

МЕЛЬНИКОВА
Софья Дмитриевна

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

Специальность 1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Гатчина
2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Научный руководитель: **Ларин Сергей Владимирович,**
кандидат физико-математических наук.

Официальные оппоненты: **Василевская Валентина Владимировна,**
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующая лабораторией компьютерного
моделирования макромолекул Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Крамаренко Елена Юльевна,
доктор физико-математических наук, доцент,
профессор кафедры физики полимеров и кристаллов
Физического факультета Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В.
Ломоносова».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет».

Защита диссертации состоится « 1 » октября 2026 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 75.1.082.01 на базе федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ (Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1, тел.: +7 (84371) 460-44) и на сайте по адресу:
https://www.pnpi.nrcki.ru/images/nauka/dissovet/75108201/MelnikovaSD/Dissertacia_Melnikova.pdf

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью, просим отправлять по адресу:

188300, Россия, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова роща, д. 1,
Диссертационный совет 75.1.082.01, e-mail: dissovet_macro@pnpi.nrcki.ru

Автореферат разослан « » _____ 2026 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Кононова Светлана Викторовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. 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 характеристик материала, а также хороших механических и теплофизических свойств. Кроме того, не менее важными аспектами являются 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 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 характеристики многослойных полимерных пленок могут оказывать влияние различные факторы. К ним относятся состав и структура слоев, а также совместимость 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 и др.). Такие особенности 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. Наряду с этим, 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 O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных полимерных пленках.

Таким образом, коэкструзионные многослойные полимерные пленки представляют собой перспективные упаковочные материалы, однако их разработка и внедрение требуют 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 может быть наиболее

эффективно 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Глава 1 содержит обзор современного состояния исследований, посвященных коэкструзионным многослойным полимерным пленкам. Особое внимание уделено рассмотрению факторов, которые могут существенно влиять на структуру и свойства таких материалов, а именно состава слоев и совместимости полимеров в слоях пленки, межслойной диффузии, степени кристалличности полимерных слоев, толщины слоев и геометрических ограничений, возникающих в пленках. Сделан вывод о высокой эффективности использования полноатомного компьютерного моделирования методом молекулярной динамики при исследовании на фундаментальном уровне взаимосвязи между структурой и свойствами многослойных пленок с учетом различных факторов, которые могут влиять на характеристики материала.

ГЛАВА 2. МОДЕЛИ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

В Главе 2 приведено описание моделей многослойных полимерных пленок и методики компьютерного моделирования. Также представлена валидация моделей.

2.1. Описание исследуемых моделей многослойных полимерных пленок

Были рассмотрены полноатомные модели многослойных пленок на основе таких полимеров, как полилактид (ПЛА), полибутиленисукцинат (ПБС),

поли-3-гидроксибутират (ПГБ) и полиэтилен (ПЭ), Рисунок 1. Во всех типах моделей многослойных пленок одним из компонентов является ПЛА — наиболее распространенный на сегодняшний день биоразлагаемый полимер. К биоразлагаемым полимерам также относятся ПГБ и ПБС.

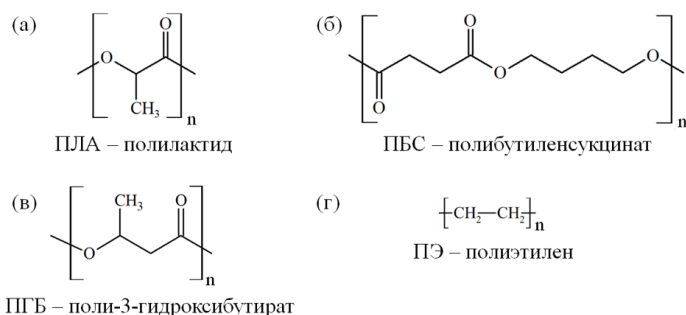


Рисунок 1 – Химическая структура повторяющегося звена (а) ПЛА, (б) ПБС, (в) ПГБ и (г) ПЭ

Моделирование с помощью метода молекулярной динамики (МД) выполнялось для многослойных систем четырех типов: ПЛА/ПЛА (однокомпонентные системы со слоями одного и того же полимера), ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ, Рисунок 2. Системы ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС состояли из совместимых при выбранных в работе масштабах длин цепей полимеров, ПЛА/ПЭ — из полностью несовместимых полимеров. Для каждого типа модельных многослойных пленок толщина слоев варьировалась на наномасштабе: были рассмотрены системы с толщиной слоев $h \approx 4$ нм, близкой к величине радиуса инерции (R_g) рассматриваемых в моделировании полимеров, а также с толщиной слоев $h \approx 7.5$ нм, т.е. около $2 \cdot R_g$. Кроме того, при моделировании ПЭ наблюдалась тенденция к упорядочению цепей полимера и переходу от аморфного к частично кристаллическому состоянию, что открыло возможности для дополнительного анализа влияния кристалличности полимеров в слоях на свойства пленок. Выбор набора рассмотренных в работе систем позволил провести комплексную оценку влияния различных факторов, таких как состав слоев, совместимость полимеров в слоях, степень кристалличности слоев, толщина слоев (при значениях, близких к R_g полимеров) на структуру и свойства многослойных пленок.

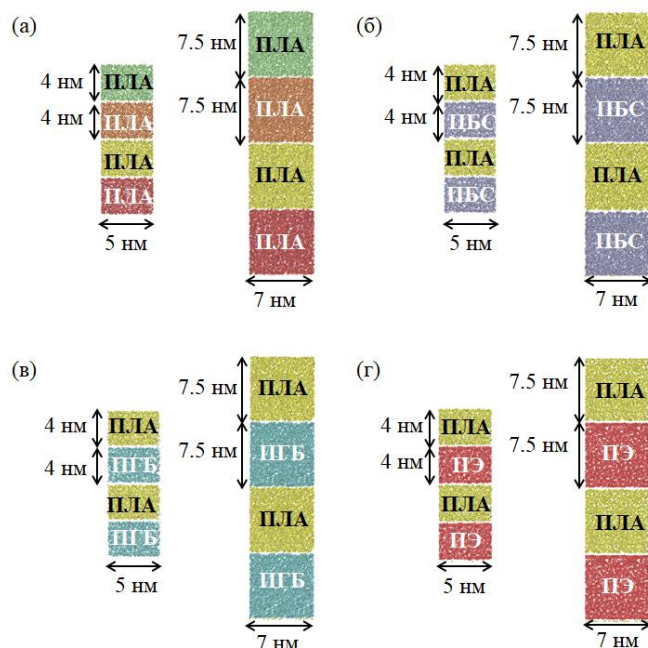


Рисунок 2 – Мгновенные конфигурации многослойных полимерных пленок, рассматриваемых в моделировании: (а) ПЛА/ПЛА, (б) ПЛА/ПБС, (в) ПЛА/ПГБ, (г) ПЛА/ПЭ с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм в начальный момент моделирования

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 [K. Jamshidi et al., Polymer, 1988, 29 (12), 2229]. Молекулярная масса цепей ПЛА была порядка 11000 г/моль. Для ПБС рассматривались цепи со степенью полимеризации $n = 60$, молекулярная масса таких цепей около 10000 г/моль. В случае ПГБ $n = 150$, молекулярная масса порядка 13000 г/моль. Для ПЭ $n = 250$, молекулярная масса 7000 г/моль. Количество цепей на один слой в случае систем с толщиной слоев $h = 4$ нм для ПЛА, ПБС и ПЭ равнялось 5, для ПГБ – 4. Число цепей на один слой в системах с $h = 7.5$ нм было в 4 раза выше. В 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 примерно одинаковой.

2.2. Методика компьютерного моделирования

Компьютерное моделирование проводилось с использованием программного пакета Gromacs [D. Van Der Spoel et al., Journal of Computational Chemistry, 2005, 26 (16), 1701]. Для описания валентных и невалентных взаимодействий между атомами применялось силовое поле GAFF [J. Wang et al., Journal of Computational Chemistry, 2004, 25, 1157]. Данное силовое поле успешно использовалось ранее в моделировании методом молекулярной динамики систем на основе ПЛА, ПГБ, ПБС и ПЭ [A.D. Glova et al, Macromolecules, 2018, 51(2), 552; S. Iwata et al., Journal of Molecular Modeling, 2017, 23(10), 274; I.S. Kuryndin et al., Journal of Applied Polymer Science. 2025, 142 (30), e57219; A. Yamaguchi et al., Carbohydrate Polymers, 2024, 333, 122005].

