. 22. – № 3. – P. 781–799.

99. Crist, B. Mechanical Properties of Model Polyethylenes : Tensile Elastic Modulus and Yield Stress / B. Crist, C. J. Fisher, P. R. Howard // Macromolecules. – 1989. – V. 22. – P. 1709–1718.

100. Roohi. PHB (poly- β -hydroxybutyrate) and its enzymatic degradation / Roohi, M. R. Zaheer, M. Kuddus // Polymers for Advanced Technologies. – 2018. – V. 29. –

P. 30–40.

101. Miyata, T. Crystallization behaviour of poly(tetramethylene succinate) / T. Miyata, T. Masuko // *Polymer*. – 1998. – V. 39. – № 6-7. – P. 1399–1404.

102. Yu, Q. The Semicrystalline Morphology of Polybutylene Succinate Supports a General Scheme Based on Intracrystalline Dynamics / Q. Yu, A. Anuar, A. Petzold, J. Balko, K. Saalwächter, T. Thurn-Albrecht // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2023. – V. 224. – № 9. – P. 1–9.

103. Belmares, M. Hildebrand and hansen solubility parameters from molecular dynamics with applications to electronic nose polymer sensors / M. Belmares, M. Blanco, W. A. Goddard, R. B. Ross, G. Caldwell, S. H. Chou, J. Pham, P. M. Olofson, C. Thomas // *Journal of Computational Chemistry*. – 2004. – V. 25. – № 15. – P. 1814–1826.

104. Jiao, J. Polymer interface instability caused by a grafting reaction / J. Jiao, E. J. Kramer, S. De Vos, M. Möller, C. Koning // *Polymer*. – 1999. – V. 40. – № 12. – P. 3585–3588.

105. Harris, J. G. Liquid-vapor interfaces of alkane oligomers. Structure and thermodynamics from molecular dynamics simulations of chemically realistic models / J. G. Harris // *Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – V. 96. – № 12. – P. 5077–5086.

106. Meenakshisundaram, V. Designing Sequence-Specific Copolymer Compatibilizers Using a Molecular-Dynamics-Simulation-Based Genetic Algorithm / V. Meenakshisundaram, J. H. Hung, T. K. Patra, D. S. Simmons // *Macromolecules*. – 2017. – V. 50. – № 3. – P. 1155–1166.

107. Gu, L. Evaluating PE/PLA interfacial tension using ternary immiscible polymer blends / L. Gu, C. W. Macosko // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2021. – V. 138. – № 26. – P. 3–7.

108. Su, C. H. The Mechanical Behaviors of Polyethylene/Silver Nanoparticle Composites: an Insight from Molecular Dynamics study / C. H. Su, H. L. Chen, S. P. Ju, H. Y. Chen, C. W. Shih, C. T. Pan, T. D. You // *Scientific Reports*. – 2020. – V. 10. – № 1. – P. 1–14.

