

УДК 541.64

## **ИЗУЧЕНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**П.В. Комаров<sup>1,2</sup>, И.В. Михайлов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> ИНЭОС, РАН, Москва  
Тверской государственной университет

<sup>2</sup>Кафедра теоретической химии

<sup>3</sup>Кафедра физической химии

Методом атомистической молекулярной динамики исследованы структурные свойства органо-неорганического нанокompозита, состоящего из полиимида и наночастиц оксида кремния с модифицированной поверхностью.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, нанокompозиты, фазовое разделение.

Перспективным методом, позволяющим управлять свойствами полимерных нанокompозитов, является модификация наночастиц (НЧ) поверхностно привитыми полимерами [1–4]. Потребность в изменении свойств наполнителя обусловлена тем, что физические смеси полимеров и наночастиц не всегда образуют нанокompозиты [1]. В несмешивающихся гетерогенных системах, как и в случае полимерных смесей, особенности межмолекулярного взаимодействия (полимер - полимер, полимер - НЧ, НЧ - НЧ) могут вызывать фазовое разделение, что неизбежно влечет ухудшение свойств композиции в целом. Это, например, происходит при сильном взаимодействии между НЧ, например НЧ глины [1; 3; 5]. В такой ситуации степень дисперсности органической и неорганической фаз на нанометровом масштабе можно контролировать изменением взаимодействия между полимерной матрицей и НЧ (посредством модификации поверхности НЧ [5]), что позволяет получать новые материалы с уникальными свойствами, не характерными для полимеров наполненных частицами микронного размера [1– 4].

В случае нековалентного взаимодействия между наночастицами и полимером-матрицей определяющую роль в формировании физических свойств системы играет строение и свойства переходного слоя матрицы (интерфейса) вблизи твердой поверхности. В ходе экспериментальных [1; 3; 4; 8; 10] и теоретических исследований [11–17] было достоверно установлено, что благодаря сильному взаимодействию двух фаз (полимер/подложка и полимер/наночастица) в переходной области наблюдается изменение плотности полимера,

подвижности молекул матрицы и их конформаций. Кроме этого наночастицы могут выступать как центры кристаллизации молекул полимера. Поскольку поверхностные силы характеризуются быстрым затуханием, возмущение, вносимое поверхностью НЧ в распределение плотности полимера, быстро затухает. Закономерности влияния свойств интерфейса на физические свойства нанокompозита, установленные в случае немодифицированных НЧ, не применимы к нанокompозитам с модифицированными НЧ. Многие вопросы, существующие в этой области, до сих пор являются наиболее слабо изученными в физике наносистем. При использовании поверхностного модификатора в зависимости от его поверхностной плотности и молекулярной массы, а также от совместимости с матрицей толщина переходного слоя может быть на несколько порядков больше, чем в случае немодифицированных НЧ.

К настоящему времени выполнено достаточно большое количество работ по изучению свойств привитого полимера в случае НЧ диспергированных в жидкой фазе [18–22]. Для толщины полимерного слоя  $H$  в случае частиц конечной кривизны выполняется следующая зависимость:  $H \propto n^{4/5}$  ( $n$  – степень полимеризации) для малых  $n$  и высокой плотности прививки  $\sigma$ ,  $H \propto n^{3/5}$  для достаточно длинных цепей и не высоких  $\sigma$ . В случае плоской поверхности и больших  $\sigma$  скейлинговое соотношение принимает вид  $H \propto n$ .

Теоретические исследования свойств интерфейса между полимерной матрицей и НЧ с модифицированной поверхностью сталкиваются с большими трудностями при построении моделей гибридных материалов. Это связано с необходимостью учета многих параметров одновременно для НЧ, полимерной матрицы и модификатора. Вместе с этим большой объем фактического материала, накопленный за последнее время, позволяет рассматривать проблему изучения тонких полимерных пленок в прямой взаимосвязи с проблемой исследования нанокompозитных материалов. С высокой точностью показано, что физические свойства ультратонких полимерных пленок, заключенных между двумя твердыми поверхностями, подобны нанокompозитам, в которых наночастицы имеют высокую степень упорядочения [23; 24]. Эта аналогия объясняется тем, что в случае ультратонких пленок, как и в наполненных полимерах, большим удельным весом обладает доля матрицы, находящейся в зоне действия поверхностных сил. Таким образом, задачу изучения наполненных полимеров можно свести к задаче изучения ультратонких пленок на твердых подложках.

Непосредственно в данной работе приведены результаты изучения влияния поверхностной плотности и молекулярного веса модификатора на свойства межфазной границы полимер/наночастица в

рамках атомистического моделирования. Модель нанокompозита была построена в виде ультратонкой полимерной пленки между двумя твердыми поверхностями. В качестве материалов, образующих нанокompозит, были выбраны хорошо известные и доступные составляющие: полиимид - полимерная матрица, наполнитель диоксид кремния и поверхностный модификатор – алкилсиланил. Полиимиды являются основой для построения многих конструкционных материалов с низкой диэлектрической проницаемостью и хорошими термомеханическими свойствами [25]. В свою очередь наночастицы на основе диоксида кремния широко используются в качестве наполнителя благодаря их оптической прозрачности, термостойкости и химической инертности [2; 3; 26; 28]. Алкилсиланил – результат реакции анионного полимера с Si–Cl модифицированной наночастицей SiO<sub>2</sub> [29]. Нанокompозиты, получаемые на основе полиимид/SiO<sub>2</sub>, вызывают большой интерес, так как подбором весовой доли наполнителя можно управлять свойствами наполненного полимера [27;28]. Поэтому изучение свойств органо-минеральных нанокompозитов востребовано в различных отраслях промышленности для создания новых высокотехнологических материалов. Вместе с этим такие системы являются интересными и с теоретической точки зрения как уникальные модельные системы для изучения структуры полимеров, замкнутых в ограниченной области пространства и находящихся под влиянием твердых поверхностей. Также необходимо отметить, что выделение главных параметров, определяющих поведение гибридных систем, является актуальной задачей, поскольку позволяет существенно упростить разработку теоретических моделей нанокompозитов и дает методологическую основу для прикладных исследований, направленных на создание конструктивных материалов нового поколения.

Атомистическая модель нанокompозита полиимид/SiO<sub>2</sub> была построена в виде чередующихся слоев полимера (матрица) и неорганической подложки, которую, в силу описанной выше аналогии, можно рассматривать как поверхность наночастицы большого диаметра. Физические свойства выбранных материалов хорошо изучены и описаны в литературе. В качестве матрицы был использован полиимид (ПИ), который синтезируется на основе двух мономеров: диангирида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты (BPDA) и 1,3-бис(4-аминофенокси)бензола (134APB) [30; 31]. Модель подложки для простоты была создана на основе элементарной ячейки (ЭЯ) оксида кремния (в кристаллической форме β-квистобалита [32]) в виде бесконечного слоя. В качестве поверхностного модификатора были использованы молекулы алкилсиланила (АС) –SiH<sub>2</sub>–[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>–H и гидроксильных групп (ГГ).