На первом этапе для каждого из полимеров создавались однослойные системы (для ПЛА, ПБС и ПЭ – 5 цепей на слой, ПГБ – 4 цепи). 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 [M. Shi et al., Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(37), 10018]. Моделирование систем, ограниченных двумя стенками вдоль оси z , проводилось для получения однослойных плоских систем, которые затем использовались для создания начальных конфигураций моделей многослойных пленок. После сжатия выполнялось уравнивание однослойных систем с двумя стенками в течение 100 нс в NPT ансамбле при температуре 600 K. В полученных системах плотность в плоскости xy была распределена равномерно. Затем проводилось ступенчатое снижение температуры до 550 K со скоростью 10^9 K/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 в плоскости xy около 5 нм x 5 нм и 3.5 нм x 3.5 нм.

На следующем этапе на основе однослойных систем создавались многослойные системы ПЛА/ПЛА, ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ с двумя различными толщинами слоев, Рисунок 2. Модельные пленки состояли из 4-х слоев, во всех направлениях применялись периодические граничные условия, стенки вдоль оси z удалялись. Чтобы размеры ячейки моделирования не были близки к R_g полимеров, многослойные системы с толщиной слоев $h = 7.5$ нм были увеличены вчетверо в плоскости xy так, что размер ячейки моделирования в этой плоскости стал 7 нм x 7 нм вместо 3.5 нм x 3.5 нм. Число цепей на один слой в итоге стало в 4 раза больше.

Моделирование многослойных систем проводилось в NPT ансамбле при температуре 550 K и давлении 1 бар в течение 500 нс для систем с толщиной слоев $h = 4$ нм и в течение 300 нс для систем с $h = 7.5$ нм. Температура моделирования $T = 550$ K значительно превышала экспериментальные температуры плавления ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ, а также была близка к температуре переработки данных полимеров. Моделирование при повышенной температуре позволяло приблизительно воспроизвести процесс создания многослойной пленки при коэкструзии. Для поддержания постоянной температуры и давления использовались термостат Нозе-Гувера и полуизотропный баростат Парринелло-Рамана. При этом размеры ячейки

моделирования вдоль оси z оставались постоянными, по аналогии с работой Shi и соавторов [M. Shi et al., Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(37), 10018].

На следующем этапе проводилось ступенчатое охлаждение систем ПЛА/ПЛА, ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ от 550 К до 150 К и систем ПЛА/ПЭ от 550 К до 100 К со скоростью охлаждения $2.5 \cdot 10^9$ К/с с использованием изотропного баростата Парринелло-Рамана. Конфигурации систем после охлаждения использовались для анализа механических свойств исследуемых пленок и процессов массопереноса в таких материалах.

В целях сравнения в работе также проводилось моделирование систем на основе полимеров, из которых состояли многослойные системы (ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ). Процедура и параметры моделирования были аналогичными.

2.3. Валидация моделей

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. 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 3. Для всех систем на распределениях плотности наблюдаются два больших пика вблизи стенок. Это согласуется с известными в литературе данными для полимерных цепей вблизи непроницаемой плоской поверхности [J.H. Jang et al., Polymer, 1999, 40(16), 4685; S.G. Falkovich et al., RSC Advances, 2014, 4(89), 48606]. Для однослойных систем с толщиной $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм за флуктуациями в приповерхностной области следует область плато, где плотность достигает постоянного значения. Для системы на основе ПЛА с толщиной менее 4 нм ($h = 2.3$ нм, пунктир) приповерхностные области перекрываются, область плато на профиле плотности отсутствует. Можно ожидать, что многослойные системы с такими тонкими слоями не будут стабильными и слои будут быстро перемешиваться. Как следствие, в работе для создания модельных многослойных пленок были выбраны однослойные системы с толщиной 4 нм и 7.5 нм.

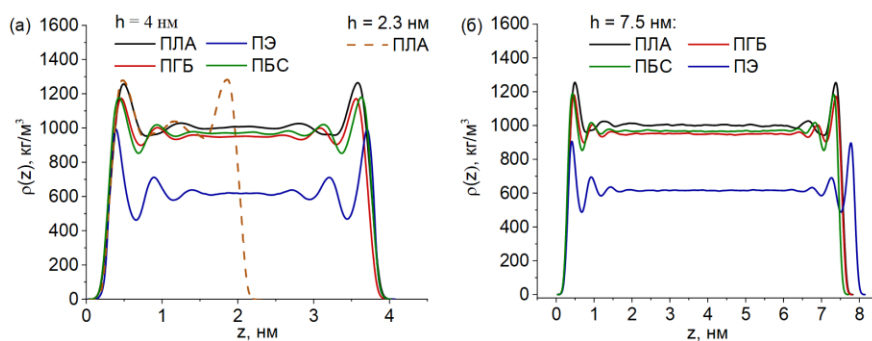


Рисунок 3 – Профили плотности для однослойных систем на основе ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ толщиной (а) $h = 4$ нм (пунктирная линия соответствует однослойной системе на основе ПЛА толщиной $h = 2.3$ нм) и (б) для однослойных систем толщиной $h = 7.5$ нм

Дополнительно проводилась оценка размеров полимерных цепей в многослойных системах при длительном моделировании при $T = 550$ К. Показано, что выбранные в работе величины толщины слоев в многослойных пленках $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм близки к радиусу инерции полимеров R_g в моделировании и к $2 \cdot R_g$, соответственно.

Профили плотности (Рисунок 3) были рассчитаны для полимеров при температуре 600 К, которая значительно превышает экспериментальные температуры плавления ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ. Плотность ПЛА в моделировании при 600 К примерно равна 1.0 г/см³, как видно из области плато на Рисунке 3, что близко к экспериментальной плотности расплава ПЛА (1.07 г/см³ при 440 К) [S. Farah et al., Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107, 367]. Для ПГБ плотность в моделировании при 600 К также близка к экспериментальной плотности расплава ПГБ. Аналогично для ПЭ. Некоторая разница с экспериментальными значениями может быть объяснена более высокой температурой в моделировании, чем в эксперименте.

Для систем, охлажденных в моделировании до комнатной температуры, значения плотности всех рассмотренных полимеров также близки к экспериментальным. Так, плотность ПЛА в моделировании при комнатной температуре равна 1.2 г/см^3 , что близко к экспериментальному значению для аморфного ПЛА в твердом состоянии (1.25 г/см^3) [S. Farah et al., *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 107, 367]. Некоторое снижение плотности в моделировании по сравнению с экспериментом может быть следствием значительно более высокой скорости охлаждения модельных систем. Плотность ПЭ при 290 К в моделировании 0.8 г/см^3 , что также близко к плотности аморфной фазы полиэтилена (0.85 г/см^3) [B. Crist et al., *Macromolecules*, 1989, 22, 1709]. Плотности 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 [Roohi et al., *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29, 30; T. Miyata et al., *Polymer*, 1998, 39, 1399].

Выполненная в работе валидация используемых моделей показала корректность выбора силового поля и параметров моделирования для изучения свойств исследуемых систем.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

В данной главе представлены результаты анализа структуры многослойных систем и процесса межслойной диффузии в пленках. Также выполнено исследование влияния совместимости полимеров в слоях и толщины слоев при значениях, близких к R_g и $2 \cdot R_g$, полимеров на теплофизические характеристики многослойных пленок.

