

УДК 538.913:54-145.4

## ЗАВИСИМОСТЬ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2023 г. В. И. Егоров<sup>1</sup> \*, О. Г. Максимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Череповецкий государственный университет”, Череповец, Россия

\*E-mail: rvladegorov@rambler.ru

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Методом молекулярной динамики исследована микроскопическая релаксация полимерных цепей в органических растворителях. Расчеты были проведены для модели полипропилена в трех различных растворителях (ацетон, циклопентан, ацетонитрил). Получена зависимость времени релаксации и температуры стеклования полимера от массовой доли растворителя.

DOI: 10.31857/S0367676523702319, EDN: JWEZNM

### ВВЕДЕНИЕ

Добавление небольшого количества полимерных компонентов в жидкость сильно влияет на ее реологические свойства [1]. В частности, было показано, что присутствие полимерных частиц в жидкости приводит к появлению двух пиков на распределении скорости потока [2]. С другой стороны, смешивание низкомолекулярного растворителя с расплавом стеклообразующего полимера обычно снижает температуру стеклования  $T_g$  по сравнению с чистым полимером. Данное явление носит название эффект пластификации [3, 4]. Разработаны различные выражения, позволяющие оценить температуру стеклования в зависимости от композиционных параметров раствора (см. например [5]). В [5] и др. подобных работах обычно принимается, что температура стеклования линейно зависит от массовой доли растворителя. Однако, недавние экспериментальные исследования показывают, что в некоторых растворах наблюдается значительные отклонения данной зависимости от линейности [6]. Согласно работе [7], зависимость температуры стеклования от массовой доли растворителя связана с изменением времени релаксации полимера и растворителя.

Наиболее распространенным методом исследования динамики растворов является теория связи мод. В работе [8] данным методом были исследованы бинарные растворы в приближении твердых сфер. Получено, что при малой разнице в размерах смешиваемых частиц, увеличение кон-

центрации мелких частиц приводит к замедлению релаксации. В этом случае перемешивание способствует стеклообразованию по сравнению с чистой системой. Однако при большой разнице в размерах перемешивание препятствует образованию стекла, и обнаруживается пластифицирующий эффект. В [7] авторы исследовали микроскопическую релаксацию полистирола в толуоле методом молекулярной динамики. В этом растворе пластифицирующий эффект возникает из-за сил взаимодействия, а не из-за разницы размеров частиц, так как мономер полистирола имеет схожую химическую структуру с молекулой толуола.

В данной работе методом молекулярной динамики были исследованы растворы полипропилена с органическими растворителями. В этих растворах химическая структура компонентов сильно отличается. Наш интерес именно к этим веществам обусловлен их практическим применением в литий-ионных аккумуляторах. Как известно, эффект пластификации проявляется не только в сдвиге температуры стеклования, а также в уменьшении модуля Юнга. При этом механическая прочность и стабильность неактивных полимерных компонентов (сепараторов) играет важную роль в обеспечении долговременной работы литий-ионных аккумуляторов. Экспериментальные исследования показывают, что механические свойства таких компонентов могут сильно изменяться в результате набухания полимера в электролитных растворах [9, 10]. Способ-

ность предсказывать механическое поведение этих разделительных мембран полезно как для понимания, так и для моделирования механического поведения существующих литий-ионных аккумуляторов, а также для разработки современных материалов для будущих аккумуляторов. В частности, в последнее время наблюдается большой интерес к изучению использования новых растворителей электролитов (например, метилацетата [11] и ацетонитрила [12]) и новых сепараторов [13].

Целью данной работы является исследование релаксационных явлений в растворах полипропилена. Методом молекулярной динамики рассчитано время микроскопической релаксации и температура стеклования полипропилена в трех различных электролитических растворителях (ацетон, циклопентан, ацетонитрил). В следующем разделе описаны примененные модели, а также детали процесса моделирования. В третьем разделе приводятся и обсуждаются результаты расчетов. В последнем разделе результаты суммируются и даны выводы.