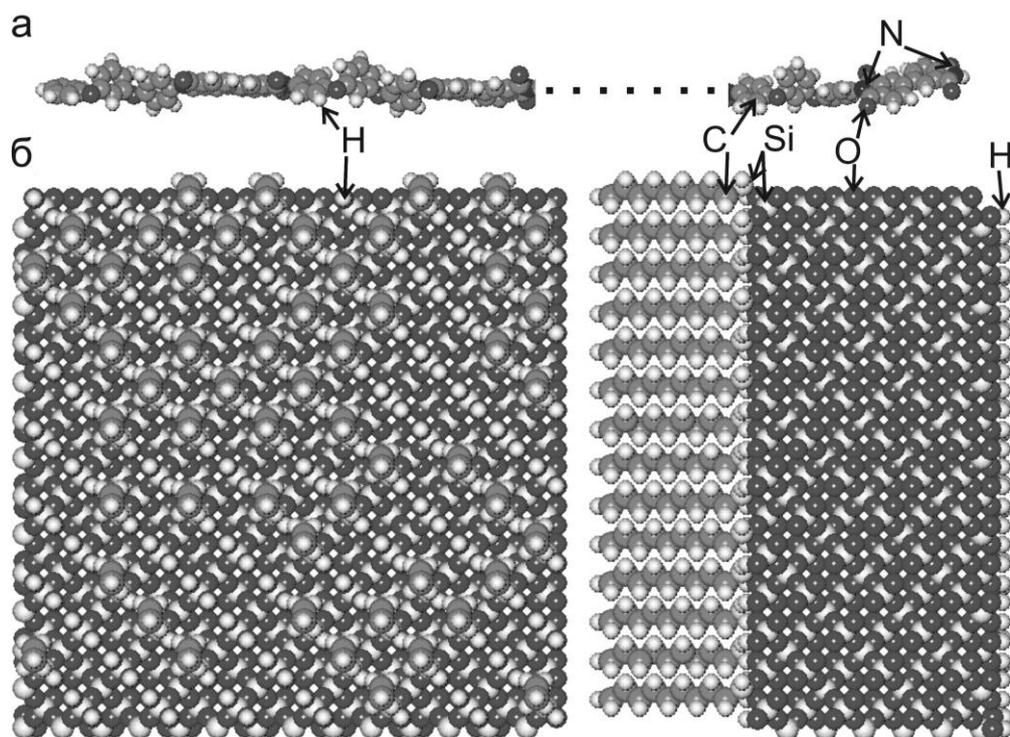


Рис. 1. Визуализация атомистических моделей основных компонентов изучаемого материала. а) молекула полиимида, построенная из 12 базовых мономеров 134АРВ/ВРDА. б) пример подложки из  $7 \times 7 \times 3$  ЭЯ  $\beta$ - кристобалита. Плотность молекул поверхностного модификатора алкилсиланила составляет  $\sigma = 2.36$  молек/нм<sup>2</sup>,  $n = 9$

Общие принципы построения модели были взяты из нашей работы [33], в которой изучался похожий материал. Отличие двух моделей состоит в том, что ранее для заполнения свободных валентных связей атомов кремния, расположенных на поверхности подложки, использованы только гидроксильные группы. Олигомерные цепи полиимида были построены из 12 базовых мономеров (BPDA-134APB). Общее число молекул полимерной матрицы было фиксированным и равно 20. Общее число ЭЯ, образующих подложку, составляет  $7 \times 7 \times 3$ . Граничные атомы со свободными валентными связями вдоль двух боковых направлений были связаны через периодические граничные условия. Молекулы модификатора АС присоединялись только к одной стороне подложки к атомам кремния, которые обладают незаполненными валентными связями. Визуализация основных компонент модели материала показана на рис. 1.

Главными параметрами расчетов были:

- 1)  $n$  - длина цепи алкилсиланила ( $n = 3, 5, 9, 19$ ),
- 2)  $\sigma$  - поверхностная плотность прививки молекул АС (0, 1.18, 2.36, 3.55, 4.29 молек/нм<sup>2</sup>).

После присоединения АС оставшиеся свободные валентности у атомов Si заполнялись гидроксильными группами. Таким образом, одна из сторон подложки модифицирована только гидроксильными группами, а вторая сторона содержит как –ОН группы, так и –SiH<sub>2</sub>–[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>–H цепи, что позволяет избежать зацепления молекул модификатора на разных сторонах подложки в случае  $n = 19$ . Случай с  $\sigma = 0$  рассматривался как реперный.

Оптимальные параметры структуры и парциальные заряды атомов полимерных цепей были вычислены в рамках полуэмпирических методов молекулярных орбиталей AM1 и PM3 [34]. Парциальные заряды на атомах Si и O в подложке были взяты из работы [33]. Все силы в системе вычислялись на основе валентно-силового поля Amber 96 [35], расширенного за счет дополнительных силовых констант из поля PCFF [36] для определения взаимодействий, в которых участвуют атомы кремния. Адекватность выбранных силовых констант была проверена нами в [33] посредством расчета температуры стеклования для полиимида и температурного коэффициента линейного расширения, для оксида кремния.

Построение моделей материала осуществлялось в ячейке в форме параллелепипеда с периодическими граничными условиями. Размеры ячейки задавались тремя векторами  $\mathbf{A}_i = (A_i \cdot \mathbf{a}_x(i), A_i \cdot \mathbf{a}_y(i), A_i \cdot \mathbf{a}_z(i))$ ,  $i = 1, 2, 3$  где  $A_i$  – целые числа, которые определяют размер ячейки вдоль трех главных направлений  $\mathbf{a}(1)$ ,  $\mathbf{a}(2)$  и  $\mathbf{a}(3)$ . При подготовке образцов материала с заданными  $n$  и  $\sigma$  создавались ячейки моделирования (ЯМ) в форме параллелепипедов с квадратными основаниями, равными размеру подложки, т.е.  $A_1=A_2$ . Высота ЯМ подбиралась таким образом, чтобы в ней было достаточно места для размещения заданного числа цепей полимера с начальной плотностью 0.5 г/см<sup>3</sup>. Низкая начальная плотность была выбрана для облегчения построения модели аморфной матрицы.

Моделирование было выполнено в условиях NσT ансамбля. Температура и давление контролировались через термостат и баростат Ноуэ -Гувера [37]. Электростатические взаимодействия вычислялись с использованием метода Эвальда [38]. Диэлектрическая проницаемость среды  $\epsilon$  была задана равной 1, поскольку все парциальные заряды на атомах учитывались явно. Для интегрирования уравнений движения была выбрана схема Верле [38].

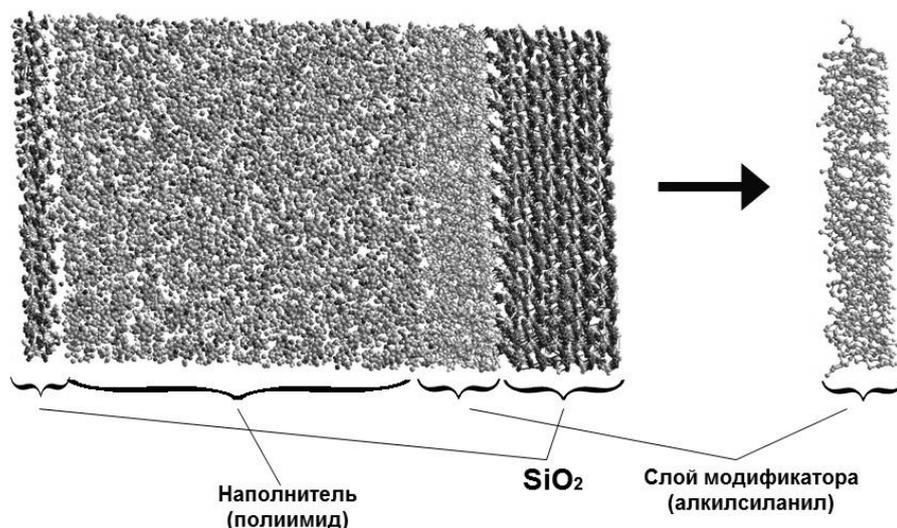


Рис. 2. Мгновенный снимок ячейки моделирования в проекции на оси  $a(1)$  и  $a(3)$ .  $P = 1$  атм,  $T = 300$  К,  $N = 20$ , подложка включает в себя  $7 \times 7 \times 3$  элементарных ячеек  $\beta$ - кристобалита. Поверхность, модифицированная –ОН группами, расположена слева. Плотность прививки  $-\text{SiH}_2-[\text{CH}_2]_9-\text{H}$   $\sigma = 2.36$  молек/нм<sup>2</sup>