3.1. Особенности структуры многослойных полимерных пленок

Межслойная диффузия играет важную роль при формировании структуры многослойных полимерных пленок. Совместимость полимеров в слоях существенно влияет на данный процесс. Также структура пленки зависит от толщины слоев. В работе проводился анализ профилей плотности для слоев полимеров в системах при различном времени моделирования при температуре $T = 550 \text{ К}$. На Рисунке 4 представлены профили плотности для случая систем с толщиной слоев $h = 7.5 \text{ нм}$. Для многослойных систем с совместимыми полимерами в слоях ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА при $h = 7.5 \text{ нм}$ проникновения полимерных цепей через соседний слой за 300 нс моделирования не происходило. В работе показано, что доля межфазных областей в системах увеличивалась при уменьшении толщины слоев от 7.5 нм до 4 нм.

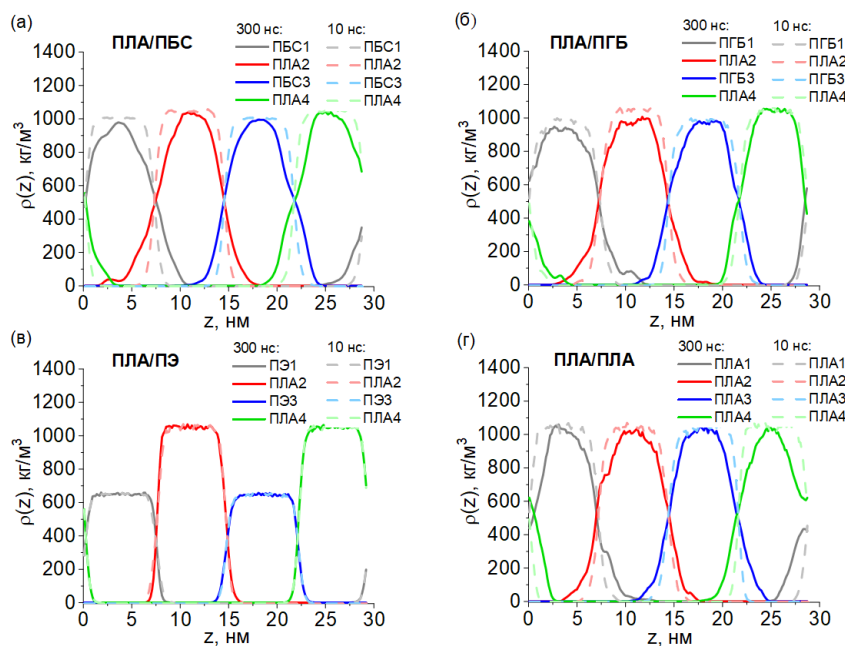


Рисунок 4 – Профили плотности для многослойных систем (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ и (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 7.5 \text{ нм}$ при различном времени моделирования. Цифры 1–4 в обозначениях указывают на порядковый номер слоя в четырехслойных моделях относительно начала координат по оси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

Для модельных многослойных пленок на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ практически не наблюдалось 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.

Таким образом, для систем ПЛА/ПЭ на профилях плотности наблюдалась картина, характерная для полностью несовместимых полимеров. В случае систем ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС наблюдалась значительная межслойная диффузия, что характерно для совместимых полимеров. Для всех систем за время моделирования слоистая структура сохранялась, полного перемешивания слоев не происходило.

Совместимость полимеров в слоях системы ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС при выбранных степенях полимеризации, как и несовместимость полимеров в пленках ПЛА/ПЭ, подтверждалась также с помощью оценки параметров растворимости Гильдебранда δ [M. Belmares et al., Journal of Computational Chemistry, 2004, 25(15), 1814].

Для более детального анализа была проведена оценка зависимости глубины межслойной диффузии цепей полимеров Z от времени моделирования, по аналогии с работой [M. Shi et al., Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(37), 10018]. Значение Z рассчитывалось следующим образом: $Z = \frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} |z_i - z_{init}|$, 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 5 представлена зависимость глубины межслойной диффузии Z от времени моделирования при высокой температуре 550 К для рассматриваемых многослойных систем с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм.

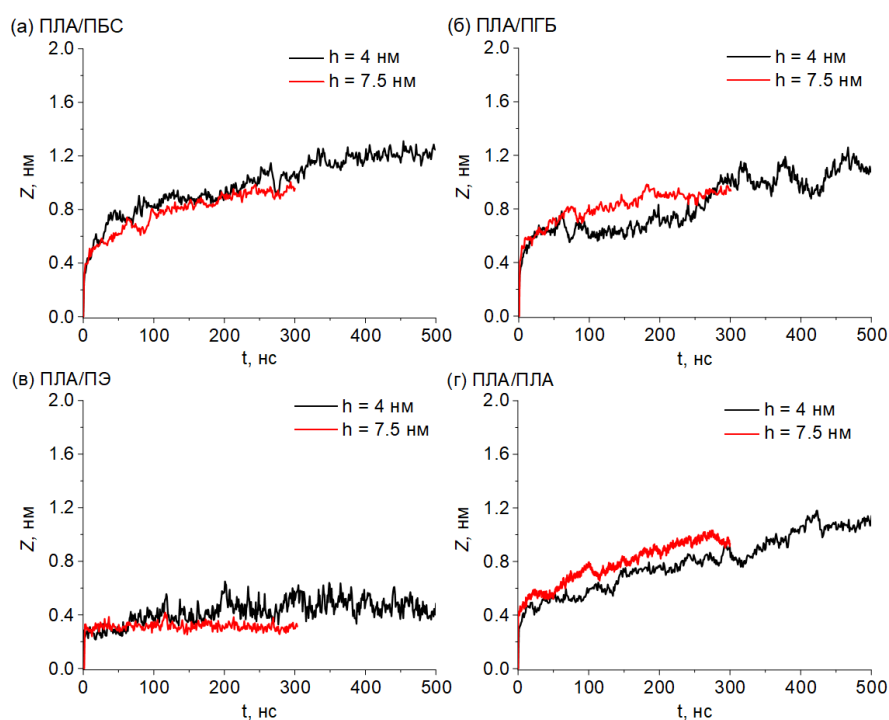


Рисунок 5 – Глубина межслойной диффузии цепей полимеров Z в зависимости от времени моделирования для многослойных систем (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ и (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм

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 5а,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 наблюдается после ~ 300 – 320 нс моделирования. Конфигурации систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ, полученные при достижении метастабильного состояния, использовались

как начальные для проведения процедуры охлаждения. Для выбранных конфигураций сохраняется слоистость систем, но при этом уже наблюдается значительная межслойная диффузия и образование межфазных областей. Для однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА глубина межслойной диффузии Z , как и ожидалось, постепенно увеличивается со временем моделирования, Рисунок 5г.

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 5в. 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. Данный процесс является редким и возможен из-за малой толщины слоев. Межфазная область в системах ПЛА/ПЭ мала, что является следствием несовместимости полимеров в слоях пленки.

Дополнительно с целью оценки стабильности слоистой структуры был выполнен расчет поверхностного натяжения для пленок ПЛА/ПЭ, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПБС при температуре 450 К [J. Jiao et al., Polymer, 1999, 40(12), 3585]. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными для систем ПЛА/ПЭ [L. Gu et al., Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(26), 3]. Показано, 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

Отдельный 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. В целях ответа на данный вопрос был проведен анализ среднеквадратичного смещения (mean squared displacement, MSD) атомов полимеров. Расчет проводился вдоль трех направлений: x , y (в плоскости слоев пленки) и z (вдоль нормали к плоскости слоев) при $T = 550$ К. Показано, что атомы как цепей ПЭ, так и ПЛА диффундируют быстрее в плоскости слоев, чем вдоль нормали к границе слоев, Рисунок 6. 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 R_g полимеров, анизотропия увеличивалась, что может быть следствием увеличения влияния геометрических ограничений в пленке. С увеличением времени моделирования анизотропия растет, MSD вдоль оси z стремится выйти на плато, что соответствует ограниченной подвижности полимеров. Для систем на основе совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ такой анизотропии подвижности цепей не наблюдалось. Возникновение анизотропии подвижности цепей в случае несовместимых полимеров в слоях пленки говорит о наличии существенных геометрических ограничений для таких систем, что может значительно сказываться на свойствах многослойных пленок.

