

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ АТОМИСТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОФОРМОВАННОГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ СОПОЛИ(УРЕТАН-ИМИДА)*

ATOMISTIC MOLECULAR DYNAMICS MODELING OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ELECTROFORMED NONWOVEN MATERIAL FROM COPOLY(URETHANE-IMIDE)*

*В.М. НАЗАРЫЧЕВ¹, А.Л. ДИДЕНКО^{1,2}, А.С. НЕСТЕРОВА^{1,2}, И.Л. БОРИСОВ²,
С.Ю. ХАШИРОВА^{2,3}, В.В. КУДРЯВЦЕВ^{1,2}*

*V.M. NAZARYCHEV¹, A.L. DIDENKO^{1,2}, A.S. NESTEROVA^{1,2}, I.L. BORISOV²,
S.Yu. KHASHIROVA^{2,3}, V.V. KUDRYAVTSEV^{1,2}*

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС,

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук)

(¹NRC «Kurchatov Institute» - PNPI - IMC,

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia)

E-mail: nazarychev@imc.macro.ru; vanilin72@yandex.ru

Работа связана с проблемами разработки пористых нетканых полотен (матов) с химической структурой трудно размягчимых полиимидов, предназначенных для фильтрации агрессивных амидных растворителей (диметилформамид, диметилацетамид, метилпирролидон) и диметилсульфоксида. Указанные материалы готовят по технологии, состоящей из электропрядения исходных сополи(уретан-амидокислот) с формованием нетканых полотен, их каландрирования, в результате спряденные микроволокна компактизируются и приобретают химическую структуру поли(уретан-имидов). При этом рыхлая структура полотен уплотняется, и, наконец, выполняется термическая обработка поли(уретан-имидных) полотен, в ходе которой осуществляется селективная деструкция уретановых звеньев в микроволокнах и полотна приобретают структуру пористых нетканых полиимидных полотен. Далее уретановые блоки удаляются из сополи(уретан-имидных) цепей, что благоприятно сказывается на компактизации микроволокон в операции каландрирования.

Работа посвящена теоретическому исследованию изменений термических и механических свойств сополи(уретан-имидов) при вариации мольного соотношения уретановых и имидных звеньев в цепях микроволокон, что имеет значение для компактизации микроволокон. В работе проведено моделирование молекулярной динамики (МД) для выбранного сополи(уретан-имида), чтобы оценить способность прогнозировать при моделировании термические и механические свойства поли(уретан-имида) и распространить моделирование на подобные сополимеры в дальнейшем. В рамках работы выполнено сравнение нескольких моделей сополи(уретан-имида) в двух классических силовых полях OPLS-AA и GAFF при различном учете значений парциальных зарядов. Анализ полученных данных показывает, что использование силового поля GAFF при учете значений парциальных

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-19-00831, <https://rscf.ru/project/22-19-00831>.

зарядов HF/6-31G*(RESP) может быть рекомендовано для компьютерного моделирования термических и механических свойств сополи(уретан-имидов).

Результаты теоретических расчетов сопоставлены с экспериментально определенными характеристиками образцов нетканых полотен сополи(уретан-имидов), идентичных по химическому строению использованным при расчетах структурам.

The work is related to the problems of developing porous nonwoven fabrics (mats) with a chemical structure of hard-to-soft polyimides intended for filtration of aggressive amide solvents (dimethylformamide, dimethylacetamide, methylpyrrolidone) and dimethylsulfoxide. The specified materials are prepared by the technology consisting of electrospinning of initial copoly(urethane-amido acids) with formation of non-woven fabrics, their calendaring, as a result of which spun microfibers are compacted and acquire chemical structure of poly(urethane-imides). In this case loose structure of fabrics is compacted, and finally heat treatment of poly(urethane-imide) fabrics is performed, during which selective destruction of urethane links in microfibers is carried out and fabrics acquire structure of porous non-woven polyimide fabrics. Next, the urethane blocks are removed from the copoly(urethane-imide) chains, which has a beneficial effect on the compaction of the microfibers during the calendaring operation.

The work is devoted to the theoretical study of changes in the heat resistance and mechanical properties of copolymers (urethane imides) with variations in the molar ratio of urethane and imide links in microfibre chains, which is important for the compactification of microfibres. In this paper, molecular dynamics (MD) simulations were performed for the selected copoly(urethane-imide) in order to evaluate the ability to predict thermal and mechanical properties of poly(urethane-imide) during simulation and to extend the simulation to similar copolymers in the future. In this work, several copoly(urethane-imide) models were compared in two classical force fields, OPLS-AA and GAFF, with different values of partial charges taken into account. Analysis of the obtained data shows that the use of the GAFF force field with the values of partial charges HF/6-31G(RESP) taken into account can be recommended for computer simulation of thermal and mechanical properties of copoly(urethane-imides).*

The results of theoretical calculations are compared with experimentally determined characteristics of samples of nonwoven fabrics of copoly(urethane-imides), identical in chemical structure to the structures used in the calculations.

Ключевые слова: электропрядение, нетканые полотна, моделирование молекулярной динамики, полиимиды, сополи(уретан-имиды), термоэластопласты, термические и механические свойства.

Keywords: electrospinning, nonwoven fabric, molecular dynamics simulation, polyimides, copoly(urethane-imides), thermoplastic elastomers, thermal and mechanical properties.

В настоящее время большое внимание исследователи уделяют способам приготовления нетканых полотен (матов) [1, 2], в основе которых лежат процессы электроформования микроволокон из полиме-

ров различной химической структуры, которые обладают важными для практики свойствами [3, 4]. В литературе [5] появились работы, посвященные принципам получения нетканых пористых полиимидных

полотен с фильтрационными свойствами для нужд фармацевтики. Такие полотна получают в результате термической переработки электроформованных форполимеров полиимидов – сополи(уретан-амидокислот) [6].

Мультиблочные (сегментные) сополи(уретан-имиды) (СПУИ) представляют собой сравнительно новый подкласс высокопрочных и высокотеплостойких эластомеров, некоторые из этих полимеров проявляют свойства термоэластопластов [7...12]. Сополи(уретан-имидные) блоксополимеры можно рассматривать как продукты химической модификации полиуретанов с помощью имидов и как продукты модификации полиимидов с помощью полиуретанов [13...17]. Интерес к сополи(уретан-имидам) обусловлен возможностью комбинирования в одном материале макроскопических свойств двух различных полимеров: полиуретанов и полиимидов. Полиуретаны имеют серьезный недостаток, заключающийся в слабой устойчивости к тепловым нагрузкам [18]. Полиимиды, относящиеся к гетероциклическим полимерам, характеризуются высокой термической стабильностью, хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, но трудно перерабатываются в технические изделия, что существенно ограничивает области применения этих полимеров [19...24].