109. Lyulin, A. V. Interfacial and topological effects on the glass transition in free-standing polystyrene films / A. V. Lyulin, N. K. Balabaev, A. R. C. Baljon, G. Mendoza, C. W. Frank, D. Y. Yoon // *Journal of Chemical Physics*. – 2017. – V. 146. – № 20. – P. 203314.
110. Lyulin, S. V. Thermal properties of bulk polyimides: Insights from computer modeling versus experiment / S. V. Lyulin, S. V. Larin, A. A. Gurtovenko, V. M. Nazarychev, S. G. Falkovich, V. E. Yudin, V. M. Svetlichnyi, I. V. Gofman, A. V. Lyulin // *Soft Matter*. – 2014. – V. 10. – № 8. – P. 1224–1232.
111. Soldera, A. Glass transition of polymers: Atomistic simulation versus experiments / A. Soldera, N. Metatla // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2006. – V. 74. – № 6. – P. 1–6.
112. Afzal, M. A. F. High-Throughput Molecular Dynamics Simulations and Validation of Thermophysical Properties of Polymers for Various Applications / M. A. F. Afzal, A. R. Browning, A. Goldberg, M. D. Halls, J. L. Gavartin, T. Morisato, T. F. Hughes, D. J. Giesen, J. E. Goose // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2021. – V. 3. – № 2. – P. 620–630.
113. Patrone, P. N. Uncertainty quantification in molecular dynamics studies of the glass transition temperature / P. N. Patrone, A. Dienstfrey, A. R. Browning, S. Tucker, S. Christensen // *Polymer*. – 2016. – V. 87. – P. 246–259.
114. Simon, J. DSC study of the effect of irradiation upon the glass transition temperature (T_g) of polyethylene / J. Simon, C. L. Beatty, F. E. Karasz // *Journal of Thermal Analysis*. – 1975. – V. 7. – P. 187–190.
115. Fakhraai, Z. Probing slow dynamics in supported thin polymer films / Z. Fakhraai, J. A. Forrest // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95. – № 2. – P. 1–4.
116. Nazarychev, V. M. Molecular dynamics simulations of uniaxial deformation of thermoplastic polyimides / V. M. Nazarychev, A. V. Lyulin, S. V. Larin, A. A. Gurtovenko, J. M. Kenny, S. V. Lyulin // *Soft Matter*. – 2016. – V. 12. – № 17. – P. 3972–3981.
117. Jacob, G. C. Strain rate effects on the mechanical properties of polymer

- composite materials / G. C. Jacob, J. M. Starbuck, J. F. Fellers, S. Simunovic, R. G. Boeman // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – V. 94. – № 1. – P. 296–301.
118. Nazarychev, V. M. Simulating local mobility and mechanical properties of thermostable polyimides with different dianhydride fragments / V. M. Nazarychev, A. Y. Dobrovskiy, S. V. Larin, A. V. Lyulin, S. V. Lyulin // *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. – 2018. – V. 56. – № 5. – P. 375–382.
119. Haward, R. N. The derivation of a strain hardening modulus from true stress-strain curves for thermoplastics / R. N. Haward // *Polymer*. – 1994. – V. 35. – № 18. – P. 3858–3862.
120. Hudzinsky, D. Mechanical properties and local mobility of atactic-polystyrene films under constant-shear deformation / D. Hudzinsky, M. A. J. Michels, A. V. Lyulin // *Journal of Chemical Physics*. – 2012. – V. 137. – № 12. – P. 124902.
121. Yamamoto, T. Molecular dynamics in fiber formation of polyethylene and large deformation of the fiber / T. Yamamoto // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – № 12. – P. 3086–3097.
122. Shimizu, F. Theory of shear banding in metallic glasses and molecular dynamics calculations / F. Shimizu, S. Ogata, J. Li // *Materials Transactions*. – 2007. – V. 48. – № 11. – P. 2923–2927.
123. Fang, Q. Revealing the deformation mechanism of amorphous polyethylene subjected to cycle loading: Via molecular dynamics simulations / Q. Fang, Y. Tian, H. Wu, J. Li // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – № 56. – P. 32377–32386.
124. Wu, W. P. Molecular dynamics study of the nanoindentation behavior of cu₆₄zr₃₆/cu amorphous/crystalline nanolaminate composites / W. P. Wu, D. Sopy, J. Eckert // *Materials*. – 2021. – V. 14. – № 11. – P. 1–12.
125. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2009. – V. 18. – № 1. – P. 015012.
126. Lopera-Valle, A. Influence of epoxidized Canola Oil (eCO) and Cellulose Nanocrystals (CNCs) on the mechanical and thermal properties of polyhydroxybutyrate