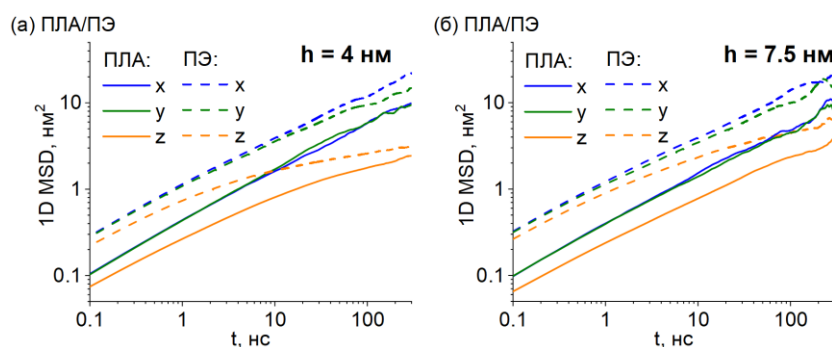


Рисунок 6
Среднеквадратичное смещение атомов полимеров вдоль трех направлений осей (x , y и z) для многослойных систем ПЛА/ПЭ с толщиной слоев (а) $h = 4$ нм и (б) $h = 7.5$ нм. Данные представлены в логарифмических координатах

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

В целях анализа теплофизических свойств многослойных полимерных пленок проводилась оценка температур 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 T_g .

Температурные зависимости удельного объема в процессе охлаждения для модельных многослойных пленок с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм представлены на Рисунке 7. В случае систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА на зависимостях выделяется одна температура стеклования. Полученные в моделировании значения T_g для систем ПЛА/ПБС (370 К) и ПЛА/ПГБ (390 К) близки к среднему значению T_g соответствующих полимеров (T_g (ПЛА) ≈ 420 К, T_g (ПГБ) ≈ 370 К, T_g (ПБС) ≈ 330 К). Таким образом, для модельных многослойных пленок на основе совместимых полимеров и при толщине слоев, близкой к $2 \cdot R_g$ и R_g , характерно наличие одной T_g , что обычно типично для смесей из совместимых полимеров. Можно предположить, что такой результат является следствием значительной межслойной диффузии для данных систем, при этом многослойная пленка может быть рассмотрена как совокупность смесей с разной концентрацией двух компонентов пленки.

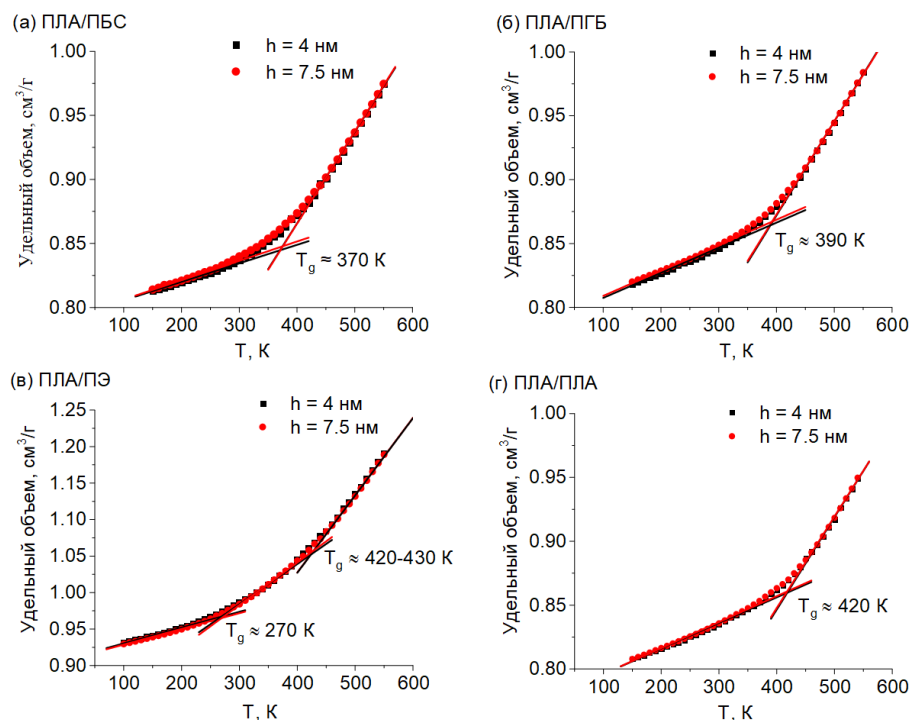


Рисунок 7 – Зависимость удельного объема от температуры моделирования в процессе охлаждения многослойных систем (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ, (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм. Дополнительно показаны линейные аппроксимации зависимостей

Разница на ~ 100 К между значениями T_g в моделировании и экспериментальными данными [L. Aliotta et al., *Polymers*, 2022, 14, 844; N. Koyama et al., *Polymer*, 1997, 38, 1589; J. Simon et al., *Journal of Thermal Analysis*, 1975, 7, 187; T. Messin et al., *Journal of Membrane Science*, 2020, 598, 1] связана со скоростью охлаждения, которая во много раз выше в моделировании, чем в эксперименте. При этом температура стеклования зависит от скорости охлаждения логарифмически [A. Soldera et al., *Soft Matter Physics*, 2006, 74, 1].

На зависимостях для систем ПЛА/ПЭ наблюдаются два перехода (Рисунок 7в), соответствующих раздельному стеклованию ПЛА и ПЭ, что подтверждает присутствие в пленке ПЛА/ПЭ двух несмешивающихся компонентов. Наличие двух температур стеклования предполагается ввиду существенного отклонения зависимости от двух линейных аппроксимаций в диапазоне низких и высоких температур.

Для дополнительной валидации полученных результатов был также применен другой подход с использованием гиперболической аппроксимации зависимостей плотности от температуры [P.N. Patrone et al., Polymer, 2016, 87, 246]. Данный подход также показал наличие одной температуры стеклования для многослойных систем на основе совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров (ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ) и для однокомпонентных систем (ПЛА/ПЛА), тогда как системы на основе несовместимых полимеров (ПЛА/ПЭ) имели две температуры стеклования. Полученные значения T_g были практически равны значениям, полученным с помощью линейных аппроксимаций температурных зависимостей удельного объема (Рисунок 7).

Существенной разницы в температурах стеклования для всех систем при варьировании толщины слоев ($h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм) не выявлялось.

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. Особое внимание уделяется анализу влияния уменьшения толщины слоев до значений, близких к R_g (радиус инерции полимеров), совместимости полимеров в слоях, а также кристалличности слоев на механические свойства пленок.

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

Для многослойных систем при температуре 290 К выполнялась продольная одноосная деформация растяжения вдоль осей x и y (данные направления осей эквивалентны и лежат в плоскости слоев). Абсолютная скорость продольной деформации растяжения была равна 10^{-3} нм/пс для систем с толщиной слоев $h = 4$ нм и $1.4 \cdot 10^{-3}$ нм/пс для систем с толщиной слоев $h = 7.5$ нм. Относительные скорости деформации (соотношение абсолютной скорости деформации и размера ячейки моделирования вдоль оси деформации) для систем с разной толщиной слоев были одинаковыми ($2 \cdot 10^8$ с $^{-1}$). Значение модуля Юнга и предела текучести при деформации растяжения рассчитывались по аналогии с работами [R.N. Haward et al., Polymer, 1994, 35(18), 3858; V.M. Nazarychev et al., Soft Matter, 2016, 12(17), 3972]. Кривые напряжение-деформация были получены посредством усреднения зависимостей для всех охлажденных конфигураций и для двух направлений деформации (вдоль осей x и y).

Деформация сдвига проводилась в плоскостях xz и yz . Абсолютная скорость деформации сдвига была равна 10^{-3} нм/пс для систем с толщиной слоев $h = 4$ нм и $2 \cdot 10^{-3}$ нм/пс для систем с $h = 7.5$ нм. Относительные скорости деформации сдвига для систем с различной толщиной слоев были равны. Модуль сдвига и предел текучести при деформации сдвига определялись по аналогии с работой [D. Hudzinsky et al., Journal of Chemical Physics, 2012, 137(12), 124902].