Молекулярное строение мультиблочных (сегментных) сополи(уретан-имидов) определяется общей формулой $[A - (B)_k]_n$ [25]. В каждом повторяющемся звене этих сополимеров содержится жесткий блок мономера А (ароматического имида, обрамленного уретановыми группами) и гибкий блок $(B)_k$ алифатического полиэфира, входящего в полиуретан, что обуславливает фазовое разделение доменов, образованных жесткими и гибкими блоками, в результате каждая фаза может характеризоваться присущей ей температурой стеклования. Гибкие уретановые и жесткие имидные блоки термодинамически плохо совместимы и в объеме полимера образуют микрофазы [10, 12, 14, 17]. Микрофазовое разделение является характерной осо-

бенностью строения сополи(уретан-имидов). С этой особенностью физической организации макромолекул поли(уретан-имидов) связано проявление этими полимерами свойств теплостойких высокопрочных эластомеров (температуры стеклования лежат в области отрицательных по шкале Цельсия температур, имеется протяженное в области повышенных температур плато каучукоподобной эластичности, величина деформации при растяжении составляет сотни процентов) и в ряде случаев свойств термоэластопластов (возможна переработка не только из растворов, но и расплавов полимеров на доступном оборудовании) [14, 17].

На основе сегментных сополи(уретан-имидов) в настоящее время получен широкий ряд материалов, включающих термопластичные связующие для вибродемпфирующих металл-полимерных волокнистых ламинатов [7...17], первапорационные мембраны для разделения органических жидкостей [26...33], филаменты и волокна для 3Д-печати [34] и материалы, обладающие эффектом памяти формы [35].

Объектом исследований в данной работе выбраны сополи(уретан-имиды), обогащенные имидными блоками. Интерес к сополи(уретан-имидам) как объектам текстильной промышленности обусловлен тем, что их форполимеры – сополи(уретан-амидокислоты) – можно формовать методом электроформования [6] в нетканые полотна, перерабатываемые затем в пористые нетканые полиимидные полотна (маты) с ультрафильтрационными свойствами. Переработка полотна сополи(уретан-имида) в полиимидное полотно с компактизированными микроволокнами проходила путем прокатки полотна на горячих вальцах и его последующего отжига в вакууме при 290°C. Указанные процессы связаны с температурными переходами и механическими свойствами матричного полимера, образующего нетканое полотно. При этом при оптимизации процессов требуется учитывать изменение свойств матричных полимеров с изменением их состава (соотношения имидных и уретановых звеньев в полимерных цепях).

Методы атомистического компьютерного моделирования позволяют определить, как изменение химического строения полимеров влияет на их термические и механические свойства. В частности, метод атомистической молекулярной динамики широко используется для компьютерного моделирования эксплуатационных свойств полиимидов [36...38, 41], а также более простых по химической структуре полимеров [39, 40, 42].

Объект исследования

В качестве объекта исследования в данной работе взят электропряденный сополи(уретан-имид). Синтез указанного полимера был разработан в ИВС [13...17, 34, 43] на основе пиромеллитового ангидрида (ПМ), поликапролактон диола (PCL2000) с молекулярной массой $M_n=2000$, 2,4-толуиленидиизоцианата (ТДИ), 4,4'-диаминодифенилового эфира (рис. 1, а). Получали преполимеры – сополи(уретан-амидокислоты), которые подвергали электропрядению. Процесс электропрядения преполимеров из прядильных растворов в смеси ДМА/толуол проводили на установке «Nanon-01A» («MECC Co.», Япония) (рис. 2). Напряжение электрического поля варьировали от 25 до 30 кВ. Расстояние между электродами составляло 150 мм, приемный электрод в виде барабана диаметром 110 мм, покрытого фольгой, при скорости вращения 1000 об/мин обеспечивал ориентацию осаждаемых микроволокон. Скорость подачи раствора составляла от 0,5 до 1 мл/ч. Приготовленные образцы нетканых полотен сополи(уретан-имидных) предполимеров (рис. 3) имели размеры 300мм×210мм при толщине ~ 100 мкм. В дальнейшем для получения на их основе мембран нетканые изделия подвергали каландрированию и отжигу.

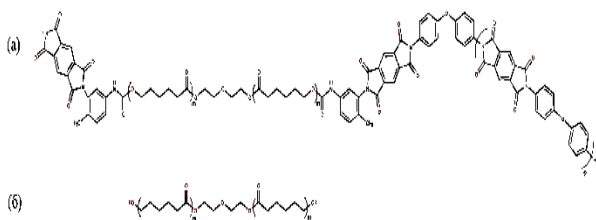


Рис. 1

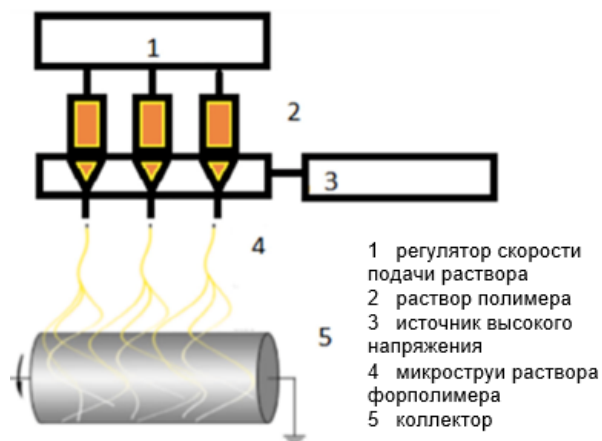


Рис. 2

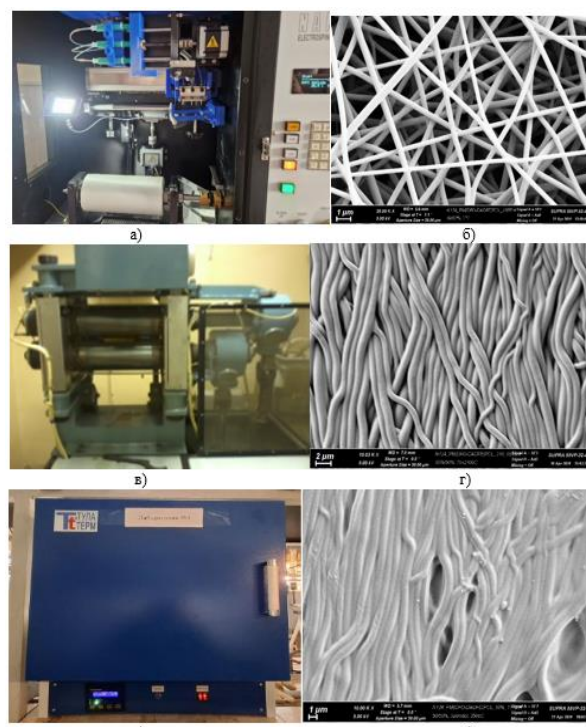


Рис. 3

Для определения того, как добавление в полимерную систему имидных фрагментов повышает основные термические и механические характеристики системы, в данной работе свойства сополи(уретан-имид) сравнивались со свойствами поликапролактон диола (рис. 1, б).

Экспериментальные методы исследования

Плотность образцов модельных нетканых полотен определяли флотационным методом при комнатной температуре на малых фрагментах образцов в смесях четыреххлористого углерода и толуола [44].

Методы компьютерного моделирования

Компьютерное моделирование выполняли с использованием атомистических моделей. Для моделирования использовали алгоритм, разработанный и примененный при моделировании термических [36, 37, 45] и механических [38] свойств термопластичных полиимидов.

Создание моделей цепей сополи(уретан-имида) и поликапролактона проводилось в двух силовых полях GAFF [46] и OPLS-AA [47, 48]. Значения парциальных зарядов рассчитывались с помощью трех методов расчета парциальных зарядов: двух полумпирических методов расчета парциальных зарядов AM1-BCC [49, 50] и 1.14*CA1M [51] и неэмпирического метода расчета парциальных зарядов HF/6-31G* (RESP) [52].