Процедура подготовки образцов модели материала включает в себя несколько этапов. Модель уравнивается в условиях NVT ансамбля при температуре  $T = 600$  К в течение 200 пс для образования аморфного слоя расплава из цепей полиимида, и производится сжатие ЯМ в условиях N $\sigma$ T ансамбля при  $P = 1000$  атм и  $T = 600$  К вдоль вертикального направления, задаваемого базовым вектором  $a(3)$ . После того как плотность системы достигла равновесного значения, давление в системе постепенно снижалось до нормального ( $P = 1$  атм) в течение 300 пс. Далее выполнялась процедура отжига системы. В ходе этой процедуры температура изменялась в пределах от 300 до 600 К с шагом 50 К. Процедура отжига повторялась три раза с общей длительностью 9 нс. На конечном этапе подготовки каждой из систем производилась конечная релаксация при нормальных условиях ( $P = 1$  атм и  $T = 300$  К), пока плотность систем  $\rho(t)$  не стабилизировалась и достигала равновесного плато, на котором флуктуировала около хорошо определенного среднего значения -  $(\langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2)^{1/2} < 0.02$  г/см<sup>3</sup> в течение 100 пс. Участки траекторий после выполнения этого условия использовались для анализа структуры приготовленных образцов. Общая длительность последнего этапа релаксации составляет в среднем  $\sim 2-3$  нс. Для каждого набора параметров было сгенерировано по три независимых модели материала в целях устранения влияния начальных условий на состояние системы. Пример подготовленного образца показан на рис. 2. Толщина слоя, образуемого органической

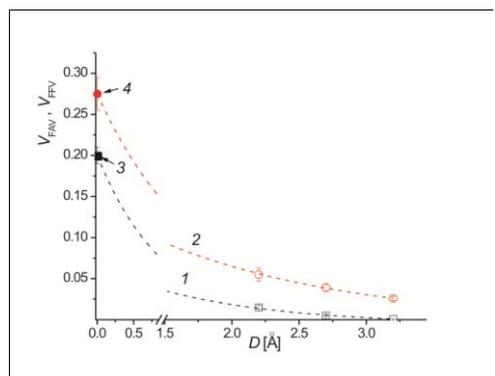
компонентой в зависимости от  $n$  и  $\sigma$ , составляет 49–72 Å, из которых 0–23 Å занимает область интерфейса АС/ПИ.

Все расчеты были выполнены в рамках метода атомистической молекулярной динамики с помощью пакета DL POLY [39; 40] на суперкомпьютерном комплексе «Чебышев» в НИИВЦ МГУ [41].

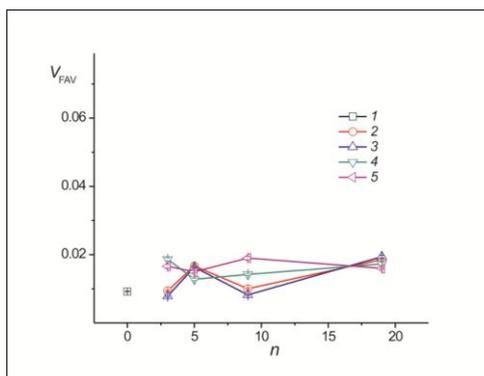
На основе анализа продуктивных участков траекторий были рассчитаны приведенный свободный объем  $V_{FFV}$  (ПСО), приведенный доступный объем  $V_{FAV}$  (ПДО), профили  $z$ -плотности нанокompозита (вдоль оси  $a(z)$ ),  $\rho(z)$  и ПДО  $V_{FAV}(z)$ . Для характеристики свойств интерфейса приведенный доступный объем является более чувствительной характеристикой в сравнении с ПСО, т. к. эта характеристика позволяет отслеживать неравномерность распределения пустот внутри материалов. Отметим, что свободный объем вычислялся только в целях проверки используемой вычислительной процедуры.

ПДО был рассчитан на основе модифицированного подхода, описанного в работе [42]. Мгновенные снимки из файлов траекторий сканировались пробной частицей диаметра  $D = 2.2$  Å (который соответствует позитронию), перемещавшейся по узлам кубической решетки, имеющей шаг 0.2 Å. Предварительно все узлы, оказавшиеся вне атомов, помечались как принадлежащие к свободному объему  $V_{FV}(t)$ . Узлы, оказавшиеся внутри пробной частицы, в положениях, где она не имела перекрытий с атомами, помечались как принадлежащие к области пространства доступного объема  $V_{AV}(t)$ . Приведенный свободный  $V_{FFV}(t)$  и доступный  $V_{FAV}(t)$  объемы рассчитывались как  $\langle V_{FV}(t)/V_{total}(t) \rangle$  и  $\langle V_{AV}(t)/V_{total}(t) \rangle$ , где  $V_{total}(t)$  – размер ячейки моделирования, угловые скобки обозначают усреднения на продуктивном участке траектории. Вместе с этим был выполнен анализ распределения среднего числа пустот  $N$  (дающих вклад в  $V_{AV}$ ) с одинаковым объемом в зависимости от значения  $V - N(V)$ .

В качестве реперных систем для проверки адекватности результатов моделирования отдельно были сгенерированы образцы чистых полимерных матриц для полиэтилена (ПЭ) и полиимида. Матрицы ПЭ были построены из 12 цепей, содержащих 196 базовых мономеров ( $-C_2H_4-$ ), матрицы ПИ содержали 10 цепей из 12 базовых мономеров BPDA-134APB. Состав моделей был выбран таким образом, чтобы сделать все полимерные матрицы одинакового веса. Для каждого полимера (как и в случае моделирования нанокompозита) было построено по три независимых образца.



Р и с . 3. Зависимость приведенного свободного объема от диаметра пробной частицы, кривая: 1 - полиэтилен; 2 - полиимид. Пунктирные линии – результат аппроксимации. Закрашенные маркеры, помеченные цифрами 3 и 4, соответствуют приведенному свободному объему ( $D = 0$ )



Р и с . 4. Приведенный доступный свободный объем как функция длины цепи модификатора: 1 -  $\sigma = 1.18$  молек/нм<sup>2</sup>; 2 - 2.36 молек/нм<sup>2</sup>; 3 - 3.55 молек/нм<sup>2</sup>; 4 - 4.29 молек/нм<sup>2</sup>

Были получены следующие значения плотности матриц:  $0.854 \pm 0.005$  г/см<sup>3</sup> (ПЭ) и  $1.289 \pm 0.012$  г/см<sup>3</sup> (ПИ). Полученные значения немного меньше экспериментальных значений полиэтилена [43; 44] и полиимидов [45; 46], поскольку построенные образцы имеют чисто аморфную структуру. Отметим, что полученная плотность для ПЭ совпадает с экспериментальной плотностью аморфных областей матрицы полиэтилена, рассчитанной с помощью экстраполяции значений удельного объема, определенного при высоких температурах (243–350 К) [47], на область нормальных условий. При этом плотность ПИ хорошо согласуется с результатами расчетов, в которых использовался ПИ аналогичной структуры [33; 48; 49].