В целях сравнения аналогично проводился анализ механических характеристик для полимеров ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ.

Для исследования влияния структуры слоев на механические свойства многослойных пленок системы ПЛА/ПЭ дополнительно моделировались при температуре 370 К (что выше T_g ПЭ в моделировании). При достаточно длительном моделировании при 370 К цепи ПЭ имели тенденцию к упорядочению. Такой подход позволил получить системы, где ПЭ в слоях находится в частично кристаллическом состоянии и сравнить результаты со случаем аморфного ПЭ в слоях. Для оценки кристалличности ПЭ $\chi_{ПЭ}$ использовался подход, описанный Yamamoto с соавторами [T. Yamamoto et al., Polymer, 2013, 54, 3086]. ПЛА в моделировании оставался аморфным. Также в работе проводилась оценка локальных пластических деформаций на атомном уровне в процессе сдвиговых деформаций пленок. Для этого выполнялся анализ

локальной атомной деформации сдвига фон Мизеса η_i^{Mises} , рассчитываемой для каждого атома [F. Shimizu et al., Materials Transactions, 2007, 48(11), 2923]. Распределение η_i^{Mises} описывает, насколько неравномерно локальный сдвиг атомов распределен относительно их ближайших соседей в процессе деформации всей системы. Высокие значения η_i^{Mises} говорят о том, что i -ый атом подвергается локальной пластической и сдвиговой деформации [C.H. Su et al., Scientific Reports, 2020, 10, 1].

4.2. Деформация продольного растяжения многослойных полимерных пленок

Анализ модуля Юнга E при деформации продольного растяжения показал, что уменьшение толщины слоев от $h = 7.5$ нм (около $2 \cdot R_g$) до $h = 4$ нм (порядка R_g полимеров) приводит к увеличению модуля Юнга на $\sim 10\%$ как для пленок с совместимыми полимерами в слоях ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ, так и для пленок на основе несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ (с аморфным ПЭ), см. Рисунок 8. Данный эффект значительно проявляется только в случае аморфных полимеров в слоях. Для многослойных пленок с частично кристаллическим ПЭ в слоях не наблюдается существенного роста модуля Юнга при уменьшении толщины слоев до размеров, близких к R_g полимеров ($h = 4$ нм). Для однокомпонентных систем ПЛА/ПЛА модуль Юнга также практически не менялся. При этом модули Юнга многослойных пленок близки к средним значениям для компонентов систем, что соответствует «правилу смесей» [A. Lopera-Valle et al., Polymers, 2019, 11(6), 933].

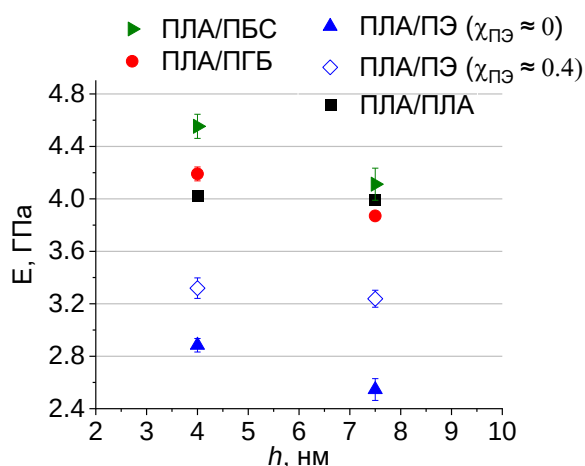


Рисунок 8 – Модуль Юнга E для многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ (с частично кристаллическим ПЭ в слоях, характеризующимся степенью кристалличности $\chi_{ПЭ} \approx 0.4$, и с аморфным ПЭ в слоях $\chi_{ПЭ} \approx 0$) и ПЛА/ПЛА в зависимости от толщины слоев h

В работе был сделан вывод, что увеличение модуля Юнга при уменьшении толщины слоев h до значений порядка R_g в двухкомпонентных многослойных пленках с аморфными полимерами в слоях связано со снижением энтропии и ограничением подвижности полимеров при деформации. При этом причины, способствующие ограничениям, накладываемым на подвижность полимерных цепей и на изменение их конформации в процессе деформации, несколько отличаются для систем с совместимыми и несовместимыми полимерами в слоях.

Так, в случае несовместимых аморфных полимеров в слоях пленки ПЛА/ПЭ была выявлена компактизация полимерных цепей при уменьшении толщины слоев h . Также для таких пленок характерно существенное увеличение удельной площади поверхности границ раздела между полностью несовместимыми аморфными полимерами с уменьшением толщины слоев. Данные факторы способствуют снижению энтропии и усилению ограничений на подвижность и изменение конформации полимерных цепей при деформации. В случае частично кристаллических слоев ПЭ энтропия упорядоченных участков полимерных цепей существенно ниже, чем аморфных. Эффект изменения конформации полимерных цепей значительно снижается. Как следствие, модуль Юнга пленок ПЛА/ПЭ с частично кристаллическими слоями ПЭ практически не меняется при уменьшении толщины слоев h (Рисунок 8).

Для многослойных систем с совместимыми полимерами в слоях ПЛА/ПБС и ПЛА/ПГБ существенной компактизации цепей полимеров при уменьшении толщины слоев не наблюдалось. При этом для таких пленок характерна существенная межслойная диффузия. В межфазных областях подвижность полимеров ограничена [J. Kolařík et al., Journal of Macromolecular Science, Part B, 2000, 39, 53], способность к изменению конформации полимерных цепей при деформации снижена. Как следствие, в данном случае основную роль играет значительное увеличение доли межфазных областей при уменьшении толщины слоев до значений порядка R_g .

Уменьшение толщины слоев h от значений, близких к $2 \cdot R_g$ ($h = 7.5$ нм), до R_g ($h = 4$ нм) также приводило к некоторому увеличению предела текучести при деформации растяжения σ_{Yt} для многослойных систем ПЛА/ПБС и ПЛА/ПЭ.

4.3. Деформация сдвига многослойных полимерных пленок

Для всех рассматриваемых многослойных систем выполнялся анализ модуля сдвига G и предела текучести при деформации сдвига σ_{Ys} . В случае пленок ПЛА/ПЭ модуль сдвига G был значительно ниже, чем для ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА, Рисунок 9. Уменьшение толщины слоев до значений, близких к R_g , не приводило к существенному изменению модуля сдвига. Обнаружено, что модуль сдвига и предел текучести при сдвиге σ_{Ys} для пленок ПЛА/ПЭ близок к значению, полученному для ПЭ (наиболее податливый компонент), как в случае аморфного ПЭ в слоях, так и частично кристаллического ПЭ.

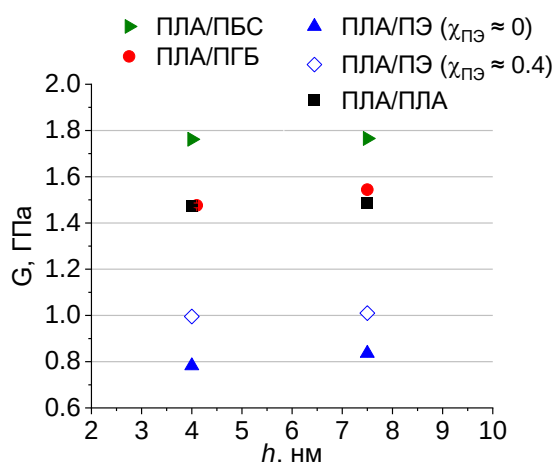


Рисунок 9 – Модуль сдвига G для многослойных систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ (с частично кристаллическим ПЭ в слоях, характеризующимся степенью кристалличности $\chi_{ПЭ} \approx 0.4$, и с аморфным ПЭ в слоях $\chi_{ПЭ} \approx 0$) и ПЛА/ПЛА в зависимости от толщины слоев h

Модуль сдвига G многослойных систем ПЛА/ПБС, состоящих из совместимых при выбранных степенях полимеризации полимеров, близок к среднему значению для ПБС и ПЛА, а предел текучести при сдвиге σ_{Ys} близок к значению для ПБС (наименее податливый компонент). Значения G и σ_{Ys} для систем ПЛА/ПГБ, а также для компонентов пленки (ПЛА и ПГБ) близки друг к другу, как следствие, эффект влияния совместимости полимеров в слоях для таких систем трудно выявляем.