Расчет значений парциальных зарядов методом HF/6-31G* (RESP) и AM1-BCC выполнялся в два этапа. На первом этапе для небольших фрагментов полимерной цепи сополи(уретан-имида) проводился поиск минимума внутримолекулярной энергии с помощью квантово-химического пакета Gaussian 09 [53]. На втором этапе соответствующие минимуму энергии конфигурации фрагментов использовались для расчета значений парциальных зарядов с помощью процедуры antechamber пакета AmberTools [54]. Значения валентных и невалентных параметров силового поля GAFF получены с помощью применения пакета ASPYPE [55]. Параметры невалентных и валентных взаимодействий силового поля OPLS-AA и величины парциальных зарядов 1.14*CM1A атомов рассмотренных соединений определены с помощью открытого онлайн-сервера LigParGen [56]. Расчет парциальных зарядов выполнялся для небольших фрагментов полимерной цепи сополи(уретан-имида) и поликапролактона, а далее проводилась процедура изменения значений парциальных зарядов на величину, не превышающую $|0.03|$, так, чтобы суммарный заряд полимерной цепи был равен нулю.

Компьютерное моделирование выполнялось с использованием пакета молекулярной динамики Gromacs (версия 2022.2)

[57]. Для моделирования моделей, в которых внутри- и межмолекулярные взаимодействия описывались с помощью силового поля GAFF, использовался одинаковый радиус обрезки электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, равный 0,9 нм. Фиксирование постоянного значения температуры при моделировании в силовом поле GAFF выполнялось с использованием термостата Нозе-Гувера [58] с постоянной времени релаксации $\tau_t = 1$ пс. Для моделирования образцов в силовом поле OPLS-AA радиус алгоритма Верле был равен 1,5 нм, радиус обрезки электростатических взаимодействий – 1,3 нм. Для описания ван-дер-ваальсовых взаимодействий использовался модифицированный метод Леннард-Джонса, в котором потенциал, начиная с расстояния, равного 1,3 нм, плавно сдвигался в нулевое значение при значении радиуса обрезки, равном 1,5 нм. Фиксирование постоянной температуры при моделировании в силовом поле GAFF выполнялось с использованием термостата V-rescale [59] с постоянной времени релаксации $\tau_t = 1$ пс. Учет электростатических взаимодействий при моделировании в двух силовых полях проводился с применением алгоритма Эвальда на сетке (Particle Mesh Ewald) [60]. Для фиксирования постоянным значения давления при моделировании моделей, основанных на использовании как силового поля GAFF, так и OPLS-AA, применялся баростат Парринелло-Рахмана [61] с временной константой 5 пс.

Для создания начального образца в компьютерном моделировании 27 частично свернутых полимерных цепей сополи(уретан-имида) и 70 цепей поликапролактона помещались случайным образом в ячейку моделирования размером (50 x 50 x 50 нм) так, чтобы полимерные цепи не перекрывались между собой. На начальном этапе создания образцов учет электростатических взаимодействий был отключен и значения всех парциальных зарядов полагались равными нулю [37]. Далее ячейка моделирования подвергалась всестороннему сжатию в течение 20 нс при приложении внешнего давления 300 атм. После

достижения постоянного значения плотности давление мгновенно понижалось до 1 атм. Далее выполнялось моделирование в течение 1 мкс, за время которого средние размеры полимерных цепей сополи(уретан-имида) и поликапролактона выходили на свои предельные значения. Затем осуществлялось мгновенное включение учета электростатических взаимодействий. После проводилась минимизация энергии системы, моделирование в NVT и NPT ансамблях. Для определения значения температуры стеклования образцы охлаждали до температуры 200 К в случае поликапролактона и до температуры 150 К в случае сополи(уретан-имида). Охлаждение сополи(уретан-имида) проводилось от температуры 1000 К, а поликапролактон охлаждался от 600 К со скоростью охлаждения 4 нс/10 К ($1,5 \times 10^{11}$ К/мин) [62]. На температурной кривой сополи(уретан-имида) можно выделить три участка, пересечения линейных аппроксимаций которых позволяют определить значения температуры стеклования компонентов сополимера. На температурной кривой поликапролактона можно выделить два участка, пересечение линейных аппроксимаций которых позволяет определить значение температуры стеклования поликапролактона.

После охлаждения мгновенные конфигурации образцов исследуемых полимеров при температуре 290 К были использованы для исследования механических свойств. Для этого было выполнено одноосное растяжение образцов с постоянной скоростью деформации 10^{-3} нм/пс ($1,8 \times 10^8$ с $^{-1}$) [47],

что соответствует аффинному изменению размеров периодической ячейки моделирования в заданном направлении с постоянной скоростью вдоль трех координатных осей X , Y и Z . В течение времени моделирования проводился анализ зависимости напряжения от относительной деформации. Значение напряжения σ_i рассчитывалось как взятое с обратным знаком значение тензора давления $-P_i$ в направлении приложения растяжения, при этом $i \in \{x, y, z\}$. Определялось значение относительной деформации ε :

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}, \quad (1)$$

где L и L_0 – текущие и начальная длина стороны периодической ячейки моделирования в направлении приложения растяжения.

Значение модуля упругости E определялось как угол наклона зависимости $\sigma(\varepsilon)$ до 2% напряжения относительной деформации:

$$\sigma = E\varepsilon. \quad (2)$$

Значение предела текучести σ_y вычислялось как значение напряжения, при котором зависимость $\sigma(\varepsilon)$ выходит на плато.

Результаты и их обсуждение

Термические свойства

На рис. 4 показаны температурные кривые двух рассмотренных систем для разных выбранных моделей.

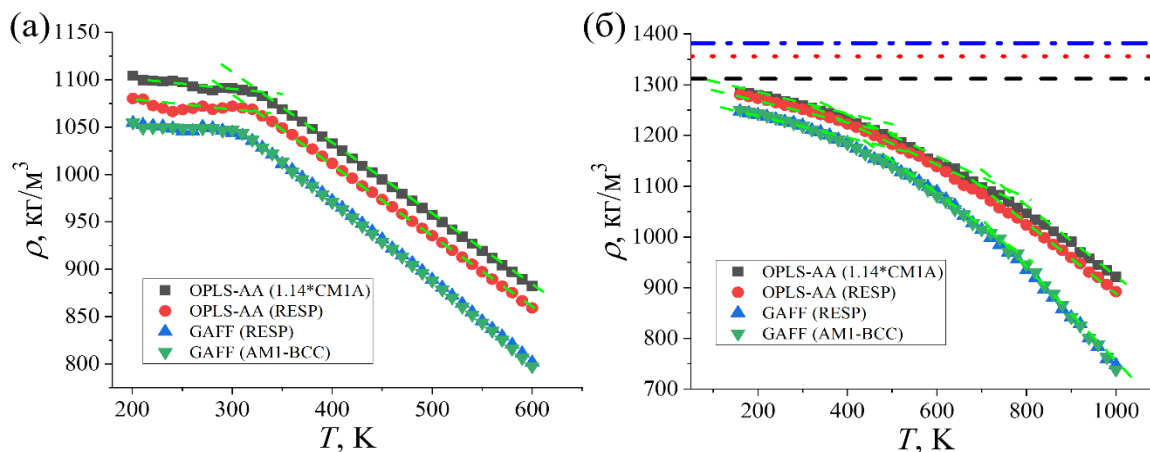


Рис. 4

На рис. 4 зелеными пунктирными линиями показаны участки, которые были использованы для линейной аппроксимации при расчете значения температуры стеклования. Параллельными линиями на рис. 4, б показаны экспериментально определенные в данной работе значения плотности сополи(уретан-имида) при прогреве до $T=170^{\circ}\text{C}$ (черный пунктир), до $T = 290^{\circ}\text{C}$ (красные точки) и до $T = 360^{\circ}\text{C}$ (синие точки-тире).