На рис. 3 показана зависимость  $V_{FAV}$  от диаметра пробной частицы, случай  $D = 0$  соответствует  $V_{FFV}$ . Значения для приведенного доступного свободного объема в случае  $D = 2.2$  Å составляет  $0.015 \pm 0.001$  (ПЭ) и  $0.055 \pm 0.016$  (ПИ). В целом полученные значения для  $V_{FAV}(D)$  лежат в пределах, полученных для полиэтилена [50; 51], полиимидов [45; 46] и других полимеров [42; 52; 54].

Расчет ПДО для образцов нанокompозита показывает, что значения  $V_{FAV}$  в зависимости от длины цепи поверхностного модификатора попарно коррелируют для малых плотностей прививки 1.18 и 2.36 молек/нм<sup>2</sup>, для высоких плотностей 3.55 и 4.29 молек/нм<sup>2</sup>, (рис. 4). Это проявляется в том, что профили нормализованных распределений  $N(V)$  для перечисленных пар плотностей имеют близкие

профили (рис. 5).

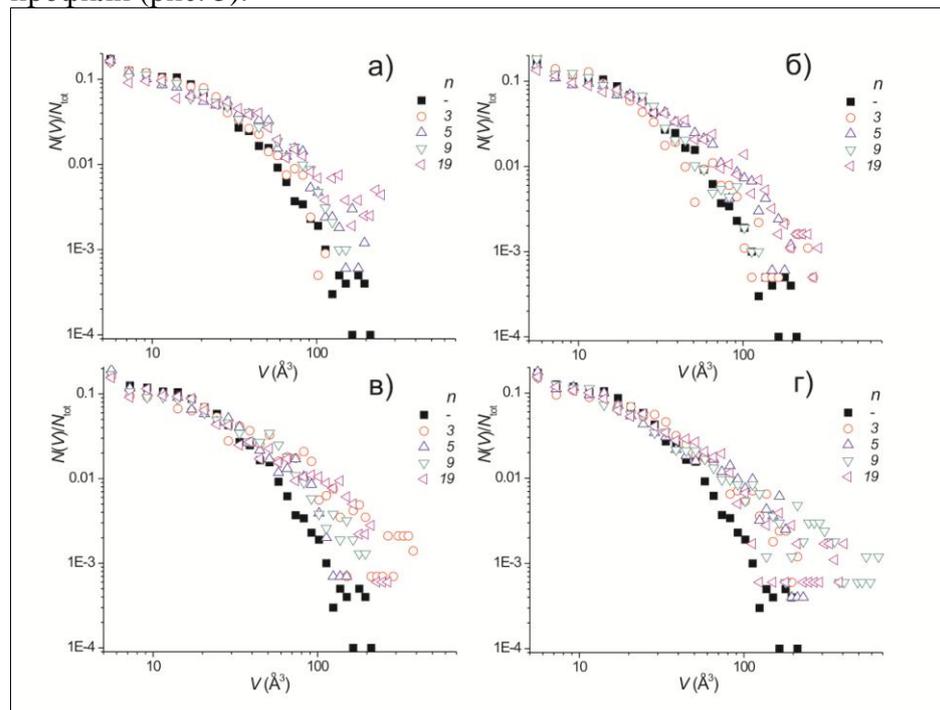


Рис. 5. Нормализованное число пустот объема  $V$ , а -  $\sigma = 1.18$  молек/нм<sup>2</sup>, б -  $2.36$  молек/нм<sup>2</sup>, в -  $3.55$  молек/нм<sup>2</sup>, г -  $4.29$  молек/нм<sup>2</sup>. Закрашенные маркеры отвечают случаю  $\sigma = 0$

Для малых  $\sigma$ , когда  $n = 3$  и  $9$ , ПДО образцов сопоставим со случаем  $\sigma = 0$ , однако при  $n = 5$  и  $19$  он увеличивается примерно в два раза. Это объясняется тем, что профили  $N(V)$  для образцов с  $n = 3$  и  $9$  подобны профилю  $N(V)$  для реперной системы. Когда плотность поверхностного модификатора  $\sigma$  принимает высокие значения, ПДО нанокompозита в  $1.5$ – $2$  раза больше, чем в реперном образце, при этом его поведение характеризуется большей стабильностью в сравнении со случаем  $\sigma \leq 2.36$  молек/нм<sup>2</sup>. В распределении  $N(V)$  это проявляется в более узком диапазоне разброса числа полостей с одинаковым  $V$  при разных  $n$ . Отметим, что для  $n = 19$  приведенный доступный объем во всех системах, в пределах ошибки, имеет близкие значения. Для всех образцов вид профиля  $N(V)$  в случае пустот малого объема ( $V < 30 \text{ \AA}^3$ ) практически одинаков и мало отличается от  $N(V)$  реперной системы. Средний интервал объемов пустот ( $30 < V < 100 \text{ \AA}^3$ ) характеризуется более широким диапазоном разброса значений  $N(V)$  для  $n = 3$ – $19$ . Наиболее сильное различие созданные образцы демонстрируют по характеру распределения  $N(V)$  для пустот с объемами  $V > 100 \text{ \AA}^3$ . При этом четко проявляется закономерность постепенного возрастания наибольшего объема пустот  $V_{\max}$  с ростом плотности поверхностного модификатора. Соответственно для  $\sigma = 1.18, 2.36, 3.55$  и  $4.29$  молек/нм<sup>2</sup>

были получены  $V_{\max} = 247, 288, 381$  и  $659 \text{ \AA}^3$ . Отметим, что в формирование доступного объема вклады полостей с  $V > 100 \text{ \AA}^3$  составляют менее 0.3 %. Таким образом, характер распределения объемов полостей из среднего диапазона значений ( $30 < V < 100 \text{ \AA}^3$ ) отражает особенности строения интерфейса между полимерной матрицей и модифицированной поверхностью.