- (PHB)-Poly(lactic acid) (PLA) blends / A. Lopera-Valle, J. V. Caputo, R. Leão, D. Sauvageau, S. M. Luz, A. Elias // *Polymers*. – 2019. – V. 11. – № 6. – P. 933.
127. Huang, C. H. C. C. Predicting the permeability and tensile properties of multilayer films from the properties of the individual component layers / C. H. C. C. Huang, W. Jiann-Shing, C. H. C. C. Huang // *Polymer Journal*. – 2004. – V. 36. – № 5. – P. 386–393.
128. Rathfon, J. M. Confinement effects on chain entanglement in free-standing polystyrene ultrathin films / J. M. Rathfon, R. W. Cohn, A. J. Crosby, J. P. Rothstein, G. N. Tew // *Macromolecules*. – 2011. – V. 44. – № 13. – P. 5436–5442.
129. Chang, J. Thickness Dependence of the Young's Modulus of Polymer Thin Films / J. Chang, K. B. Toga, J. D. Paulsen, N. Menon, T. P. Russell // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51. – № 17. – P. 6764–6770.
130. Kolařík, J. Positive deviations of the modulus and yield strength of blends consisting of partially miscible polymers / J. Kolařík // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2000. – V. 39. – № 1. – P. 53–66.
131. Zhang, Z. An optimized molecular potential for carbon dioxide / Z. Zhang, Z. Duan // *Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. – № 21. – P. 214507.
132. Fischer, J. Thermodynamic perturbation theory for molecular liquid mixtures / J. Fischer, S. Lago // *The Journal of Chemical Physics*. – 1983. – V. 78. – № 9. – P. 5750–5758.
133. Widom, B. Some topics in the theory of fluids / B. Widom // *The Journal of Chemical Physics*. – 1963. – V. 39. – № 11. – P. 2808–2812.
134. Dobrovskiy, A. Y. The Transport Properties of Semi-Crystalline Polyetherimide BPDA-P3 in Amorphous and Ordered States: Computer Simulations / A. Y. Dobrovskiy, V. M. Nazarychev, I. V. Volgin, S. V. Lyulin // *Membranes*. – 2022. – V. 12. – № 9. – P. 856.
135. Volgin, I. V. Solubility of Gases and Free Volume Evolution in R-BAPB Polyimide: Molecular Dynamics Simulations and Analytical Theory Insights into Cooling Velocity Effect / I. V. Volgin, M. V. Andreeva, S. V. Larin, L. I. Klushin, S. V.

Lyulin // *Macromolecules*. – 2024. – V. 57. – № 2. – P. 586–596.

136. Siracusa, V. Gas transport phenomena and polymer dynamics in PHB/PLA blend films as potential packaging materials / V. Siracusa, S. Karpova, A. Olkhov, A. Zhulkina, R. Kosenko, A. Iordanskii // *Polymers*. – 2020. – V. 12. – № 3. – P. 647.

137. Komatsuka, T. Characterization and gas transport properties of poly(lactic acid) blend membranes / T. Komatsuka, A. Kusakabe, K. Nagai // *Desalination*. – 2008. – V. 234. – № 1-3. – P. 212–220.

138. Bao, L. Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited / L. Bao, J. R. Dorgan, D. Knauss, S. Hait, N. S. Oliveira, I. M. Maruccho // *Journal of Membrane Science*. – 2006. – V. 285. – № 1-2. – P. 166–172.

139. Siparsky, G. L. Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends / G. L. Siparsky, K. J. Voorhees, J. R. Dorgan, K. Schilling // *Journal of Environmental Polymer Degradation*. – 1997. – V. 5. – № 3. – P. 125–136.

140. Saiga, T. Water vapor solubility of poly(lactic acid) films modified the surface by vacuum ultraviolet irradiation / T. Saiga, S. Sato, K. Nagai // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – V. 132. – P. 42200.

141. Aragón-Gutierrez, A. Hybrid biocomposites based on poly(Lactic acid) and silica aerogel for food packaging applications / A. Aragón-Gutierrez, M. P. Arrieta, M. López-González, M. Fernández-García, D. López // *Materials*. – 2020. – V. 13. – № 21. – P. 4910.