Температурные кривые плотности как поликапролактона, так и сополи(уретан-имида), полученные в силовом поле GAFF двумя методами расчета парциальных зарядов AM1-BCC и HF/6-31G* (RESP), демонстрируют очень близкие значения плотности. Зависимости $\rho(T)$, полученные для моделей полимеров в силовом поле OPLS-AA двумя используемыми методами расчета парциальных зарядов HF/6-31G* (RESP) и 1.14*CM1A, демонстрируют увеличение значения плотности при одинако-

вых температурах по сравнению с моделями в силовом поле GAFF. Выше всех лежат зависимости $\rho(T)$, рассчитанные в моделях на основе силового поля OPLS-AA методом расчета парциальных зарядов 1.14*CM1A. Стоит отметить, что все рассмотренные в работе модели сополи(уретан-имида) показывают при $T=290\text{ K}$ меньшие значения плотности по сравнению с экспериментальными значениями (рис. 4, б). Использование силового поля OPLS-AA с учетом двух рассмотренных типов парциальных зарядов 1.14*CM1A и HF/6-31G* (RESP) позволило приблизиться к экспериментальным значениям плотности в стеклообразном состоянии.

Анализ полученных зависимостей плотности от температуры (рис. 4) дал возможность определить значение температуры стеклования поликапролактона и две температуры стеклования сополи(уретан-имида) (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Модель	Поликапролактон		Сополи(уретан-имид)	
	T_g , К	T_{g1} , К	T_{g2} , К	T_{g2} , К
OPLS-AA (1.14*CM1A)	355 ± 10	379 ± 10	726 ± 10	726 ± 10
OPLS-AA (RESP)	352 ± 10	391 ± 10	703 ± 10	703 ± 10
GAFF (RESP)	314 ± 10	387 ± 10	750 ± 10	750 ± 10
GAFF (AM1-BCC)	329 ± 10	379 ± 10	708 ± 10	708 ± 10

Анализ данных, представленных в табл. 1, позволяет сделать следующие выводы. Для всех рассмотренных моделей значение температуры стеклования (T_g^1) в сополи(уретан-имиде), отвечающей за процесс стеклования алифатического участка, выше по сравнению со значением температуры стеклования цепей поликапролактона. В результате компьютерного моделирования значения температуры стеклования алифатической части сополи(уретан-имида) выше экспериментального значения ($T_g^{exp} \sim 320\text{ K}$) [43]. Ближе всего к экспериментальному значению температуры стеклования в моделировании оказалось значение поликапролактона, рассчитанное для модели в силовом поле GAFF (RESP). Тем не менее прямого согласия между результатами моделирования и эксперимента не должно быть по причине влияния скорости охлаждения на

значение температуры стеклования. В моделировании охлаждение проводится на 8 порядков быстрее по сравнению с экспериментом, что приводит к увеличению значения температуры стеклования. Увеличение температуры стеклования фрагмента поликапролактона в сополи(уретан-имиде) может быть обусловлено ограничением подвижности концевых алифатических фрагментов в рассмотренном сополимере по причине связывания с менее подвижными ароматическими кольцами имидных циклов. Определенное в моделировании значение температуры стеклования (T_g^2), отвечающей за замедление подвижности имидных фрагментов цепи сополи(уретан-имида), демонстрирует значение выше по сравнению с экспериментальным значением температуры стеклования сополи(уретан-имида) ($T_g^{exp} \sim 693\text{ K}$) [43].

Структурные свойства

На рис. 5 представлены охлажденные до температуры 290 К образцы сополи(уретан-имида) и поликапролактона.

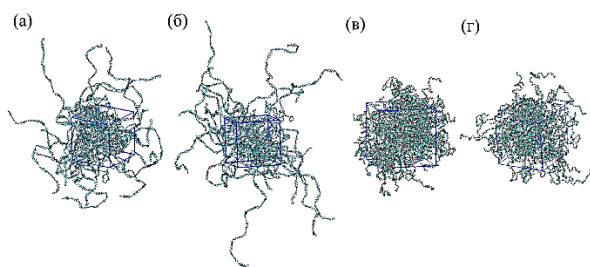


Рис. 5

Анализ мгновенных конфигураций показывает, что полиимидные участки цепей сополимера проникают в соседние ячейки, в то время как просто поликапролактоновые цепи достаточно короткие и не образуют устойчивого упорядочения друг относительно друга. По всей видимости, именно разворачивание ароматических имидных фрагментов между собой приводит к повышению температуры стеклования по сравнению с обычным поликапро-

лактоном. В периодической ячейке моделирования наблюдается в случае сополи(уретан-имида) микрофазное разделение между фазой ароматического полиимидного фрагмента и алифатическими участками поликапролактона, что должно приводить к существенному влиянию на механические свойства данного сополимера и обуславливать отличные по сравнению с поликапролактоном деформационные характеристики.

Механические свойства

Прочностные характеристики сополи(уретан-имида) вызывают широкий интерес с точки зрения наличия в химической структуре данных полимеров как «жестких», менее подвижных ароматических химических групп полиимида ПМДАДФЭ, так и «гибких» алифатических фрагментов, которые повышают эластические характеристики конечного материала. Охлажденные до температуры 290 К образцы использовались для определения механических характеристик сополи(уретан-имида) и поликапролактона (рис. 6).

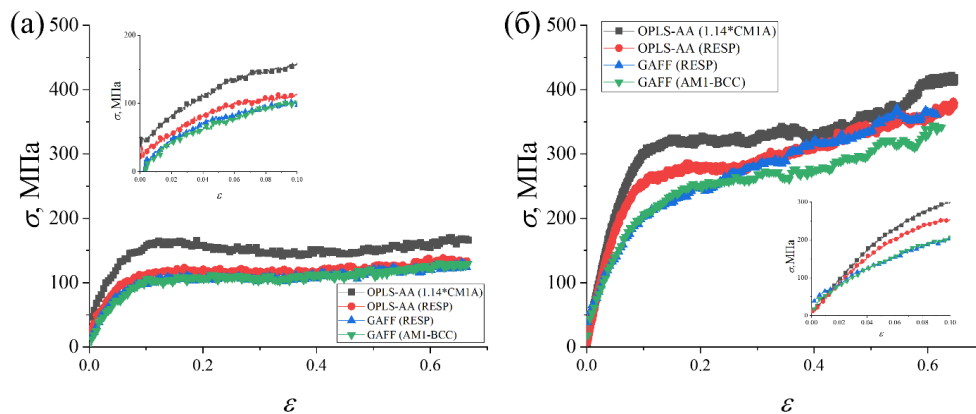


Рис. 6

Анализ данных, представленных на рис. 6, позволил сделать следующие выводы. Зависимость напряжения от относительной деформации модели поликапролактона в силовом поле OPLS-AA (1.14*CM1A) лежит намного выше по сравнению с зависимостями $\sigma(\varepsilon)$ для остальных рассмотренных моделей. Иначе ведут себя кривые нагружения сополи(уретан-имида): форма зависимостей