Обнаружено различие в распространении локальной атомной деформации сдвига фон Мизеса для многослойной пленки из несовместимых полимеров ПЛА/ПЭ по сравнению с пленками ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА, где полимеры в слоях совместимы, Рисунок 10. В случае систем ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЛА области с высокими значениями η_i^{Mises} распределяются по всему объему пленки без определенной локализации. Для системы ПЛА/ПЭ области с высокими значениями η_i^{Mises} первоначально возникали в слоях ПЭ, в основном, вблизи верхней границы со слоем ПЛА. При дальнейшей деформации сдвига возникало чередование параллельных областей с высокими и низкими значениями η_i^{Mises} .

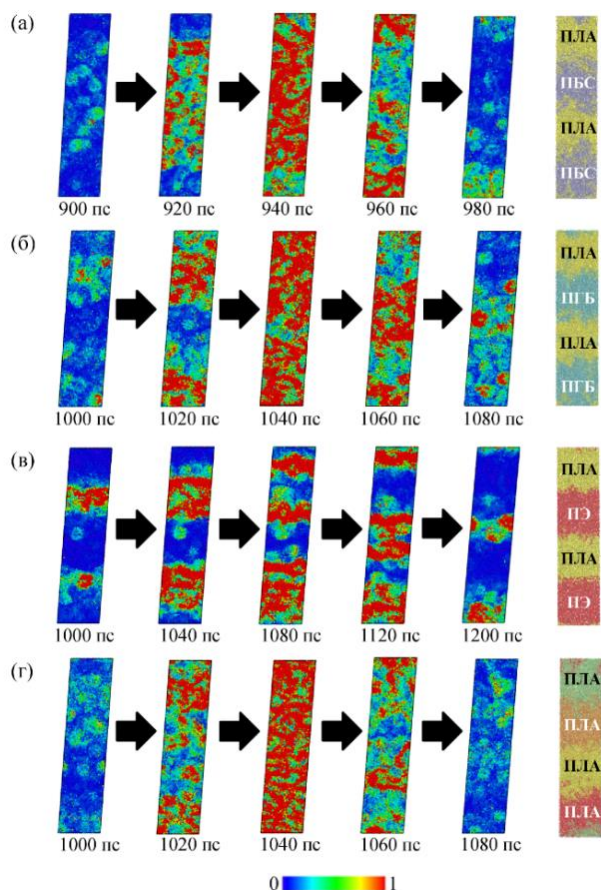


Рисунок 10 – Мгновенные конфигурации многослойных систем (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПГБ, (в) ПЛА/ПЭ (с аморфным ПЭ в слоях $\chi_{ПЭ} \approx 0$) и (г) ПЛА/ПЛА с толщиной слоев $h = 7.5$ нм в различные моменты времени моделирования (в пикосекундах) в процессе деформации сдвига. Соответствующие многослойные системы представлены справа. Цвета атомов соответствуют значению локальной атомной деформации сдвига η_i^{Mises} относительно недеформированной системы

Полученное распределение показывает, что предел текучести при сдвиге σ_{YS} для системы ПЛА/ПЭ близок к значению для ПЭ (наиболее податливый компонент пленки, т.е. с наименьшим σ_{YS}). Можно предположить, что ввиду несовместимости полимеров в слоях пленки ПЛА/ПЭ и малых по размеру межфазных областей, слои проявляют свои свойства при деформации сдвига достаточно автономно. Для пленок с совместимыми полимерами ввиду существенной межслойной диффузии образуются большие межфазные области, и система при сдвиге деформируется как единый массив. Как следствие, σ_{YS} для ПЛА/ПБС близок к значению для ПБС (полимер с наибольшим σ_{YS}).

На Рисунке 10 показаны распределения для систем с аморфными полимерами. В случае пленок ПЛА/ПЭ с частично кристаллическим ПЭ было выявлено, что области с высокими значениями η_i^{Mises} изначально возникают в аморфной фазе ПЭ, затем распространяются по кристаллической фазе ПЭ, и после – по всему объему пленки. Таким образом, аморфная фаза ПЭ передает нагрузку на кристаллическую фазу.

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

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

Моделирование систем с молекулами O_2 , CO_2 и H_2O проводилось для двухкомпонентных пленок (ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ). Вставка молекул O_2 , CO_2 или H_2O выполнялась случайным образом. Концентрация молекул газов была одинаковой для модельных пленок с различной толщиной слоев. Моделирование многослойных систем с молекулами газов выполнялось в NPT ансамбле в течение 200 нс при температуре $T = 370$ К. В целях сравнения также выполнялось моделирование для ПЛА, ПГБ, ПБС и ПЭ с той же концентрацией молекул газов.

Для оценки растворимости газов в полимерах использовался метод пробной вставки частиц Уидома [B. Widom et al., The Journal of Chemical Physics, 1963, 39(11), 2808]. Такой подход успешно применялся при анализе растворимости для различных

полимерных систем в моделировании [A.Y. Dobrovskiy et al., *Membranes*, 2022, 12(9), 856; I. V. Volgin et al., *Macromolecules*, 2024, 57(2), 586]. Коэффициент диффузии D газов рассчитывался на основе уравнения Эйнштейна $\Delta r_{com}^2(\Delta t) = 6D\Delta t$, где Δr_{com}^2 – среднеквадратичное смещение (MSD) центра масс молекул, t – время. Оценка коэффициента диффузии с помощью данного уравнения может быть выполнена только при нормальном режиме диффузии, когда $\Delta r_{com}^2(\Delta t) \sim \Delta t$.

Моделирование выполнялось при повышенной температуре 370 К в целях ускорения подвижности диффундирующих молекул O_2 , CO_2 и H_2O и быстрого выхода на нормальный режим диффузии. Как отмечалось в Главе 3, температура стеклования полимеров в моделировании выше, чем в эксперименте. При выбранной температуре 370 К физическое состояние полимеров в моделировании соответствовало физическому состоянию рассматриваемых полимеров (ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ) в эксперименте при комнатной температуре [L. Aliotta et al., *Polymers*, 2022, 14(4), 844; N. Koyama et al., *Polymer*, 1997, 38(7), 1589; J. Simon et al., *Journal of Thermal Analysis*, 1975, 7, 187; T. Messin et al., *Journal of Membrane Science*, 2020, 598, 117777].

5.2. Валидация моделей. Оценка значений растворимости

Для валидации рассмотренных моделей проводился расчет растворимости S молекул O_2 , CO_2 и H_2O в ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ при температуре $T = 290$ К, Рисунок 11. Как можно заключить, наблюдается качественное согласие значений растворимости, полученных в моделировании, с экспериментальными данными [T. Messin et al., *Journal of Membrane Science*, 2020, 598, 117777; V. Siracusa et al., *Polymers*, 2020, 12(3), 647; A. Knizhnik et al., *Minerals*, 2023, 13(9), 1151; J.H. Lee et al., *Polymers*, 2023, 15(19), 4019; T. Komatsuka et al., *Desalination*, 2008, 234, 212; L. Bao et al., *Journal of Membrane Science*, 2006, 285, 166; G.L. Siparsky et al., *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 1997, 5(3) 125; T. Saiga et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132, 42200; A. Aragón-Gutierrez et al., *Materials*, 2020, 13(21), 4910; O. Miguel et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(9), 1849; O. Miguel et al., *Polymer*, 2001, 42(3), 953; B. Flaconneche et al., *Oil & Gas Science and Technology*, 2001, 56(3), 261]. Увеличение S в моделировании, по сравнению с экспериментом, может быть вызвано разницей в методах определения растворимости. Таким образом, используемые модели полимеров корректны для оценки процессов массопереноса молекул O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных системах.