## МОДЕЛИ И МЕТОДЫ

Химическая структура исследуемых растворителей показана на рис. 1. Для их моделирования были использованы модели, в которых относительное положение атомов в молекуле жестко фиксировано, при этом атом углерода вместе со связанными с ним атомами водорода ( $\text{CH}_x$  группа) рассматривается как единый узел. Энергия взаимодействия между атомами (или  $\text{CH}_x$  группами) различных молекул состоит из потенциала

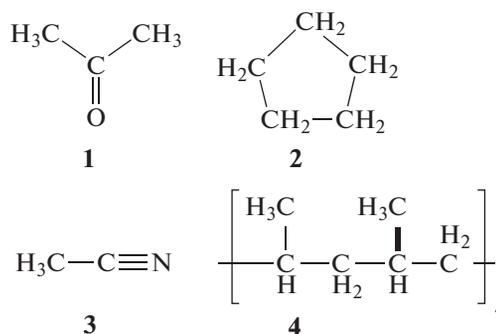


Рис. 1. Химическая структура моделируемых органических растворителей (1 – ацетон, 2 – циклопентан, 3 – ацетонитрил) и полипропилена (4).

Леннарда-Джонса и энергии кулоновского взаимодействия

$$H_{ij}^{(\text{sol})} = k \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

В выражении (1)  $q_i$  и  $q_j$  – это частичные заряды, соответствующие атомам (или  $\text{CH}_x$  группам)  $i$  и  $j$ ,  $r_{ij}$  – расстояние между ними,  $k$  – постоянная Кулона,  $\epsilon$  и  $\sigma$  – параметры потенциала Леннарда-Джонса. Значения частичных зарядов и параметры потенциалов были взяты из работ [14–16] и указаны в табл. 1. Параметры Леннарда-Джонса при взаимодействии атомов (или  $\text{CH}_x$  групп) различных типов рассчитывались, используя правила Лоренца–Бертло

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}, \quad \sigma_{ij} = 1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}). \quad (2)$$

Таблица 1. Параметры моделей

Молекула	Атом (группа)	$q,  e $	$\epsilon$ , ккал/моль	$\sigma$ , Å
Ацетон	$\text{CH}_3$	0.062	0.1601	3.91
	C	0.3	0.1051	3.75
	O	-0.424	0.2102	2.96
Циклопентан	$\text{CH}_2$	0	0.1757	3.51
Ацетонитрил	$\text{CH}_3$	0.269	0.1952	3.75
	C	0.129	0.1195	3.55
	N	-0.398	0.1195	2.95
Полипропилен	CH	0	0.0198	4.68
	$\text{CH}_2$	0	0.0912	3.95
	$\text{CH}_3$	0	0.1944	3.73

Для описания полипропилена была использована модель TRAPP [17]. В этой модели энергия полимерной цепи состоит из пяти слагаемых:

$$H^{(pol)} = H_{LD} + H_{bond} + H_{bend} + H_{dih} + H_{imp}. \quad (3)$$

Межцепные взаимодействия и взаимодействия полимера с молекулами растворителя описываются потенциалом Леннарда-Джонса  $H_{LD}$ . Форма этого потенциала аналогична второму слагаемому из выражения (1), параметры для  $CH_x$  групп указаны в табл. 1. Энергия взаимодействия Леннарда-Джонса также рассчитывается для  $CH_x$  групп одной и той же молекулы, если они разделены тремя или больше промежуточными внутримолекулярными связями.

Ковалентные связи между соседними атомами углерода моделируются потенциалом гармонического осциллятора

$$H_{bond} = 1/2 k_{bond} (l - l_0)^2, \quad (4)$$

где  $l$  – расстояние между этими атомами,  $l_0 = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $k_{bond} = 900 \text{ ккал/моль}$ . Параметры этого потенциала являются одинаковыми для всех связей и не зависят от количества атомов водорода, связанных со взаимодействующими атомами углерода.

Для учета валентных углов также используется потенциал гармонического осциллятора следующего вида

$$H_{bend} = 1/2 k_{bend} (\theta - \theta_0)^2. \quad (5)$$

В выражении (5)  $\theta$  – это угол, образованный тремя последовательно соединенными  $CH_x$  группами. Параметр  $k_{bend}$  имеет одинаковое для всех углов значение  $123.75 \text{ ккал/моль}$ . Параметр  $\theta_0$  зависит от центральной  $CH_x$  группы в триплете и принимает значения  $112^\circ$  или  $114^\circ$  для групп  $CH$  и  $CH_2$ , соответственно.