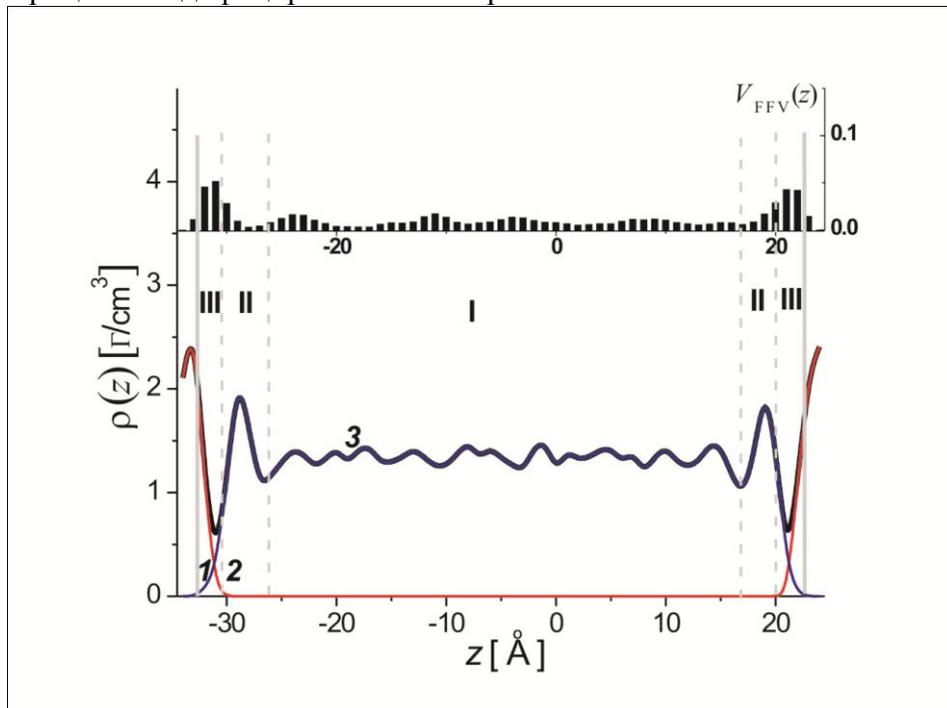


Рис. 6. Профили плотности: 1 - полимерной матрицы; 2 - подложки модифицированной гидроксильными группами; 3 - суммарная плотность приведенного доступного объема (измеренного пробной частицей с  $D = 2.2 \text{ \AA}$ ) для реперного образца с  $\sigma = 0$  полученные усреднением на продуктивном участке траектории длиной 0.5 нс. Сплошные серые вертикальные линии отвечают границе подложки из  $\text{SiO}_2$ , пунктирные вертикальные линии соответствуют границе интерфейса подложка/полимерная матрица. Римские цифры обозначают: I – область невозмущенной полимерной матрицы; II – область, где полимерная матрица находится в области действия поверхностных сил; III – область, занимаемая полимерной матрицей и –ОН группами

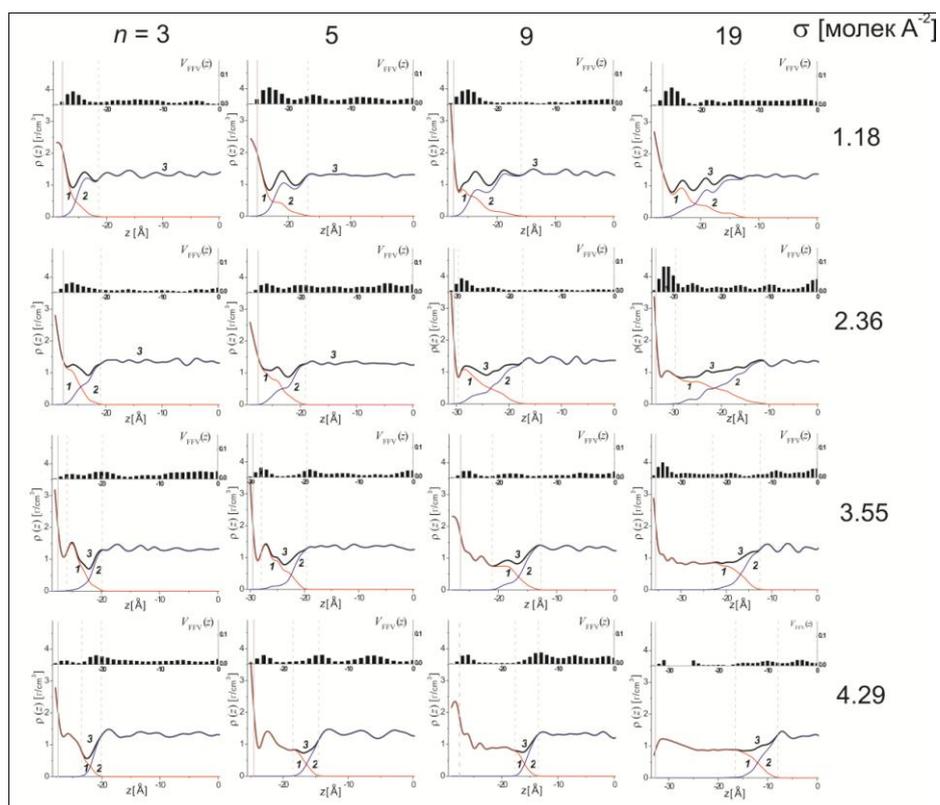


Рис. 7. Профили плотности: 1 - полимерной матрицы; 2 - подложки с молекулами алкилсиланила; 3 - суммарная плотность приведенного доступного объема (измеренного пробной частицей диаметра 2.2 Å) полученные усреднением на продуктивном участке траектории длиной 0.5 нс для образцов нанокompозита. Сплошные серые вертикальные линии отвечают границе подложки из SiO<sub>2</sub>, пунктирные вертикальные линии соответствуют границе интерфейса модификатор/полимерная матрица

Поведение приведенного доступного объема может лишь косвенно отражать влияние длины и плотности прививки молекул поверхностного модификатора на внутреннюю структуру построенных образцов. Детальная информация о строении интерфейса между модифицированной поверхностью и полимерной матрицей в зависимости от  $n$  и  $\sigma$  может быть получена из анализа профиля локальной плотности  $\rho(z)$  и приведенного доступного объема  $V_{FAV}(z)$ , (рис. 6). На данном рисунке показаны профили  $\rho(z)$  и  $V_{FAV}(z)$ , построенные с шагом 0.5 Å, для реперного образца. В целях наглядности на графике  $\rho(z)$  показаны границы характерных областей поведения плотности полимерной матрицы. Вдали от поверхности подложки (область I, рис. 6) средняя плотность полиимида  $1.28 \pm 0.02$  г/см<sup>3</sup> близка к плотности чистой полимерной матрицы. В переходной области, толщина которой в среднем составляет примерно

6.5 Å, сначала наблюдается резкий рост плотности для полиимида (область II, рис. 6), обусловленный сильным влиянием поверхности диоксида кремния с гидроксильными группами на полимерную матрицу. Затем наблюдается резкое падение плотности вещества непосредственно на границе раздела полимер/подложка, что сопровождается ростом ПДО, т.к. в этой области происходит формирование протяженных полостей (область III, рис. 6). Это происходит из-за неравномерности упаковки полимерных цепей на твердой поверхности, обусловленной жесткостью полимерной цепи и наличием гидроксильных групп, которые участвуют в формировании водородных связей с атомами кислорода полимерных цепей. Под действием поверхностных сил происходит формирование надмолекулярных образований за счет параллельной укладки сегментов молекул полиимида. В частности, посредством вращения мономеров вокруг связей гетероатома  $-O-$  молекулы полиимида могут многократно складываться с образованием плотных глобул, имеющих вид пучков, лежащих на поверхности подложки. Таким образом, на границе раздела могут формироваться полукристаллические области, в которых мобильность молекул полимера резко снижается, что согласуется с результатами других работ, посвященных исследованию формирования межфазной границы [10; 14–17; 49; 55]. Поскольку поверхностные силы характеризуются быстрым затуханием ( $V_{II}(r) \sim r^{-4}$  [11]), возмущение, вносимое подложкой в распределение плотности полимера, быстро спадает.

Сопоставление профилей  $\rho(z)$  и  $V_{FAV}(z)$ , собранных на рис. 7, показывает, как влияет поверхностная плотность модификатора и длина цепей молекул АС на локальные плотности полимера и значения доступного объема. На рис. 6 и 7 показано, что межфазная граница полиимид/подложка и полиимид/модифицированная подложка имеют принципиально разное строение. В первом случае, как было описано выше, образуется слой полиимида с повышенной плотностью. В случае взаимодействия полиимида с модифицированной поверхностью формирование интерфейса происходит за счет смешения двух полимеров – полиимида и алкилсиланила. Хорошо видно (см. рис. 7), что в зоне интерфейса могут происходить значительные колебания плотности. При этом по мере увеличения  $n$  цепи АС формируют отдельную фазу, плотность которой близка к плотности полиэтилена. Особенно это хорошо проявляется для  $\sigma = 3.55$  и  $4.29$  молек/нм<sup>2</sup> и  $n = 9, 19$ . Толщина формируемого слоя  $H_1$  в зависимости от  $n$  и  $\sigma$  показана на рис. 8,а. Стремление к формированию отдельной фазы объясняется взаимной нерастворимостью АС и полиимида, поскольку молекулы АС являются гидрофобными, а рассматриваемый ПИ является гидрофильным полимером. Это, в частности, следует из-за большой разницы параметров растворимости Гильдебранта, значения которых

соответственно для АС и ПИ составляют 16 и 21 (Дж/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [56].

