УДК 678.744

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ СТЕКЛОВАНИИ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Баглов А.В.[1,2], Алексеенко А.А.[1], Ларькин А.В.[1], Хорошко Л.С.[1,2]

[1]Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь, baglov@bsu.by

[2]Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь

Аннотация: методами молекулярной динамики исследованы изолированные аморфные наночастицы полиэтилентерефталата диаметром 4 и 6 нм. Температура стеклования определялась по излому температурной зависимости потенциальной энергии при нагреве и охлаждении. Для частицы 4 нм искомые температуры составили 471,5 и 372,7 К, для частицы 6 нм - 447,1 и 432,2 К соответственно. При увеличении диаметра наночастиц гистерезис сократился с 101 до 14,9 К при сохранении ближнего структурного порядка. Результат указывает на чувствительность релаксации к отношению поверхности к объему и требует дальнейшей проверки на серии независимых траекторий.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, наночастицы, молекулярная динамика, стеклование, размерный эффект.

I. ВВЕДЕНИЕ

Стеклование аморфного полимера представляет собой кинетический переход, связанный с резким замедлением сегментальной подвижности. Для наноразмерных объектов его наблюдаемое положение и ширина переходной области могут зависеть не только от химического строения и тепловой предыстории, но и от доли цепных сегментов, находящихся вблизи свободной поверхности. Изучение термозависимого поведения полимеров важно для понимания их свойств при встраивании в композитные системы, а также с точки зрения повышения экологичности процессов производства и снижения генерируемых им микро- и нанопластиков. Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является удобной модельной системой: жесткие ароматические фрагменты и сложноэфирные связи обусловливают выраженную конформационную релаксацию в диапазоне стеклования.

Целью данной работы являлось установление влияния изменения линейного размера изолированной аморфной наночастицы ПЭТ на температурные зависимости потенциальной энергии (E_{pot}) и операционное значение температуры стеклования (T_g). Под размерным эффектом далее понимается изменение отклика вследствие соотношения поверхностной и объемной частей частицы; электронные эффекты квантового ограничения в данной классической модели не рассматриваются.

II. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Моделирование реализовали в пакете LAMMPS [1]. Рассматривали квазисферические изолированные частицы ПЭТ диаметром 4 и 6 нм, содержащие 3190 и 10 758 атомов соответственно. Начальные конфигурации со средней плотностью 1,338 г/см^3 формировали в PACKMOL, после чего выполняли минимизация энергии методом сопряженных градиентов. Взаимодействия описывали полноатомным силовым полем OPLS-AA [2].

После предварительной релаксации при 290 К в течение 50 пс проводили линейный нагрев в диапазоне температур 290–600 К и последующее охлаждение длительностью по 500 пс в NVT-ансамбле (каноническом). Шаг интегрирования составлял 1,0 фс, скорость изменения температуры – $6{,}2\times10^{11}$ К/с. Значение T_g для каждой ветви определялось как точка пересечения двух линейных аппроксимаций $E_{pot}(T)$, соответствующих низко- и высокотемпературному режимам. В силу высокой скорости термоцикла полученные значения рассматриваются как операционные характеристики данного молекулярно-динамического протокола, а не как прямые оценки экспериментальной температуры стеклования объёмного ПЭТ.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках принятого для моделирования расчетного протокола увеличение размера наночастицы ПЭТ сопровождается существенным сужением температурного гистерезиса. На обеих температурных ветвях $E_{pot}(T)$ обнаружен излом, характерный для смены режима конфигурационной релаксации. Полученные параметры приведены в таблице 1. Для частицы диаметром 4 нм разность между температурами стеклования при нагреве и охлаждении составляет 101 К. При переходе к частице 6 нм она уменьшается до 14,9 К.

Изменение T_g при увеличении размера наночастицы на ветви охлаждения с 372,7 до 432,2 К согласуется с гипотезой о меньшем вкладе свободной поверхности в релаксацию более крупной частицы. Для наночастицы 4 нм относительная доля поверхностных сегментов выше, возникающий вблизи границы раздела с вакуумом избыток свободного объема может понижать барьеры торсионных перестроек. Однако имеющихся двух размеров и по одной траектории на систему недостаточно для строгого выделения поверхностного вклада из эффектов начальной конфигурации и неравновесной тепловой истории. Для количественного установления зависимости необходимы независимые реализации начальных конфигураций и несколько промежуточных размеров.

Таблица 1. Операционные значения T_g

Диаметр, нм	T_g при нагреве, К	T_g при охлаждении, К	ΔT_g, К
4	471,5	372,7	101,0
6	447,1	432,2	14,9

Сравнение радиальных функций распределения для обеих частиц в области ближних межатомных расстояний не выявило заметного смещения основных максимумов. Таким образом, наблюдаемая размерная чувствительность относится прежде всего к коллективной конформационной релаксации и соотношению поверхностной и объемной областей, а не к изменению локальной химической геометрии. Это согласуется с общим представлением о влиянии свободных границ на стеклование полимерных наносистем [3].

III. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики исследовано стеклование изолированных аморфных наночастиц ПЭТ диаметром 4 и 6 нм. В обоих случаях выявлен температурный гистерезис, однако его величина уменьшается с 101,0 до 14,9 К при увеличении диаметра наночастиц, ближний структурный порядок сохраняется. Наблюдаемое различие обусловлено ростом роли объемной части и уменьшением относительного вклада свободной поверхности в более крупной частице. Вывод о механизме является предварительным: его проверка требует статистического усреднения по независимым траекториям и расширения размерного ряда.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана в рамках задания 3.1.14.2 ГПНИ «Конвергенция 2030».

ЛИТЕРАТУРА

[1] Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // Journal of Computational Physics. 1995. Vol. 117, No. 1. P. 1-19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039

[2] Jorgensen, W. L. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids / W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives // Journal of the American Chemical Society. 1996. Vol. 118, No. 45. P. 11225-11236. https://doi.org/10.1021/ja9621760

[3] Keddie, J. L. Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films / J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory // Europhysics Letters. 1994. Vol. 27, No. 1. P. 59-64. https://doi.org/10.1209/0295-5075/27/1/011

SIZE EFFECTS IN THE GLASS TRANSITION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE NANOPARTICLES

A. Baglov[1,2], A. Alekseenko[1], A. Larkin[1], L. Khoroshko[1,2]

[1]Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus, baglov@bsu.by

[2] Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

Abstract: molecular-dynamics simulations of isolated amorphous polyethylene terephthalate nanoparticles with diameters of 4 and 6 nm were performed. The glass-transition temperature was determined from a break in the potential-energy temperature dependence during heating and cooling. The 4 nm particle gave T_g values of 471.5 and 372.7 K, whereas the 6-nm particle gave 447.1 and 432.2 K, respectively. Increasing the particle size reduced the thermal hysteresis from 101 to 14.9 K without a detectable change in short-range structure. The result indicates a sensitivity of structural relaxation to the surface-to-volume ratio and should be verified using independent trajectories.

Keywords: polyethylene terephthalate, nanoparticles, molecular dynamics, glass transition, size effect.