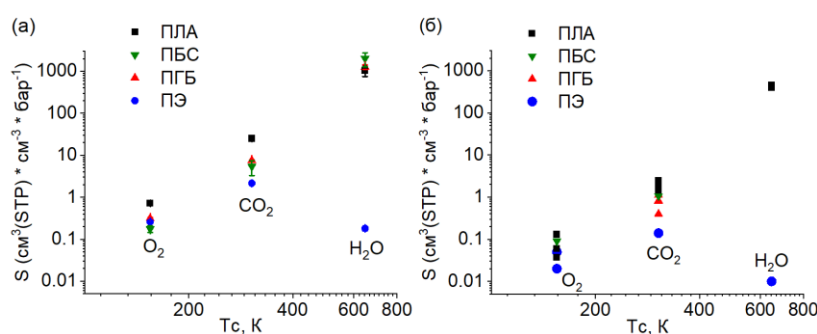


Рисунок 11 – Значения растворимости S в зависимости от критической температуры T_c для O_2 , CO_2 и H_2O в ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ (а) в моделировании и (б) экспериментальные значения. Данные приведены в логарифмических координатах

5.3. Анализ распределения молекул O_2 , CO_2 и H_2O 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 газов в системах. Молекулы O_2 , CO_2 или H_2O изначально были равномерно распределены по слоям. В процессе моделирования распределение молекул газа по слоям становилось неравномерным. В работе выполнялся анализ профилей плотности молекул газов в многослойных пленках (Рисунок 12) для траекторий, полученных после достижения нормального режима диффузии. Для всех типов многослойных систем распределение диффундирующих

молекул коррелировало с разницей в значениях растворимости для соответствующих полимеров в слоях (Рисунок 11). Результат для систем ПЛА/ПГБ был аналогичный. В случае совместимых полимеров (ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ) распределение диффундирующих молекул по слоям становилось более однородным при уменьшении толщины слоев ввиду увеличения доли межфазных областей в пленке.

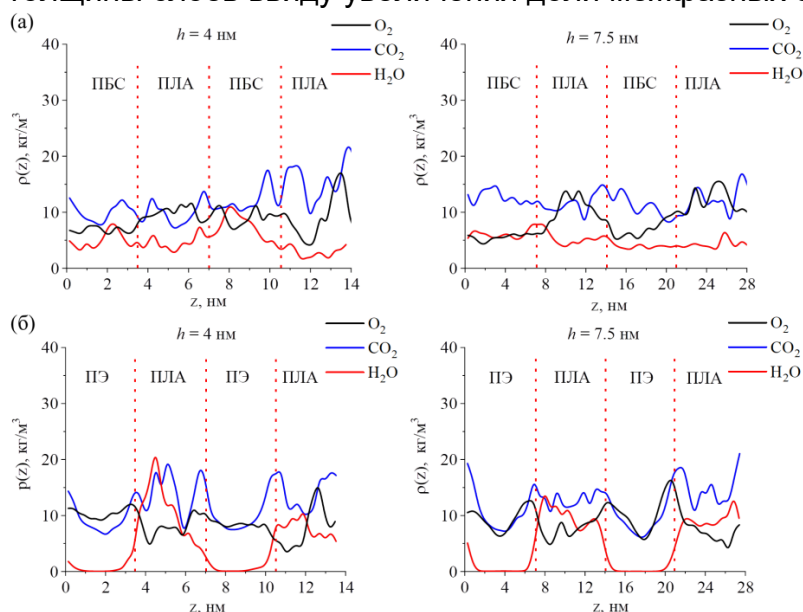


Рисунок 12 – Профили плотности молекул O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных системах (а) ПЛА/ПБС, (б) ПЛА/ПЭ (с аморфным ПЭ в слоях $\chi_{ПЭ} \approx 0$) с варьируемой толщиной слоев $h = 4$ нм и $h = 7.5$ нм. Вертикальные красные линии соответствуют примерному положению границ между слоями

В данном разделе также показано, что в случае частично кристаллических слоев ПЭ плотность молекул газа в упорядоченных областях ПЭ снижалась. При этом увеличивалась концентрация молекул газа (O_2 или CO_2) на границе между слоями. Как следствие, повышение степени кристалличности одного из полимеров в слоях может приводить к существенному повышению барьерных свойств пленки.

5.4. Диффузия 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 газов в системах ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ и ПЛА/ПЭ. Значения коэффициентов диффузии D в моделировании получены при $T = 370$ К. Существенных различий в D при варьировании толщины слоев h не наблюдалось. Экстраполяция значения $D(O_2)$ в ПЛА, полученного в моделировании при 370 К, с использованием закона Аррениуса показала хорошее согласие с экспериментальными данными при комнатной температуре [C. Courgneau et al., Polymer International, 2012, 61(2), 180]. Для многослойных систем были рассчитаны коэффициенты диффузии в трех направлениях: x , y и z (Таблица 1). Направления осей x и y лежат в плоскости слоев, z – вдоль нормали к ней. Из-за эквивалентности направлений $D_x \approx D_y$.

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии D , рассчитанные вдоль направлений трех осей – x , y и z для молекул O_2 , CO_2 и H_2O в многослойных системах ПЛА/ПБС, ПЛА/ПГБ, ПЛА/ПЭ при температуре $T = 370$ К. Толщина слоев h в системах варьировалась

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

Как можно видеть, для 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 (см. Таблицу 1). 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 11), а молекулы O_2 распределены по слоям практически равномерно (Рисунок 12). Как следствие, для пленок ПЛА/ПЭ $D(O_2)$ вдоль осей x и y близки к среднему значению для ПЛА и ПЭ. Однако $D(O_2)$ вдоль оси z значительно ниже.

Дополнительно был рассмотрен случай, когда молекулы газа изначально помещались только в один слой системы ПЛА/ПЭ. Обнаружено, что ограничения наблюдаются именно при диффузии молекул газа из слоя ПЭ в соседние слои ПЛА.

Можно предположить, что в некоторых случаях перенос газов через многослойную пленку, т.е. вдоль нормали к плоскости слоев, может быть существенно ограничен путем подбора состава чередующихся слоев. Анализ причин, приводящих к возникновению анизотропии диффузии газов, может помочь лучше понять механизмы массопереноса молекул в многослойных системах. Было показано, что анизотропия диффузии газов в пленках ПЛА/ПЭ при 370 К (см. Таблицу 1) не связана со стеклованием ПЛА в слоях пленки, а также не связана с увеличением степени кристалличности ПЭ. При моделировании системы ПЛА/ПЭ с молекулами O_2 при более высокой температуре $T = 450$ К (выше T_g ПЛА и ПЭ, оба полимера при $T = 450$ К являются аморфными) анизотропия диффузии газов сохранялась.

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

В данном разделе был проведен анализ, является ли причиной анизотропии диффузии газов в пленках ПЛА/ПЭ разница в доле доступного свободного объема (AFV, accessible free volume) для полимеров в слоях, а также в распределении элементов доступного свободного объема по размерам, рассчитанному с помощью метода «V_connect» [D. Hofmann et al., *Macromolecules*, 2002, 35, 2129]. AFV соответствовал части общего свободного объема, куда можно поместить пробную частицу заданного радиуса. Рассчитанные значения доступного свободного объема для полимеров при $T = 370$ К: AFV (ПБС) ≈ 0.3 %, AFV (ПГБ) ≈ 0.5 %, AFV (ПЛА) ≈ 0.8 %, AFV (ПЭ) ≈ 1.3 %. Таким образом, AFV (ПБС) < AFV (ПГБ) < AFV (ПЛА) < AFV (ПЭ). Распределения элементов свободного объема по размерам для полимеров изображены на Рисунке 13.