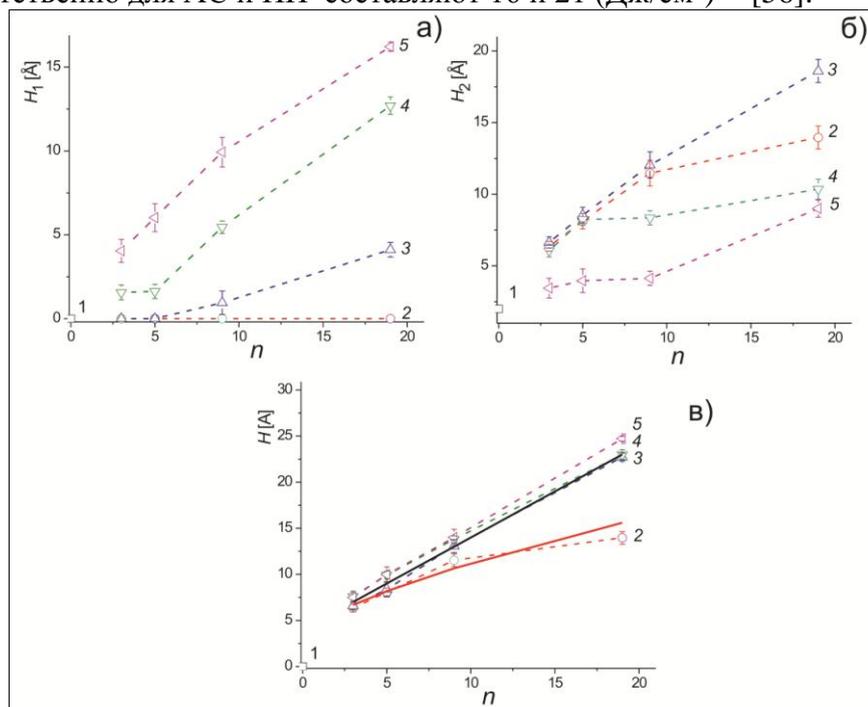


Рис. 8. Толщина слоя поверхностного модификатора: а - в который не проникают цепи полимерной матрицы; б - толщина слоя смешивания полимерной матрицы и поверхностного модификатора; в - суммарная толщина слоя поверхностного модификатора  $H=H_1+H_2$  (сплошные линии аппроксимация функциям  $H \sim n$  и  $n^{2/3}$ ), цифрами обозначены: 1 -  $\sigma = 1.18$  молек/нм<sup>2</sup>; 2 - 2.36 молек/нм<sup>2</sup>; 3 - 3.55 молек/нм<sup>2</sup>; 4 - 4.29 молек/нм<sup>2</sup>

Заметим, что совместимость полимеров не обязательно связана со взаимной растворимостью компонентов, поскольку «совместимыми» считаются полимеры, образующие и гетерофазные смеси с приемлемым комплексом свойств [57]. В зоне контакта АС и ПИ происходит частичная взаимодиффузия двух полимеров, и на межфазной границе полимер/полимер возникает т.н. слой сегментальной растворимости, выделенный на рис. 7 двумя вертикальными пунктирными линиями. В рассматриваемой области параметров  $\sigma$  и  $n$  его толщина колеблется от 2 до 20 Å. В этой области значение доступного объема изменяется незначительно за счет частичного смешивания цепей ПИ и АС. При этом наибольшие значения амплитуда  $V_{FAV}(z)$  принимает у границы подложки за счет неравномерной укладки молекул АС. Это происходит, с одной стороны, в силу ограниченной мобильности АС, которые закреплены на поверхности, с другой стороны, из-за наличия гидроксильных групп на поверхности оксида кремния, являющихся гидрофильными. На рис. 7 и 8 показано, что по мере роста плотности прививки поверхностного модификатора происходит постепенное

формирование и увеличения слоя матрицы АС ( $H_1$ ) на поверхности твердой подложки. В свою очередь, при фиксированном  $n$  толщина слоя взаимодиффузии двух полимеров  $H_2$  (см. рис. 8, б) проходит через максимум при  $\sigma = 2.36$  молек/нм<sup>2</sup>.

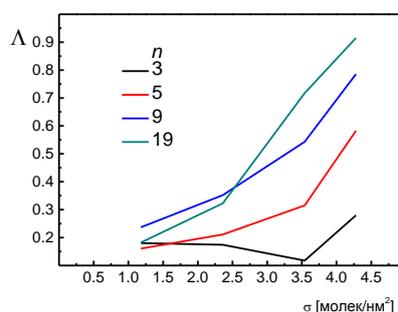


Рис. 9. Ориентационный параметр порядка векторов образованных атомами кремния и концевым атомом углерода молекул АС

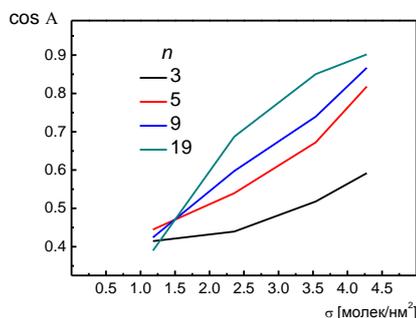


Рис. 10. Средний косинус угла отклонения от вертикали векторов образованных атомами кремния и концевым атомом углерода молекул АС

На рис. 8, в показана суммарная толщина слоя поверхностного модификатора  $H=H_1+H_2$  как функция длины  $n$  молекул поверхностного модификатора. Из представленной зависимости следует, что при большой плотности поверхностного модификатора  $H(n)$  имеет линейную зависимость. Таким образом, в области больших  $\sigma$ , как и в работе [19], скейлинговая зависимость для толщины слоя поверхностного модификатора принимает вид  $H \propto n$ . В случае малой плотности привитого полимера скейлинговое выражение принимает вид  $H \propto n^{2/3}$ .

Для изучения конформационного поведения молекул модификатора поверхности были рассчитаны следующие характеристики: ориентационный порядок  $\Lambda_{tv}$ , среднеквадратичный радиус инерции молекул, распределение плотности вероятности  $W(h)$  обнаружить концевые атомы углерода цепей АС на расстоянии  $h$  от поверхности подложки и средний косинус угла отклонения привитой цепи от вертикали.