$\sigma(\varepsilon)$ для моделей, описываемых силовыми полями GAFF и OPLS-AA, существенно отличается. Для моделей, основанных на применении силового поля GAFF, не наблюдается на зависимости $\sigma(\varepsilon)$ четко выраженного передела текучести. В случае же кривых нагружения образцов сополимера, построенных на силовом поле OPLS-AA, зависимость напряжения от относительной деформации имеет характерную

форму предела текучести, после которого наблюдается область размягчения и участок деформационного упрочнения при дальнейшем растяжении полимерного об-

разца. Определенные кривые нагружения использованы для расчета модуля упругости и предела текучести поликапролактона и сополи(уретан-имида) (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Модель	Поликапролактон		Сополи(уретан-имида)	
	E , ГПа	σ_y , МПа	E , ГПа	σ_y , МПа
OPLS-AA (1.14*CM1A)	$2,1 \pm 0,1$	166 ± 8	$4,5 \pm 0,1$	322 ± 4
OPLS-AA (RESP)	$1,4 \pm 0,1$	118 ± 6	$4,1 \pm 0,1$	274 ± 4
GAFF (RESP)	$2,5 \pm 0,2$	108 ± 5	$2,2 \pm 0,2$	249 ± 6
GAFF (AM1-BCC)	$2,8 \pm 0,2$	102 ± 5	$3,1 \pm 0,4$	240 ± 5

В результате расчета механических характеристик исследуемых систем установлено, что добавление имидных фрагментов в структуру полиуретана приводит к увеличению значения модуля упругости практически в два раза, повышая тем самым прочностно-эксплуатационные характеристики материала. Модели сополи(уретан-имида), построенные с использованием поля OPLS-AA, завышают значение модуля упругости и предела текучести по сравнению с экспериментальным значением ($E^{exp} = 2,45 \pm 0,33$ ГПа) [43]. Все рассмотренные модели сополи(уретан-имида) показывают практически в два раза большее значение предела текучести по сравнению с экспериментальным значением $\sigma_t^{exp} = 133 \pm 16$ МПа [43]. Большие значения модуля упругости и предела текучести сополи(уретан-имида) могут быть связаны, как и в случае с расчетом температуры стеклования, с влиянием скорости растяжения на механические свойства полимеров [38, 47]. Повышение скорости растяжения в компьютерном моделировании вызывает близкий к логарифмическому рост данных характеристик. Разница скорости растяжения в моделировании и эксперименте накладывает ограничения на количественное сравнение результатов компьютерного моделирования с экспериментальными результатами.

ВЫВОДЫ

В работе впервые выполнено атомистическое компьютерное моделирование и экспериментальное исследование термических и механических свойств сополи(уретан-имида), построенного из звеньев

поликапролактон диола и звеньев оксифениленпиромеллитимида. Определенные для данного сополи(уретан-имида) термические и механические характеристики сопоставлены со свойствами искусственно созданного образца из цепей поликапролактона. Для наиболее часто используемых для компьютерного моделирования силовых полей OPLS-AA и GAFF созданы модели сополи(уретан-имида) и поликапролактона, отличающиеся методом расчета парциальных зарядов. Для моделей, созданных в силовом поле OPLS-AA, значения парциальных зарядов рассчитывались с помощью методов CM1A и HF/6-31G*(RESP), а для моделей, созданных в силовом поле GAFF, – с помощью методов AM1-BCC и HF/6-31G*(RESP).

Применение методов расчета парциальных зарядов AM1-BCC и HF/6-31G*(RESP) для моделей, параметризованных в силовом поле GAFF, дает практически одинаковые температурные и деформационные кривые плотности и напряжения как для поликапролактона, так и сополи(уретан-имида) соответственно. Использование моделей GAFF приводит к завышению температур стеклования, модулей упругости и пределов текучести как поликапролактона, так и сополи(уретан-имида) по сравнению с экспериментальными значениями.

Модели, разработанные на основе силового поля OPLS-AA, сильнее завышают значения механических характеристик по сравнению с моделями на основе силового поля GAFF. Кривые нагружения моделей в силовом поле GAFF отличаются отсутствием характерного предела текучести, что согласуется с экспериментальными

зависимостями напряжения от относительной деформации для поли(оксидифенилен)пиромеллитимида. Модели сополи(уретан-имида) на основе силового поля GAFF дают меньшее отклонение от экспериментальных значений механических характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ding Y., Hou H., Zhao Y., Zhu Z., Electrospun polyimide nanofibers and their applications // Progress in Polymer Science. 2016, (61), P. 67...103.
2. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. С. 83.
3. Камалов А.М., Крафт В.Е., Ваганов Г.В. и др. Получение полиимидного нетканого материала с низкой диэлектрической проницаемостью // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023,16, (3.2). С. 233...238.
4. Светличный В.М., Ваганов Г.В., Мяжкова Л.А. и др. Электроформование водных растворов триэтиламмонийной соли полиамидокислоты и свойства полиимидного нетканого материала // Журнал прикладной химии. 2020, 93,1, P. 43...53.
5. Матреничев В.В., Попрядухин П.В., Склизкова В.П. и др. Получение нановолокон из ароматического полиимиды и материалов на их основе для клеточных технологий // Высокомолекулярные соединения (Серия А). 2018, 4 (60). С. 296...303.
6. Нестерова А.С., Иванькова Е.М., Ваганов Г.В. и др. Нетканые каландрированные сополи(уретан-имида) материалы для ультрафильтрации растворов, содержащих агрессивные амидные растворители // Инженерно-физический журнал. 2024. №97. №6. С. 1550...1557.
7. Masiulonis B., Hrouz J., Baldrian J. etc. Dynamic mechanical behavior and structure of polyurethaneimides // Journal of Applied Polymer Science. 1987, 34 (5). P. 1941...1951.
8. Sang X.M., Wang R., Chen X. etc. A Review on Synthesis and Property of Polyurethane-Imide // Advanced Materials Research. 2011, 284–286. P. 1746...1749.
9. Solimando X., Babin J., Arnal-Herault C. etc. Highly selective multi-block poly(ether-urea-imide)s for CO₂/N₂ separation: Structure-morphology-properties relationships // Polymer. 2017, 131. P. 56...67.
10. Ueda T., Inoue S. Synthesis and Properties of Novel Polyurethane-Imide Elastomers // Open Journal of Organic Polymer Materials. 2018, 8 (1). P. 1...13.
11. Ueda T., Nishio T., Inoue S. Influences of Diamines on the Morphologies and the Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane-Imide Elastomers // Open Journal of Organic Polymer Materials. 2017, 7 (4). P. 47...60.
12. de Visser A.C., Gregonis D.E., Driessen A.A. Segmented copolyether-imides // Die Makromolekulare Chemie. 1978, 179 (7). P. 1855...1859.
13. Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Попова Е.Н. и др. Динамические механические свойства, термо- и теплостойкость пленок мультиблочных сополи(уретан-имида) с графеном и дисульфидом вольфрама // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. 68 (8). С. 1603...1612.
14. Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Ваганов Г.В. и др. Термостойкость и динамические механические и реологические свойства смеси кристаллизующихся полимеров, полиимида и сополи(уретан-имида) при идентичной химической структуре имидных блоков в исходных полимерах // Журнал прикладной химии. 2020, 93 (1). С. 45...56.
15. Диденко А.Л., Смирнова В.Е., Ваганов Г.В. и др. Сополи(уретан-имида) на основе поли(диэтиленгликоль)адипинатдиола и их композиции с термопластичным полиимидом: синтез и свойства // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. 69 (2). С. 369...377.
16. Диденко А.Л., Кузнецов Д.А., Смирнова В.Е. и др. Синтез и динамические механические свойства сшитых мультиблочных сополи(уретан-имида) // Известия Академии наук. Серия химическая. 2021. 70 (9). С. 1746...1756.
17. Диденко А.Л., Иванов А.Г., Богданова Е.А. и др. Синтез, теплостойкость и механические свойства сшитых (уретан-имида) сополимеров, содержащих в основной цепи блоки двух различающихся по строению алифатических полиэфинов // Журнал прикладной химии. 2021, 94 (9). С. 1164...1185.
18. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Л.: Химия, 1973. 306 с.
19. Irwin R.S. Polyimides—thermally stable polymers // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. 1988, 26 (3). P. 159...163.
20. Liaw D.-J., Wang K.L., Huang Y.C. etc. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // Progress in Polymer Science. 2012, 37 (7). P. 907...974.
21. Jonquière A. Permeability of block copolymers to vapors and liquids // Progress in Polymer Science. 2002, 27 (9). P. 1803...1877.
22. Rusanov A.L. Practical Guide to Polyimides. Shawbury: iSmithers Rapra Publishing. 2007. 84 p.
23. Sroog C.E. Polyimides // Progress in Polymer Science. 1991, 16 (4). P. 561...694.
24. <https://shop.elsevier.com/books/advanced-polyimide-materials/yang/978-0-12-812640-0> (дата обращения: 07.12.2024).
25. Gerkin R.M., Hilker B.L. Block Copolymers: Segmented // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2001. P. 730...732.
26. Gnanasekaran D., Walter P.A., Parveen A.A., Reddy B.S.R. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based fluoroimide-containing poly(urethane-imide) hybrid membranes: Synthesis, characterization and