142. Miguel, O. Survey on transport properties of liquids, vapors, and gases in biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) / O. Miguel, M. J. Fernandez-Berridi, J. J. Iruin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – V. 64. – № 9. – P. 1849–1859.

143. Miguel, O. Blends of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with synthetic poly(3-hydroxybutyrate) and poly(epichlorohydrin): Transport properties of carbon dioxide and water vapour / O. Miguel, J. L. Egiburu, J. J. Iruin // *Polymer*. – 2001. – V. 42. – № 3. – P. 953–962.

144. Flaconnèche, B. Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly (Vinylidene Fluoride) Article / B. Flaconnèche, J. Martin, M. H. H. Klopffer, B. Flaconnèche, J. Martin, M. H. H. Klopffer // *Oil & Gas Science and Technology*. – 2001. – V. 56. – № 3. – P. 261–278.
145. Knizhnik, A. Gas Barrier Properties of Multilayer Polymer–Clay Nanocomposite Films: A Multiscale Simulation Approach / A. Knizhnik, P. Komarov, B. Potapkin, D. Shirabaykin, A. Sinitsa, S. Trepalin // *Minerals*. – 2023. – V. 13. – № 9. – P. 1151.
146. Lee, J. H. Investigation of the Gas Permeation Properties Using the Volumetric Analysis Technique for Polyethylene Materials Enriched with Pure Gases under High Pressure: H₂, He, N₂, O₂ and Ar / J. H. Lee, Y. W. Kim, J. K. Jung // *Polymers*. – 2023. – V. 15. – № 19. – P. 4019.
147. Courgneau, C. Effect of crystallization on barrier properties of formulated polylactide / C. Courgneau, S. Domenek, R. Lebossé, A. Guinault, L. Avérous, V. Ducruet // *Polymer International*. – 2012. – V. 61. – № 2. – P. 180–189.
148. Hofmann, D. Free volume distributions in ultrahigh and lower free volume polymers: Comparison between molecular modeling and positron lifetime studies / D. Hofmann, M. Heuchel, Y. Yampolskii, V. Khotimskii, V. Shantarovich // *Macromolecules*. – 2002. – V. 35. – № 6. – P. 2129–2140.
149. Hofmann, D. Molecular modeling investigation of free volume distributions in stiff chain polymers with conventional and ultrahigh free volume: Comparison between molecular modeling and positron lifetime studies / D. Hofmann, M. Entrialgo-Castano, A. Lerbret, M. Heuchel, Y. Yampolskii // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – № 22. – P. 8528–8538.
150. Mazo, M. Structure and properties of high and low free volume polymers studied by molecular dynamics simulation / M. Mazo, N. Balabaev, A. Alentiev, I. Strelnikov, Y. Yampolskii // *Computation*. – 2019. – V. 7. – № 2. – P. 12–14.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