На рис. 9 показан ориентационный параметр порядка  $\Lambda$  для векторов  $\mathbf{b}_i$  образованных атом кремния и терминальным атомом углерода цепей АС. Параметр порядка рассчитывался как наибольший элемент диагонализированной матрицы, состоящей из матричных элементов:

$$\Lambda_{\tau\nu} = \frac{1}{2n_A} \sum_{i=1}^{n_{AC}} \left[ 3 \frac{b_{i\tau} \cdot b_{i\nu}}{b_i^2} - \delta_{\tau\nu} \right], \quad (1)$$

где  $b_{i\tau}$ ,  $b_{i\nu}$  – проекции вектора  $\mathbf{b}_i$  на оси декартовых координат  $\tau$  и  $\nu$ ,  $n_{AC}$  – число молекул АС,  $\delta_{\tau\nu}$  – символ Кронекера. Так же на основе векторов  $\mathbf{b}_i$  был рассчитан средний косинус угла отклонения векторов  $\mathbf{b}_i$  от нормали к плоскости подложки:

$$\cos A = \frac{1}{N} \sum_{i=1, N} \cos \hat{\mathbf{b}_i \mathbf{n}}. \quad (2)$$

Полученные результаты для этой величины показаны на рис. 10.

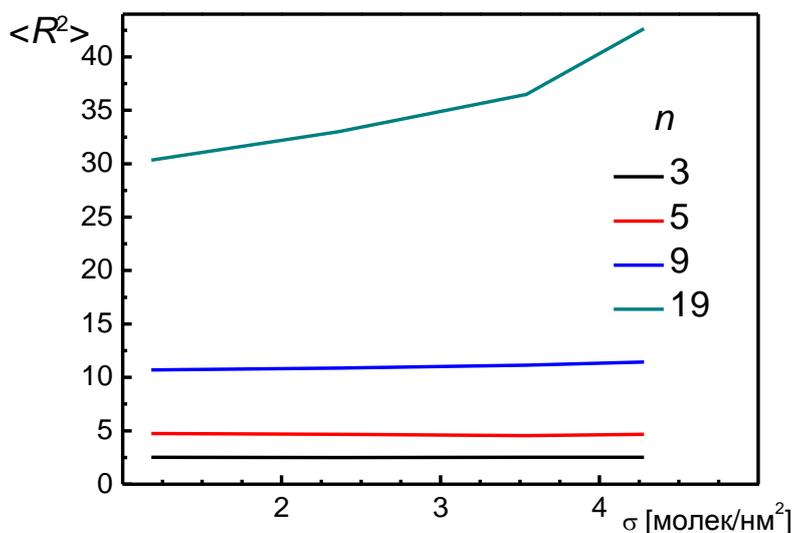


Рис. 11. Среднеквадратичный радиус инерции цепей АС

На рис. 9 и 10 показано, что по мере возрастания длины  $n$  и поверхностной плотности  $\sigma$  значения  $\Lambda$  и  $\cos A$  увеличиваются, что свидетельствует о возрастании взаимного упорядочения цепей АС. Одновременно с упорядочением увеличивается вытяжка цепей, особенно для  $n = 9$  и  $19$ , о чем свидетельствует рост среднеквадратичного радиуса инерции цепей (рис. 11). Этот факт напрямую подтверждает вид профиля распределения плотности вероятности  $W(h)$  обнаружить концевой атом АС на расстоянии  $h$  от поверхности подложки. Тенденция смещения пиков гистограмм распределения  $W(h)$  в сторону больших  $h$  и уменьшение ширины  $W(h)$  с ростом  $\sigma$  свидетельствует о формировании вытянутых конформаций АС. При низких плотностях  $\sigma$  молекулы АС беспорядочно стелятся вдоль поверхности подложки, занимая свободную площадь.

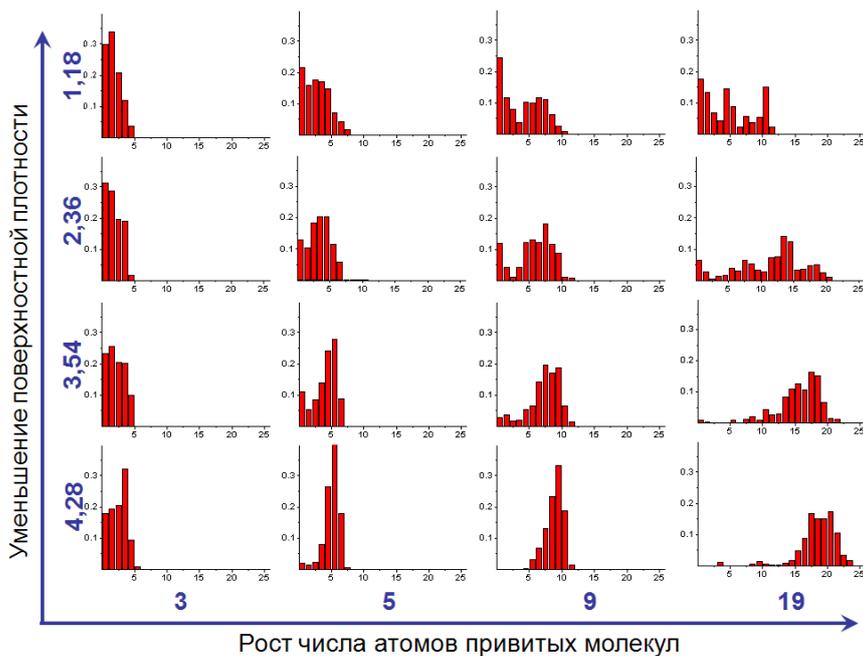


Рис. 12. Распределение плотности вероятности  $W(h)$  обнаружить концевые атомы углерода цепей АС на расстоянии  $h$  от поверхности подложки

Полученные результаты позволяют предположить, что наилучшая интеграция наночастиц в матрицу полиимида должна реализовываться в случае невысоких значений плотности прививки ( $\sigma \sim 2$  молек/нм<sup>2</sup>). Относительно длины цепи поверхностного модификатора можно сделать вывод, что увеличение молекулярной массы прививаемых цепей, с одной стороны, увеличивает зону взаимодействия контактирующих полимеров, однако, с другой стороны, при больших значениях  $n$  поверхностный модификатор начинает формировать выделенную фазу. Это означает, что приповерхностный слой АС будет блокировать доступ цепей полиимида к поверхности НЧ, с которой они могут образовывать водородные связи. Таким образом, свойства нанокompозита будут определяться взаимодействием двух полимеров. Из-за сильного различия параметров растворимости ПЭ и ПИ в системе может произойти макрофазное разделение. Это неизбежно приведет к агрегации НЧ и ухудшению свойств нанокompозита. Подобные процессы описаны для органо-глиняных нанокompозитов в случае модификации частиц глины молекулами сурфактантов (сурфактанты с одиночной длинной цепью дают хорошее разделение наночастиц). В то же время с повышением длины алкильной цепи сурфактанта степень разделения частиц падает [3; 5; 58]. Следует отметить, что, наоборот, при использовании неполярной матрицы и наночастиц с полярной поверхностью,

модификация НЧ может, наоборот, улучшить их интеграцию в полимерную матрицу [3].

В качестве заключения можно сказать следующее, выполненные расчеты показывают, что наибольшее взаимопроникновение цепей привитого полимера в матрицу происходит при невысоких значениях поверхностной плотности модификатора. Поскольку объемная доля интерфейса модифицированных наночастиц зависит как от энергии межмолекулярного взаимодействия, так и от молекулярной массы прививаемых молекул, свойства нанокомпозитов могут контролироваться посредством подбора свойств наполнителя и модификатора. Наличие пустот в межфазной области может быть использовано для заполнения низкомолекулярными фракциями специально вводимых ингредиентов при получении нанокомпозитных материалов. Использование таких добавок может: 1) улучшить взаимопроникновение молекул поверхностного модификатора в полимерную матрицу; 2) увеличить прочность связи между взаимодействующими фазами, что непосредственно влияет на физические свойства создаваемого материала. Таким образом, путем варьирования плотности прививки и веса молекул поверхностного модификатора можно управлять свойствами поверхности наночастиц и получать материалы, содержащие наполнители, изначально несовместимые с полимерной матрицей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 09-03-00671-а, 11-03-12142-офи-м-2011). Авторы также выражают благодарность СКЦ МГУ за предоставление вычислительных ресурсов кластера «Чебышев».