Чтобы учесть потенциальный барьер перехода между транс- и гаус-конформациями, вводится энергия торсионных углов

$$H_{dih} = \sum_{i=0}^3 \alpha_i \cos^i(\Phi), \quad (6)$$

где  $\Phi$  – двухгранный угол, определяемый следующим образом:

$$\cos \Phi = \frac{\left( \frac{(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{b} - \vec{a})}{|(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{b} - \vec{a})|} \right) \cdot \left( \frac{(\vec{d} - \vec{c}) \times (\vec{c} - \vec{b})}{|(\vec{d} - \vec{c}) \times (\vec{c} - \vec{b})|} \right)}{1}. \quad (7)$$

В выражении (7) вектора  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ,  $\vec{d}$  – радиус-вектора четырех последовательно соединенных  $CH_x$  групп полимерной цепи. Параметры потенциала принимают следующие значения:  $\alpha_0 = 0.7839$ ,  $\alpha_1 = 1.7753$ ,  $\alpha_2 = 0.4437$ ,  $\alpha_3 = -3.5$ .

Приведенных выше потенциалов недостаточно, чтобы боковые  $CH_3$  группы оставались направленными по одну сторону от основной цепи. В реальных цепях свободным перевертыванием боковых групп препятствуют атомы водорода  $CH$ -группы, к которым они прикреплены. Так как атомы водорода напрямую не учитываются в нашей модели, необходимо для квадруплета  $CH_2-CH$ ,  $CH_3-CH_2$  ввести в энергию дополнительное слагаемое

$$H_{imp} = 1/2 k_{imp} (\Psi - \Psi_0)^2, \quad (8)$$

где  $k_{imp} = k_{bend}$ ,  $\Psi_0 = 30.25^\circ$ , а двухгранный угол  $\Psi$  задается как

$$\cos \Phi = \frac{\left( \frac{(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{d} - \vec{b})}{|(\vec{c} - \vec{b}) \times (\vec{d} - \vec{b})|} \right) \cdot \left( \frac{(\vec{c} - \vec{a}) \times (\vec{d} - \vec{a})}{|(\vec{c} - \vec{a}) \times (\vec{d} - \vec{a})|} \right)}{1}. \quad (9)$$

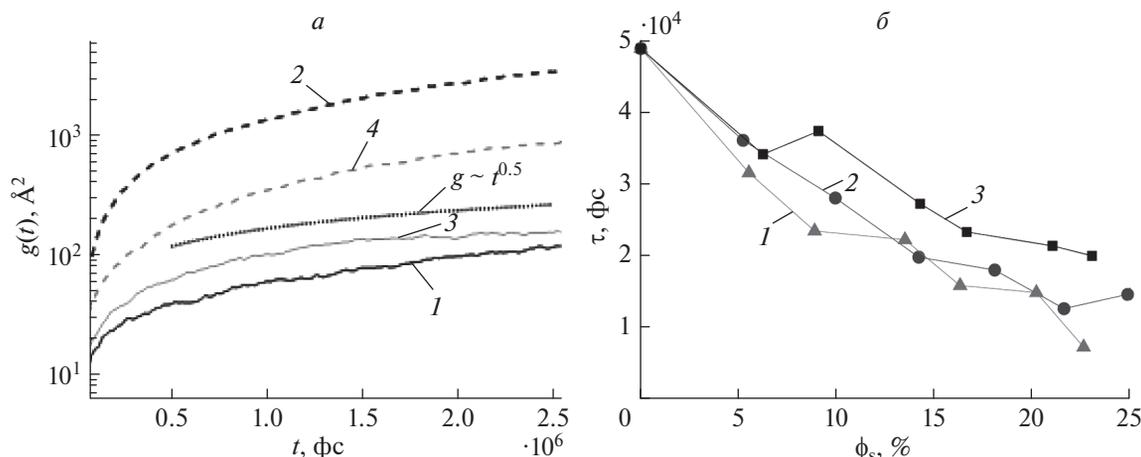
Вектора  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ,  $\vec{d}$  – радиус-вектора групп  $CH$ ,  $CH_3$  и двух боковых групп  $CH_2$ , соответственно. Для учета взаимодействия между молекулами полимера и растворителя использовался потенциал Леннарда-Джонса, параметры которого определялись согласно правилам (2).