gas-transport properties // Separation and Purification Technology. 2013, 111. P. 108...118.

27. *Gnanasekaran D., Reddy B.S.R.* Cost effective poly(urethane-imide)-POSS membranes for environmental and energy-related processes // Clean Technologies and Environmental Policy. 2013, 15 (2). P. 383...389.

28. Patent US 49299358A. Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics. 1990.

29. Patent US. High selectivity poly(imide-urethane) membranes for gas separations. 2014.

30. *Sokolova M.P., Bugrov A.N., Smirnov M.A. etc.* Effect of Domain Structure of Segmented Poly(urethane-imide) Membranes with Polycaprolactone Soft Blocks on Dehydration of n-Propanol via Pervaporation // Polymers. 2018, 10 (11). P. 1222...1229.

31. Patent US 4997906. Crosslinked copolymers of aliphatic polyester diols and dianhydrides. 1991.

32. *Zhou C.* Bulk Preparation of Radiation Crosslinking Poly (Urethane-Imide) // New Polymers for Special Applications. Chapter 8. 2012. P. 225...250.

33. *Zuo M., Takeichi T.* Preparation and characterization of poly(urethane-imide) films prepared from reactive polyimide and polyurethane prepolymer // Polymer. 1999, 40 (18). P. 5153...5160.

34. *Didenko A.L., Ivanov A.G., Smirnova V.E. etc.* Comparative characteristics of products of processing of fusible copoly (urethane-imides) from the solutions and melts formed by them // Plasticheskie massy. 2022, 9–10. P. 20...24.

35. Пат. 2778907 Российская Федерация, МПК (2006.01) C08G 73/10. Сополи(уретан-имидные) полимерные композиты, обладающие эффектом памяти формы.

36. *Lyulin S.V., Gurtovenko A.A., Larin S.V. etc.* Microsecond Atomic-Scale Molecular Dynamics Simulations of Polyimides // Macromolecules. 2013, 46 (15). P. 6357...6363.

37. *Lyulin S.V., Larin S.V., Gurtovenko A.A. etc.* Thermal properties of bulk polyimides: insights from computer modeling versus experiment // Soft matter. 2014, 10 (8). P. 1224...1232.

38. *Nazarychev V.M., Dobrovskiy A.Yu., Larin S.V. etc.* Simulating local mobility and mechanical properties of thermostable polyimides with different dianhydride fragments // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2018, 56 (5). P. 375...382.

39. *Barrat J.-L., Baschnagel J., Lyulin A.* Molecular dynamics simulations of glassy polymers // Soft Matter. 2010, 6 (15). P. 3430...3446.

40. *Lyulin A.V., Balabaev N.K., Mazo M.A., Michels M.A.J.* Molecular Dynamics Simulation of Uniaxial Deformation of Glassy Amorphous Atactic Polystyrene // Macromolecules. 2004, 37 (23). P. 8785...8793.

41. *Rosenauer P., Kratzer K., Larisegger S., Radl S.* Extraction of Mechanical Parameters via Molecular Dynamics Simulation: Application to Polyimides // Polymers. 2024, 16 (6). P. 813...832.

42. *Melnikova S.D., Larin S.V.* Influence of polymer compatibility and layer thickness on the structural and thermophysical properties of polymer multilayer films // Journal of Polymer Science. 2022, November. P. 1...14.

43. *Didenko A.L., Ivanov A.G., Smirnova V.E. etc.* Selective Destruction of Soluble Polyurethaneimide as Novel Approach for Fabrication of Insoluble Polyimide Films // Polymers. 2022, 14 (19). P. 4130...4145.

44. *Гофман И.В., Иванькова Е.М., Абалов И.В. etc.* Сравнительный анализ влияния наночастиц-наполнителей различного типа на механические свойства блочных образцов термостойкого полиимидного материала // Высокомолекулярные соединения А. 2016. Т. 58, №1. С. 73...81.

45. *Nazarychev V.M., Larin S.V., Yakimansky A.V. etc.* Parameterization of electrostatic interactions for molecular dynamics simulations of heterocyclic polymers // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2015, 53 (13). P. 912...923.

46. *Wang J., Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* Development and testing of a general amber force field // Journal of Computational Chemistry. 2004, 25 (9). P. 1157...1174.

47. *Nazarychev V.M., Lyulin A.V., Larin S.V. etc.* Molecular dynamics simulations of uniaxial deformation of thermoplastic polyimides // Soft Matter. 2016, 12 (17). P. 3972...3981.

48. *Price M.L.P., Ostrovsky D., Jorgensen W.L.* Gas-phase and liquid-state properties of esters, nitriles, and nitro compounds with the OPLS-AA force field // Journal of Computational Chemistry. 2001, 22 (13). P. 1340...1352.

49. *Jakalian A., Lack D.B., Bayly C.H.* Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. AM1-BCC model: I. Method // Journal of computational chemistry. 2000, 21 (2). P. 132...146.