#### Список литературы

1. Ray S.S., Okamoto M. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539.
2. Schaefer D.W. and Justice R.S. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 8501.
3. Paul D.R., Robeson L.M. // Polymer. 2008. V. 49. P. 3187.
4. Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. // Materials Research. 2009. V. 12. P. 1.
5. Fischer H. // Materials Science and Engineering C. 2003. V. 23. P. 763.
6. Lin Y., Boker A., He J., Sill K., Xiang H., Abetz C., Li X., Wang J., Emrick T., Long S., Wang Q., Balazs A., Russel T. // Nature. 2005. V. 434. P. 55.
7. Takai C., Fugi M., Takahashi M. // Colloids Surf. A. 2007. V. 292. P. 79.
8. Israelashvili J.N., Kott S.J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 7162.
9. Horn R.G., Israelachvili J.N. // Macromolecules. 1988. V. 21, № 9. P. 2836.
10. На С.-С., Park H.-D., Frank C.W. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 839.
11. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
12. Kumar S.K., Vacatello M., Yoon D.Y. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 5206.
13. Kumar S.K. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 2189.

14. Barbier D., Brown D., Grillet A.-C., Neyertz S. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 4695.
15. Daoulas K.Ch., Harmandaris V.A., Mavrantzas V.G. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 5780.
16. Harmandaris V.A., Daoulas K.Ch., Mavrantzas V.G. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 5796.
17. Eslami H., Muller-Plathe F. // *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. P. 5568.
18. Alexander S. // *J. Phys. (Paris)*. 1977. V. 38. P. 983.
19. de Gennes P. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. P. 1069.
20. Avalos J.B., Mackie A.D., Diez-Orrite S. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 1143.
21. Wu T., Zhang Y., Wang X., Liu S. // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 101.
22. Dukes D., Li Y., Lewis S., Benicewicz B., Schadler L., Kumar S.K. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. P. 1564.
23. Starr F.W., Schroder T.B., Glotzer S.C. // *Phys. Rev. E*. 2001. V. 64. P. 21802.
24. Bansal A., Yang H., Li C., Cho K., Benicewicz B.C., Kumar S.K., Schadler L.S. // *Nature Materials*. 2005. V. 4. P. 693.
25. Gosh M.K., Mittal K.L. *Polyimides, fundamentals and applications*. New York: Marcel Dekker; 1996.
26. Bourgeat-Lami E., Lang J.J. // *Colloid Interface Sci.* 1998. V. 197. P. 293.
27. Wang H., Zhong W., Xu P., Du Q. // *Macromol. Mater. Eng.* 2004. V. 289. P. 793.
28. Chen X.-G., Guo J.-D., Zheng B., Li Y.-Q., Fu S.-Y., He G.-H. // *Composites Science and Technology*. 2007. V. 67. P. 3006.
29. Hubner E., Allgaier J., Meyer M., Stellbrink J., Pyckhout-Hintzen W., Richter D. // *Macromolecules* 2010. V. 43. P. 856.
30. Hsiao B.S. Kreuz J.A., Cheng S.Z.D. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 135.
31. Srinivas S., Caputo F.E., Graham M., Gardner S., Davis R.M., McGrath J.E., Wilkes G.L. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. P. 1012.
32. Chuang I.-S., Maciel G.E. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. P. 3052.
33. Комаров П.В., Чиу Ю.-Т., Чен Ш.-М., Жеренкова Л.В., Коваленко Ю.Н. // *Российские нанотехнологии* 2010. Т. 5. № 5–6. С. 45.
34. Basiuk V.A., Navarro-Gonzalez R., Benilan Y., Raulin F. // *Spectrochimica Acta A*. 2001. V. 57. № 3. P. 505.
35. Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I., Gould I.R., Merz K.M., Jr., Ferguson D.M., Spellmeyer D.C., Fox T., Caldwell J.W., Kollman P.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V. 117. № 19. P. 5179.
36. Sun H. // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 3. P. 701.
37. Hoover W.G. // *Phys. Rev. A*. 1985. V. 31. № 3. P. 1695.
38. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1989.
39. Smith W., Forester T.R. // *J. Mol. Graph.* 1996. V. 14. № 3. P. 136.
40. [http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL\\_POLY/](http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_POLY/)
41. [http://www.parallel.ru/cluster/skif\\_msu.html](http://www.parallel.ru/cluster/skif_msu.html)
42. Hofmann D., Heuchel M., Yampolskii Yu., Khotimskii V., Shantarovich V. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 6. V. 2129.

43. Krimm S., Tobolsky A.V. // Journal of polymer science. V. VII. №. 1. P. 57.
44. Aggarwal S.L., Sweeting V.V.J. // Chem. Rev. 1957. V. 57. № 4. P. 665.
45. Ronova I.A., Rozhkov E.M., Alentiev A.Yu., Yampolskii Y.P. // Macromol. Theory Simul. 2003. V. 12. № 6. P. 425.
46. Kruse J., Kanzow J., Ratzke K., Faupel F., Heuchel M., Frahn J., Hofmann D. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 23. P. 9638.
47. Rudin A., Chee K.K., Shaw J.H. // J. Polymer Sci. C. 1970. №. 30. P. 415.
48. Clancy T.C. // Polymer 2004. V. 45. № 20. P. 7001.
49. Odegard G.M., Clancy T.C., Gates T.S. // Polymer. 2005. V. 46. № 2. P. 553.
50. Lee S., Mattice W.L. // Computational and Theoretical Polymer Science. 1999. V. 9. № 1. P. 57.
51. Dlubek G., Lupke Th., Stejny J., Alam M.A., Arnold M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 3. P. 990.
52. Hofmann D., Entrialgo-Castano M., Lerbret A., Heuchel M., Yampolskii Y. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 22. P. 8528.
53. Chang K.-S., Tung C.-C., Wang K.-S., Tung K.-L. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 29. P. 9821.
54. Sacristan J., Mijangos C. // Macromolecules. 2010. V. 43. № 17. P. 7357.
55. Frank B., Gast A.P. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 20. P. 6531.
56. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. т.1 М: Научный мир. 1999.
57. Кулезнев В. Н, Смеси и полимеры, М., 1984.
58. Fornes T.D., Hunter D.L., Paul D.R. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 5. P.1793.

## INVESTIGATION OF THE INTERFACE IN POLYMER NANOCOMPOSITES CONTAINING SURFACE-MODIFIED NANOPARTICLES: ATOMISTIC SIMULATION

**P. V. Komarov, I.V. Mikhailov**

Tver State University

The method of atomistic molecular dynamics simulations is used to investigate the static properties of a polymer nanocomposite consisting of polyimide and silica nanoparticles with modified surface. Alkil-silanil chains are used as surface modifiers.

**Keywords:** *molecular dynamics, nanocomposites, the phase separation*

Сведения об авторах:

КОМАРОВ Павел Вячеславович - канд. физ-мат. наук, научн. сотрудник ИНЭОС РАН, доцент кафедры теоретической физики Тверского государственного университета, e-mail: pvkomarov@gmail.com

МИХАЙЛОВ Иван Викторович - студент II курса магистратуры кафедры физической химии, инженер кафедры физической химии, e-mail: georg\_om@mail.ru