Расчеты методом молекулярной динамики проводились в пакете LAMMPS для системы, состоящей из 9 полимерных цепей, каждая из которых содержит 150 сегментов. В систему были добавлены молекулы растворителя для создания раствора с необходимой массовой долей  $\phi_s = m_s / (m_s + m_p)$ , где  $m_s$  – суммарная масса молекул растворителя,  $m_p$  – суммарная масса молекул полимера. Стартовая конфигурация для расчетов создавалась следующим образом: система приводилась в равновесие при температуре 400 К, а затем температура понижалась до 300 К со скоростью  $5 \cdot 10^{-6} \text{ К/фс}$ . Моделирование проводилось при баростате на 1 атм. с периодическими граничными условиями и временным шагом 0.5 фс. Взаимодействие молекул ( $CH_x$  групп) через потенциал Леннарда-Джонса не учитывалось, если расстояние между ними превышало  $12 \text{ \AA}$ . Дальнейшее влияние кулоновских взаимодействий на расстояниях более  $12 \text{ \AA}$  учитывалось через суммирование по Эвальду.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для изучения релаксационных свойств полимерных цепей в органических растворителях был проведен расчет среднеквадратичного смещения  $CH_x$  групп (атомов) полимера и растворителя:

$$g(t) = \frac{1}{N_x} \sum_{i=1}^{N_x} |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2, \quad x = P, S, \quad (10)$$



**Рис. 2.** Микроскопическая релаксация в полимерных растворах. Графики среднеквадратичного смещения атомов от времени для чистого полипропилена (1), ацетона (2), а также полипропилена (3) и ацетона (4) в растворе с массовой долей растворителя 20% (а). Ось ординат представлена в логарифмическом масштабе. Микроскопическое время релаксации полипропилена в различных растворителях (1 – ацетонитрил, 2 – ацетон, 3 – циклопентан) в зависимости от массовой доли растворителя (б).

где  $N_x$  – количество атомов (или  $\text{CH}_x$  групп) полимера (P) или растворителя (S),  $\vec{r}_i$  – радиус-вектор  $i$ -го атома (или  $\text{CH}_x$  группы),  $t$  – время моделирования. Моделирование проводилось при фиксированной температуре 298.15 К.

Зависимости среднеквадратичного смещения от времени для атомов ( $\text{CH}_x$  групп) чистого полипропилена и ацетона, а также их раствора с  $\phi_s = 20\%$  показаны на рис. 2а. Молекулы растворителя являются гораздо более подвижными чем звенья полимера, поэтому график среднеквадратичного смещения ацетона располагается значительно выше, чем та же зависимость для полипропилена. Как видно из рис. 2а, в растворе подвижность звеньев полипропилена значительно возрастает, а подвижность молекул ацетона падает. Это объясняется тем, что растворитель увеличивает среднее расстояние между цепями, способствуя их более свободному движению. В свою очередь движение молекул растворителя ограничивается полимерными цепями. При  $t > 1$  нс, среднеквадратичное смещение звеньев полимера  $g(t) \sim t^{0.5}$ , что согласуется с результатами работы [7]. Для молекул ацетона показатель степени увеличивается  $g(t) \sim t^{0.9}$ . При этом такой же характер зависимости среднеквадратичного смещения остается в растворе. Подобная картина наблюдается и в растворах полипропилена с другими растворителями.