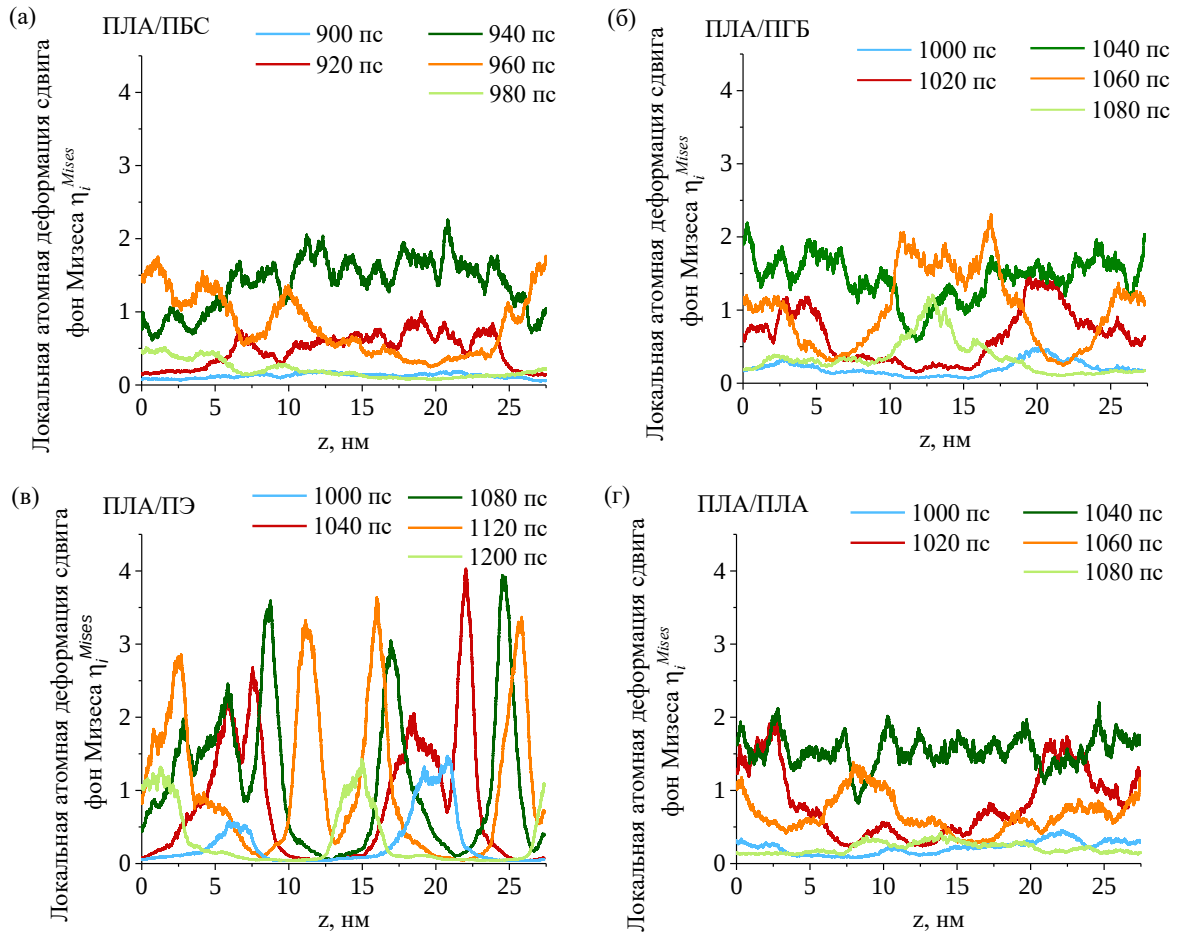


Рисунок А.1 – Распределения локальной атомной деформации сдвига фон Мизеса

η_i^{Mises} в различные моменты времени моделирования процесса деформации сдвига для многослойной системы (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ, (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 7.5$ нм

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю к.ф.-м.н. С.В. Ларину за руководство работой и неоценимую помощь на всех этапах её выполнения, а также за всестороннюю поддержку в процессе написания диссертации. Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. В.М. Назарычеву за выполнение расчетов парциальных зарядов атомов. Также автор благодарит коллег, а именно коллектив лабораторий №7, 22 и 23 филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н. С.В. Люлина, д.ф.-м.н. А.А. Гуртовенко, д.ф.-м.н. А.А. Полоцкого, к.ф.-м.н. А.А. Меркурьеву, к.ф.-м.н. И.В. Волгина, к.ф.-м.н. А.Ю. Добровского, к.ф.-м.н. Н.В. Лукашеву, к.ф.-м.н. В.П. Тощевику, к.х.н. А.С. Иванову, к.х.н. А.Л. Николаеву, к.х.н. Е.Н. Быкову, И.В. Кунцмана за плодотворные дискуссии и поддержку во время написания данной работы.

Компьютерное моделирование было выполнено с использованием вычислительных ресурсов кластера филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (<http://ckp.nrcki.ru>) и центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.