50. *Jakalian A., Jack D.B., Bayly C.I.* Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. AM1-BCC model: II. Parameterization and validation // Journal of computational chemistry. 2002, 23 (16). P. 1623...1641.

51. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids // Journal of the American Chemical Society. 1996, 118 (145). P. 11225...11236.

52. *Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W.D., Kollman P.A.* A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model // The Journal of Physical Chemistry. 1993, 97 (40). P. 10269...10280.

53. *Frisch M.J.* G09 // in Gaussian 09 (Revision D.2), Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA. 2009.

54. *Case D.A.* AmberTools // Journal of Chemical Information and Modeling. 2023, 63 (20). P. 6183...6191.

55. *Sousa da Silva A.W., Vranken W.F.* ACPYPE - AnteChamber PYthon Parser interfacE // BMC research notes. 2012, 5. P. 367...374.

56. *Dodda L.S.* LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic

ligands // *Nucleic Acids Research*. 2017, 45 (W1). P. W331...W336.

57. *Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. etc.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // *SoftwareX*. 2015, 1–2. P. 19...25.

58. *Hoover W.G.* Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // *Physical Review A*. 1985, 31 (3). P. 1695...1697.

59. *Bussi G., Donadio D., Parrinello M.* Canonical sampling through velocity rescaling // *The Journal of Chemical Physics*. 2007, 126 (1).

60. *Darden T., York D., Pedersen L.* Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems // *The Journal of Chemical Physics*. 1993, 98 (12). P. 10089...10092.

61. *Parrinello M., Rahman A.* Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method // *Journal of Applied Physics*. 1981, 52 (12). P. 7182...7190.

62. *Nazarychev V.M., Lyulin A.V., Larin S.V., Gofman I.V.* Correlation between the High-Temperature Local Mobility of Heterocyclic Polyimides and Their Mechanical Properties // *Macromolecules*. 2016, 49 (17). P. 6700...6710.

REFERENCES

1. *Ding Y., Hou H., Zhao Y., Zhu Z.* Electrospun polyimide nanofibers and their applications // *Progress in Polymer Science*. 2016, (61). P. 67...103.

2. *Matveev A.T., Afanasov I.M.* Nanofibers production by electroforming. Moscow: Lomonosov Moscow State University, 2010. P. 83.

3. *Kamalov A.M., Kraft V.E., Vaganov G.V. etc.* Production of polyimide nonwoven fabric with low dielectric permittivity // *St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics*. 2023. Vol. 16, No. 3.2, P. 233...238.

4. *Svetlichny V.M., Vaganov G.V., Myagkova L.A., etc.* Electrospinning of Aqueous Solutions of a Triethylammonium Salt of Polyamic Acid and Properties of the Nonwoven Polyimide Materials // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020, 1 (93), P. 35...44.

5. *Matrenichev V.V., Popryadukhin P.V., Sklizkova V.P., Svetlichnyi V.M.* Obtaining nanofibers from aromatic polyimides and materials based on them for cell technologies // *High Molecular Compounds*. 2018, 4 (60). P. 296...303.

6. *Nesterova A.S., Ivan'kova E.M., Vaganov G.V. etc.* Nonwoven calendered copoly(urethane-imide) materials for ultrafiltration of solutions containing aggressive amide solvents // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2024. V. 97, №6. P. 1552...1559.

7. *Masiulani B., Hrouz J., Baldrian J. etc.* Dynamic mechanical behavior and structure of polyurethaneimides // *Journal of Applied Polymer Science*. 1987, 34 (5). P. 1941...1951.

8. *Sang X.M., Wang R., Chen X. etc.* A Review on Synthesis and Property of Polyurethane-Imide //

Advanced Materials Research. 2011, 284–286. P. 1746...1749.

9. *Solimando X., Babin J., Arnal-Herault C. etc.* Highly selective multi-block poly(ether-urea-imide)s for CO₂/N₂ separation: Structure-morphology-properties relationships // *Polymer*. 2017, 131. P. 56...67.

10. *Ueda T., Inoue S.* Synthesis and Properties of Novel Polyurethane-Imide Elastomers // *Open Journal of Organic Polymer Materials*. 2018, 8 (1). P. 1...13.

11. *Ueda T., Nishio T., Inoue S.* Influences of Diamines on the Morphologies and the Chemical, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane-Imide Elastomers // *Open Journal of Organic Polymer Materials*. 2017, 7 (4). P. 47...60.

12. *de Visser A.C., Gregonis D.E., Driessen A.A.* Segmented copolyether-imides // *Die Makromolekulare Chemie*. 1978, 179 (7). P. 1855...1859.

13. *Didenko A.L., Smirnova V.E., Popova E.N. etc.* Dynamic mechanical properties, thermal and heat resistance of multiblock co-poly(urethane-imide) films with graphene and tungsten disulfide // *Russian Chemical Bulletin*. 2019, 68 (8). P. 1603...1612.

14. *Didenko A.L., Smirnova V.E., Popova E.N. etc.* Heat Resistance and Dynamic Mechanical and Rheological Properties of a Blend of Crystallizing Polymers, Polyimide and Copoly(urethane-imide), at Identical Chemical Structure of the Imide Blocks in the Initial Polymers // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2020, 93 (1). P. 45...56.

15. *Didenko A.L., Kuznetsov D.A., Smirnova V.E., etc.* Co-poly(urethane-imide)s based on poly[di(ethylene glycol) adipate] and their compositions with thermoplastic polyimide: synthesis and properties // *Russian Chemical Bulletin*. 2020, 69 (2). P. 369...377.

16. *Didenko A.L., Kuznetsov D.A., Smirnova V.E. etc.* Synthesis and dynamic mechanical properties of cross-linked multiblock poly(urethane-imide) copolymers // *Russian Chemical Bulletin*. 2021, 70 (9). P. 1746...1756.

17. *Didenko A.L., Ivanov A.G., Bogdanova E.A. etc.* Synthesis, Heat Resistance, and Mechanical Properties of Cross-Linked Urethane-Imide Copolymers Containing Blocks of Two Structurally Different Aliphatic Fragments (Polyether and Polyester) in the Backbone // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021, 94 (9). P. 1240...1258.

18. *Wright P., Cumming A.* Полиуретановые эластомеры. Leningrad: Himiya, 1973. 306 p.

19. *Irwin R.S.* Polyimides-thermally stable polymers // *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. 1988, 26 (3). P. 159...163.

20. *Liaw D.-J., Wang K.L., Huang Y.C. etc.* Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications // *Progress in Polymer Science*. 2012, 37 (7). P. 907...974.

21. *Jonquière A.* Permeability of block copolymers to vapors and liquids // *Progress in Polymer Science*. 2002, 27 (9). P. 1803...1877.

22. *Rusanov A.L.* Practical Guide to Polyimides. Shawbury: iSmithers Rapra Publishing. 2007. 84 p.