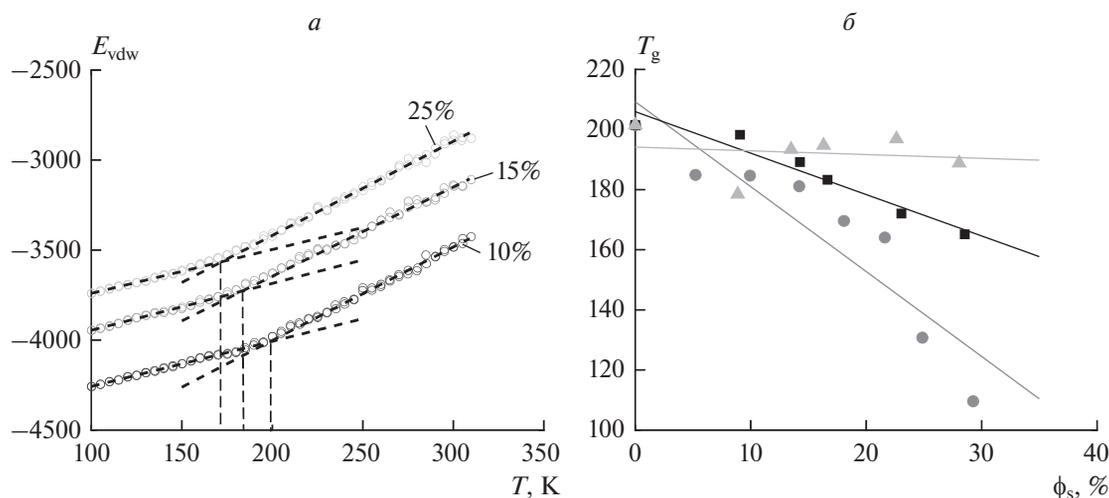
Чтобы численно оценить релаксационные свойства полимерных цепей было рассчитано микроскопическое время релаксации  $\tau$ , т.е. среднее время, за которое мономер смещается на рас-

стояние, сравнимое с его размером. Время  $\tau$  определялось по следующему соотношению:

$$g(\tau) = \frac{3}{2} \frac{l_m^2}{l_m^2}, \quad (11)$$

где  $l_m = 2.55$  – длина мономера. Результаты представлены на рис. 2б. Видно, что для всех растворителей время релаксации  $\tau$  уменьшается с ростом массовой доли растворителя  $\phi_s$ . При этом есть корреляция между размером молекулы растворителя и временем релаксации. Наибольшее время релаксации полимер имеет в растворе с циклопентаном, чьи молекулы являются наиболее массивными из рассматриваемых растворителей. Наименьшее время релаксации для полипропилена наблюдается в растворах с ацетонитрилом, чьи молекулы являются более подвижными.

Чтобы определить влияние растворителя на температуру стеклования полипропилена, было проведено охлаждение системы со скоростью  $5 \cdot 10^{-5}$  К/фс и построена зависимость энергии взаимодействия Леннарда-Джонса между мономерами полипропилена от температуры (рис. 3а). Из рисунка видно, что данная зависимость является линейной в большей части диапазона температур, кроме одного участка, где прямая меняет наклон. Следуя работам [7, 18], температура, при которой происходит изгиб зависимости энергии взаимодействия Леннарда-Джонса, является температурой стеклования  $T_g$ . Для оценки значения температуры стеклования  $T_g$  были проведены линейные аппроксимации по верхней и нижней ветви зависимости.



**Рис. 3.** Эффект пластификации полимера в растворе. Зависимость энергии Леннарда-Джонса от температуры для раствора полипропилена и циклопентана при различной массовой доле растворителя  $\phi_s = 15, 20, 25\%$  (а). Штриховые линии показывают аппроксимации, проведенные по верхней и нижней ветви. По точке пересечения аппроксимаций определяется температура стеклования  $T_g$ . Зависимость температуры стеклования  $T_g$  от массовой доли растворителя  $\phi_s$  (б).  $\square$  – циклопентан,  $\circ$  – ацетон,  $\triangle$  – ацетонитрил. Сплошные линии являются линейными аппроксимациями данных зависимостей.

Температура  $T_g$  определялась, как точка пересечения этих аппроксимаций.

Для всех исследуемых растворителей наблюдается снижение температуры стеклования  $T_g$  с ростом массовой доли растворителя, то есть имеется эффект пластификации (см. рис. 3б). Точность наших расчетов не позволяет выявить отклонения зависимостей от линейности, однако по представленным данным можно выявить некоторые закономерности. Так как наименьшее время релаксации имеет раствор ацетонитрила, то логично предположить, что в этих растворах должно наблюдаться наибольшее уменьшение температуры стеклования. Однако, как видно из рис. 3б, в растворах ацетонитрила эффект пластификации проявляется в наименьшей степени. При этом предварительные расчеты показали, что при температуре 200 К, близкой к температуре стеклования, время релаксации полипропилена в растворе циклопентана также значительно больше, чем в растворе ацетонитрила. Таким образом, можно предположить, что эффект пластификации является следствием не только уменьшения времени релаксации, но также зависит от других факторов (отношения размеров мономеров и частиц растворителя или др.).