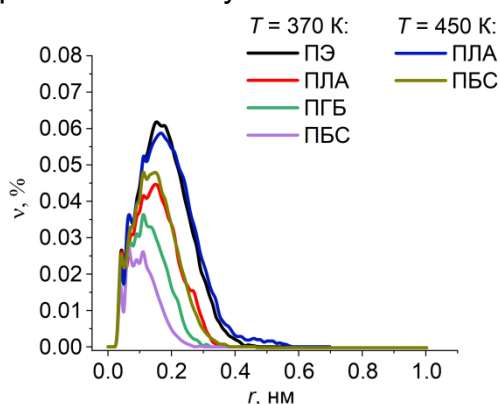


Рисунок 13 – Распределение элементов доступного свободного объема по размерам для полимеров ПЛА, ПБС, ПГБ и ПЭ при температуре 370 К, а также для ПЛА и ПБС при температуре 450 К

Интерес представляет вопрос, может ли анизотропия диффузии газов в пленках ПЛА/ПЭ быть напрямую обусловлена наблюдаемой разницей в доступном свободном объеме AFV для ПЛА и ПЭ (AFV (ПЭ) > AFV (ПЛА)), а также в распределении элементов свободного объема по размерам. Дополнительный анализ показал, что при температуре 450 К AFV (ПЛА) ≈ 1.3 % и AFV (ПБС) ≈ 0.8 %, что численно совпадает со

значениями, полученными для ПЭ и ПЛА при температуре 370 К, соответственно. Распределения элементов свободного объема для полимеров ПЛА и ПБС при $T = 450$ К также очень близки с полученными для ПЭ и ПЛА при $T = 370$ К, Рисунок 13. Однако для многослойных систем ПЛА/ПБС при $T = 450$ К анизотропии диффузии газов не наблюдалось. Таким образом, анизотропия диффузии газов в пленках ПЛА/ПЭ не связана напрямую с разницей в доступном свободном объеме полимеров в слоях, 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 фактором, который может существенно влиять на диффузию газов в многослойных пленках, является подвижность самих полимерных цепей в слоях. В работе проводилось сравнение среднеквадратичного смещения (MSD) атомов полимеров чередующихся слоев для многослойных пленок двух типов: ПЛА/ПЭ и ПЛА/ПБС (см. Рисунок 14). Для каждого типа систем представлены MSD при температуре $T = 370$ К и $T = 450$ К. Как отмечалось ранее, 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 . Температура $T = 450$ К рассмотрена в целях дополнительной оценки, так как при 450 К полимеры в слоях модельных пленок (ПЛА, ПЭ, ПБС) аморфные и не находятся в стеклообразном состоянии.

Как можно заключить из Рисунка 14, для многослойной системы ПЛА/ПЭ характерна значительная разница в подвижности полимерных цепей в чередующихся слоях: цепи ПЭ диффундируют существенно быстрее, чем цепи ПЛА, как при температуре $T = 370$ К, так и при $T = 450$ К. Для многослойных пленок ПЛА/ПБС разница в подвижности полимерных цепей в соседних слоях ПЛА и ПБС достаточно мала в случае обеих рассмотренных температур. Таким образом, полости свободного объема большего размера в слоях ПЭ (см. Рисунок 13) 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 пленки. В результате, возникает выявленная анизотропия диффузии газов в пленках ПЛА/ПЭ (см. Таблицу 1).

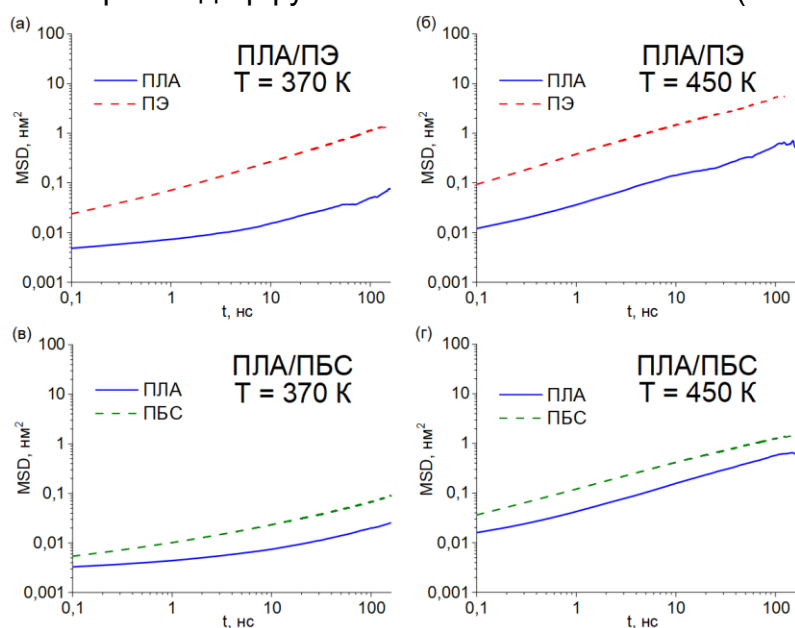


Рисунок 14 – Среднеквадратичное смещение атомов полимеров (а) для цепей ПЛА и ПЭ в многослойной системе ПЛА/ПЭ при температуре $T = 370$ К и (б) $T = 450$ К. Среднеквадратичное смещение атомов полимеров (в) для цепей ПЛА и ПБС в многослойной системе ПЛА/ПБС при температуре $T = 370$ К и (г) $T = 450$ К. Толщина слоев в рассмотренных системах $h = 4$ нм. Данные представлены в логарифмических координатах

В свою очередь, для многослойных систем ПЛА/ПБС подвижность полимерных цепей ПЛА и ПБС в соседних слоях близка друг к другу. Несмотря на то, что

подвижность цепей ПБС несколько выше, чем ПЛА, эта разница невелика. Кроме того, как отмечалось ранее, доступный свободный объем (AFV) и размер полостей свободного объема в чуть более подвижном ПБС меньше, чем в ПЛА. Как следствие, существенных препятствий при диффузии газов из одного слоя в другой в пленках ПЛА/ПБС не возникает, анизотропия диффузии газов не наблюдается (см. Таблицу 1). На Рисунке 14 представлены зависимости для систем с толщиной слоев $h = 4$ нм. В случае систем с 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 значительную роль в процессе массопереноса. На примере многослойных систем ПЛА/ПЭ было показано, что переход молекул газа из одного полимерного слоя в другой может быть затруднен при существенной разнице в размерах элементов свободного объема и в скорости их перестройки для полимеров соседних слоев. 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, скорость массопереноса в многослойных пленках вдоль нормали к плоскости слоев может быть снижена.

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 публикаций по теме диссертационной работы

Статьи:

1. 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 – 684.
2. 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.
3. 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.

Тезисы докладов:

1. Мельникова, С. Д. Механические свойства многослойных полимерных пленок с малой толщиной слоев: компьютерное моделирование / С. Д. Мельникова, С. В. Ларин // Программа и тезисы докладов 17-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – 2025. – С. 249.
2. Мельникова, С. Д. Молекулярно-динамическое моделирование деформации сдвига многослойных полимерных пленок / С. Д. Мельникова, С. В. Ларин // Свиридовские чтения – 2024, Материалы X международной конференции по химии и химическому образованию. – 2024. – С. 156.
3. Мельникова, С. Д. Анализ структуры, теплофизических и транспортных свойств многослойных полимерных пленок полилактид/полибутиленсукцинат / С. Д. Мельникова, С. В. Ларин // Программа и тезисы докладов всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – 2023. – С. 449.
4. Мельникова, С. Д. Анализ транспортных свойств многослойных пленок на основе полилактида с использованием моделирования методом молекулярной динамики / С. Д. Мельникова, С. В. Ларин // Микитаевские чтения: Материалы IX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – 2023. – С. 263.
5. Мельникова, С. Д. Транспортные свойства многослойных полимерных пленок на основе полилактида / С. Д. Мельникова, И. В. Волгин, С. В. Ларин // Программа и тезисы докладов 16-й Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – 2022. – С. 268.
6. Мельникова, С. Д. Структурные, теплофизические и механические свойства многослойных полимерных пленок / С. Д. Мельникова, С. В. Ларин // Сборник тезисов международной научной конференции «Современная химическая физика – на стыке физики, химии и биологии». – 2021. – С. 221.
7. Мельникова, С. Д. Молекулярно-динамическое моделирование многослойных пленок на основе биоразлагаемых полимеров / С. Д. Мельникова, С. В. Ларин // Микитаевские чтения: Материалы XVII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – 2021. – С. 157.