23. *Sroog C.E.* Polyimides // Progress in Polymer Science. 1991, 16 (4). P. 561...694.
24. <https://shop.elsevier.com/books/advanced-polyimide-materials/yang/978-0-12-812640-0> (дата обращения: 07.12.2024).
25. *Gerkin R.M., Hilker B.L.* Block Copolymers: Segmented // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2001. P. 730...732.
26. *Gnanasekaran D., Walter P.A., Parveen A.A., Reddy B.S.R.* Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based fluoroimide-containing poly(urethane-imide) hybrid membranes: Synthesis, characterization and gas-transport properties // Separation and Purification Technology. 2013, 111. P. 108...118.
27. *Gnanasekaran D., Reddy B.S.R.* Cost effective poly(urethane-imide)-POSS membranes for environmental and energy-related processes // Clean Technologies and Environmental Policy. 2013, 15 (2). P. 383...389.
28. Patent US 49299358A. Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics. 1990.
29. Patent US. High selectivity poly(imide-urethane) membranes for gas separations. 2014.
30. *Sokolova M.P., Bugrov A.N., Smirnov M.A. etc.* Effect of Domain Structure of Segmented Poly(urethane-imide) Membranes with Polycaprolactone Soft Blocks on Dehydration of n-Propanol via Pervaporation // Polymers. 2018, 10 (11). P. 1222...1229.
31. Patent US 4997906. Crosslinked copolymers of aliphatic polyester diols and dianhydrides. 1991.
32. *Zhou C.* Bulk Preparation of Radiation Crosslinking Poly (Urethane-Imide) // New Polymers for Special Applications. Chapter 8. 2012. P. 225...250.
33. *Zuo M., Takeichi T.* Preparation and characterization of poly(urethane-imide) films prepared from reactive polyimide and polyurethane prepolymer // Polymer. 1999, 40 (18). P. 5153...5160.
34. *Didenko A.L., Ivanov A.G., Smirnova V.E. etc.* Comparative characteristics of products of processing of fusible copoly (urethane-imides) from the solutions and melts formed by them // Plasticheskie massy. 2022, 9–10. P. 20...24.
35. Patent 2778907 Russian Federation, MPK (2006.01) S08G 73/10. Sopoli(uretan-imidnye) polimernye kompozity, obladayushchie efektom pamyati formy.
36. *Lyulin S.V., Gurtovenko A.A., Larin S.V. etc.* Microsecond Atomic-Scale Molecular Dynamics Simulations of Polyimides // Macromolecules. 2013, 46 (15). P. 6357...6363.
37. *Lyulin S.V., Larin S.V., Gurtovenko A.A. etc.* Thermal properties of bulk polyimides: insights from computer modeling versus experiment // Soft matter. 2014, 10 (8). P. 1224...1232.
38. *Nazarychev V.M., Dobrovskiy A.Yu., Larin S.V. etc.* Simulating local mobility and mechanical properties of thermostable polyimides with different dianhydride fragments // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2018, 56 (5). P. 375...382.
39. *Barrat J.-L., Baschnagel J., Lyulin A.* Molecular dynamics simulations of glassy polymers // Soft Matter. 2010, 6 (15). P. 3430...3446.
40. *Lyulin A.V., Balabaev N.K., Mazo M.A., Michels M.A.J.* Molecular Dynamics Simulation of Uniaxial Deformation of Glassy Amorphous Atactic Polystyrene // Macromolecules. 2004, 37 (23). P. 8785...8793.
41. *Rosenauer P., Kratzer K., Larisegger S., Radl S.* Extraction of Mechanical Parameters via Molecular Dynamics Simulation: Application to Polyimides // Polymers. 2024, 16 (6). P. 813...832.
42. *Melnikova S.D., Larin S.V.* Influence of polymer compatibility and layer thickness on the structural and thermophysical properties of polymer multilayer films // Journal of Polymer Science. 2022, November. P. 1...14.
43. *Didenko A.L., Ivanov A.G., Smirnova V.E. etc.* Selective Destruction of Soluble Polyurethaneimide as Novel Approach for Fabrication of Insoluble Polyimide Films // Polymers. 2022, 14 (19). P. 4130...4145.
44. *Gofman I.V., Ivan'kova E.M., Abalov I.V. etc.* Sravnitel'nyj analiz vliyaniya nanochastic–nopolnitelej razlichnogo tipa na mekhanicheskie svoystva blochnyh obrazcov teplostojkogo poliimidnogo materiala // Vysokomolekulyarnye soedineniya A. 2016, V. 58, № 1. P. 73...81.
45. *Nazarychev V.M., Larin S.V., Yakimansky A.V. etc.* Parameterization of electrostatic interactions for molecular dynamics simulations of heterocyclic polymers // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2015, 53 (13). P. 912...923.
46. *Wang J., Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* Development and testing of a general amber force field // Journal of Computational Chemistry. 2004, 25 (9). P. 1157...1174.
47. *Nazarychev V.M., Lyulin A.V., Larin S.V. etc.* Molecular dynamics simulations of uniaxial deformation of thermoplastic polyimides // Soft Matter. 2016, 12 (17). P. 3972...3981.
48. *Price M.L.P., Ostrovsky D., Jorgensen W.L.* Gas-phase and liquid-state properties of esters, nitriles, and nitro compounds with the OPLS-AA force field // Journal of Computational Chemistry. 2001, 22 (13). P. 1340...1352.
49. *Jakalian A., Lack D.B., Bayly C.H.* Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. AM1-BCC model: I. Method // Journal of computational chemistry. 2000, 21 (2). P. 132...146.
50. *Jakalian A., Jack D.B., Bayly C.I.* Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. AM1-BCC model: II. Parameterization and validation // Journal of computational chemistry. 2002, 23 (16). P. 1623...1641.
51. *Jorgensen W.L., Maxwell D.S., Tirado-Rives J.* Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids // Journal of the American Chemical Society. 1996, 118 (145). P. 11225...11236.
52. *Bayly C I., Cieplak P., Cornell W.D., Kollman P.A.* A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic

charges: the RESP model // *The Journal of Physical Chemistry*. 1993, 97 (40). P. 10269...10280.

53. *Frisch M.J.* G09 // in *Gaussian 09* (Revision D.2), Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA. 2009.

54. *Case D.A.* AmberTools // *Journal of Chemical Information and Modeling*. 2023, 63 (20). P. 6183...6191.

55. *Sousa da Silva A.W., Vranken W.F.* ACPYPE - AnteChamber PYthon Parser interfacE // *BMC research notes*. 2012, 5. P. 367...374.

56. *Dodda L.S.* LigParGen web server: an automatic OPLS-AA parameter generator for organic ligands // *Nucleic Acids Research*. 2017, 45 (W1). P. W331...W336.

57. *Abraham M.J., Murtola T., Schulz R. etc.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // *SoftwareX*. 2015, 1–2. P. 19...25.

58. *Hoover W.G.* Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // *Physical Review A*. 1985, 31 (3). P. 1695...1697.

59. *Bussi G., Donadio D., Parrinello M.* Canonical sampling through velocity rescaling // *The Journal of*

Chemical Physics. 2007, 126 (1).

60. *Darden T., York D., Pedersen L.* Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems // *The Journal of Chemical Physics*. 1993, 98 (12). P. 10089...10092.

61. *Parrinello M., Rahman A.* Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method // *Journal of Applied Physics*. 1981, 52 (12). P. 7182...7190.

62. *Nazarychev V.M., Lyulin A.V., Larin S.V., Gofman I.V.* Correlation between the High-Temperature Local Mobility of Heterocyclic Polyimides and Their Mechanical Properties // *Macromolecules*. 2016, 49 (17). P. 6700...6710.

Рекомендована лабораторией синтеза высоко-термостойких полимеров филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС. Поступила 13.12.24.