Экспериментальные данные [9] показывают, что из рассмотренных нами растворителей, наибольшее размягчение полипропиленовой пленки (уменьшение модуля Юнга) происходит в циклопентане. Хотя циклопентан оказывает небольшое влияние на динамику релаксации, проникновение

его молекул в полимер приводит к значительному увеличению свободного объема. В растворах ацетонитрила и ацетона возникает лишь небольшое уменьшение модуля Юнга и полипропилен во многом сохраняет свои механические свойства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики рассчитаны микроскопическое время релаксации и температура стеклования полипропилена в трех органических растворителях (ацетоне, ацетонитриле и циклопентане). Получена зависимость данных величин от массовой доли растворителя. Найдено, что для всех трех растворителей и время релаксации, и температура стеклования уменьшаются с ростом массовой доли растворителя, т.е. наблюдается эффект пластификации.

Однако, если рассматривать зависимость свойств полипропилена от типа растворителя при равенстве их массовых долей, то не обнаруживается корреляции между временем релаксации и температурой стеклования. Этот результат свидетельствует о том, что уменьшение температуры стеклования в растворе обуславливается не только повышением подвижности цепей, но и другими факторами. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы определить механизм эффекта пластификации в данных растворах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sur S., Rothstein J.* // J. Rheol. 2018. V. 62. No. 5. P. 1245.
2. *Egorov V., Maksimova O., Andreeva I. et al.* // Phys. Fluids. 2020. V. 32. No. 12. Art. No. 121902.
3. *Di Lorenzo M.L., Longo A.N.* // Thermochem. Acta. 2019. V. 677. P. 180.
4. *Booth C., Price C.* Comprehensive polymer science. V. 2. Pergamon, 1986. 657 p.
5. *Lipson J.E.G., Milner S.T.* // J. Polym. Sci. B. 2006. V. 44. No. 24. P. 3528.
6. *Du F., Schick C., Androsch R.* // Polymer. 2020. V. 209. Art. No. 123058.
7. *Peter S., Meyer H., Baschnagel J.* // Eur. Phys. J. E. 2009. V. 28. No. 2. P. 147.
8. *Götze W., Voigtmann T.* // Phys. Rev. E. 2003. V. 67. No. 2. Art. No. 021502.
9. *Gor G. Y., Cannarella J., Leng C.Z. et al.* // J. Power Sources. 2015. V. 294. P. 167.
10. *Yan S., Xiao X., Huang X. et al.* // Polymer. 2014. V. 55. No. 24. P. 6282.
11. *Rofika R.N.S., Honggowiranto W., Jodi H. et al.* // Ionics. 2019. V. 25. P. 3661.
12. *Logan E., Tonita E.M., Gering K. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. Art. No. A21.
13. *Lagadec M.F., Zahn R., Wood V.* // Nature Energy. 2019. V. 4. P. 16.
14. *Brodka A., Zerda T.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 6313.
15. *Muñoz-Muñoz Y.M., Guevara-Carrion G., Llano-Restrepo M., Vrabec J.* // Fluid Phase Equilib. 2015. V. 404. P. 150.
16. *Mountain R.D.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. No. 8. P. 3923.
17. *Pütz M., Curro J.G., Grest G.S.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. No. 6. P. 2847.
18. *Buchholz J., Paul W., Varnik F., Binder K.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. P. 7364.

## Dependence of the relaxation properties of polypropylene solutions on the concentration of organic solvents: molecular dynamics simulation

V. I. Egorov<sup>a, \*</sup>, O. G. Maksimova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Cherepovets State University, Cherepovets, 162600 Russia

\*e-mail: rvladegorov@rambler.ru

The microscopic relaxation of polymer chains in organic solvents has been studied by the molecular dynamics method. The simulation was carried out for the mixtures of polypropylene with three different organic solvents (acetone, cyclopentane, acetonitrile). The dependence of the relaxation time and the glass transition temperature of the polymer on the mass fraction of the solvent is obtained.