

**Громов Сергей Владимирович**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Доцент кафедры АСУ

Кандидат технических наук, доцент

*Gromov Sergey Vladimirovich*

*National University of Science and Technology «MISIS»*

*Associate Professor of ACS*

E-Mail: [gromov@asu.misis.ru](mailto:gromov@asu.misis.ru)

05.00.00 - Технические науки

## **Проведение численного моделирования деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих ассиметричные включения**

Carrying out the numerical simulation of deformation and fracture of polymer nanocomposites containing asymmetric switching

**Аннотация:** В работе приведены результаты численного моделирования деформирования и разрушения наполненных неравноосными неорганическими включениями (короткие волокна, многостенные углеродные нанотрубки, пластинчатые включения) композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученных твердофазным деформационным синтезом. Показано, что проведенные расчеты позволяют судить о возможности перенесения разработанной схемы на последующие мезоуровни, в частности, о возможности построения огрубленной многоуровневой (coarse-grained) модели разрушения нанокомпозита.

**Abstract:** The paper presents the results of a numerical simulation of deformation and fracture filled nonequiaxial inorganic inclusions (short grain, multi-walled carbon nanotubes tube, plate inclusion) composite materials based on ultra high molecular weight polyethylene produced by solid-phase synthesis of deformation. It is shown that the calculations give evidence of the possibility of transferring the developed scheme for the next meso level, in particular, the possibility of building a multi-level coarse-grained (coarse-grained) fracture model of the nanocomposite.

**Ключевые слова:** Многоуровневое моделирование, полимерные композиционные материалы, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, нанотрубки, углеродное волокно, композиционный материал, структура, адгезия, прочностные характеристики, ассиметричные включения, армирование.

**Keywords:** Multilevel modeling, polymer composites, UHMWPE, nanotubes, carbon fiber, composite material, structure, adhesion strength characteristics asymmetrical inclusion reinforcement.

\*\*\*

### **Введение**

Полимерные композиционные материалы способны сочетать такие недостижимые в однородном материале свойства, как, например: прочность и пластичность, износостойкость и эластичность, хорошие антифрикционные свойства и прирабатываемость трущихся поверхностей. Развитие данных материалов идет по пути усложнения их состава и комбинирования схем армирования. Современный полимерный композиционный материал может содержать в себе сочетания практически всех классических схем наполнения, при этом широкое распространение получили дисперсно-наполненные полимеры с неравноосными

хаотически или упорядоченно распределенным наполнителем.

Исследование свойств полимерного композиционного материала экспериментальным путем связано со значительными временными и материальными затратами. Многоуровневое моделирование процессов деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов содержащих ассиметричные включения позволяет сократить количество экспериментальных испытаний.

В настоящей работе решалась задача численного моделирования деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих ассиметричные включения с использованием сверхмасштабных вычислений на суперкомпьютерах.

### Создание начальных структур

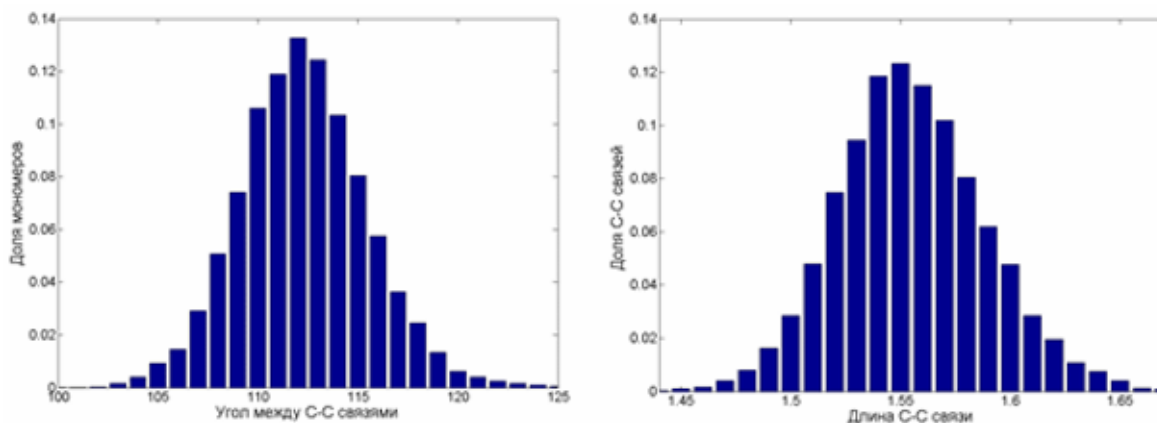
Генерация полимерных цепей сопряжена с рядом трудностей, охватывающих широкие временные и пространственные масштабы. Структура подвижной цепи может быть достаточно нетривиальна, как на уровне групп отдельных групп мономеров (масштабы 1 - 10 Å), так и на уровне третичной структуры (масштабы 100 Å и более), задающей строение отдельных "клубков".

Процесс релаксации подобного рода полимерных структур требует существенного времени расчета. Характерное время переориентации отдельной составляет  $t \sim 10^{-11}$  с [1]. Таким образом, время для релаксации цепи, содержащей  $N$  звеньев, согласно модели Рауза [2] будет составлять  $T = t * N^2$ . В случае цепи из  $N=1000$  звеньев, характерное время релаксации макромолекулы может достигать  $10^{-5}$  с. В связи с этим, даже МД-расчеты с участием достаточно простого полимера, как, например, полиэтилен, требуют задания начальной конфигурации, максимально близкой к равновесной.

Одним из основных методов генерации полимерных цепей на протяжении практически всего периода их изучения с применением вычислительной техники является алгоритм невозвратных случайных блужданий. В самом примитивном случае данная модель предполагает, что изменение структуры на каждом шаге, то есть удлинение цепи на один мономер в определенном направлении, не зависит от предыдущих и от времени. Однако в таком варианте схема не позволяет контролировать структуру генерируемой цепи, и, очевидно, требует введения ряда дополнительных условий, которые будут учитывать взаимное расположение соседних мономеров.

В рамках использованной нами модели, полимерная цепь создавалась на основе базовых данных о геометрической структуре полиэтилена, таких как длины связей и углы между ними.

На первом этапе была проведена серия расчетов для определения величины средних длин С-С и С-Н связей, а также углов между ними. Для этих целей была создана короткая полиэтиленовая цепь, насчитывавшая 300 звеньев. После релаксации в течение 1 нс был проведен анализ полученной равновесной структуры (рис. 2). Полученные таким образом для AIREBO параметры (согласующиеся с экспериментальными и расчетными данными [3]) были использованы для последующей генерации полиэтиленовых структур, близких к равновесным.



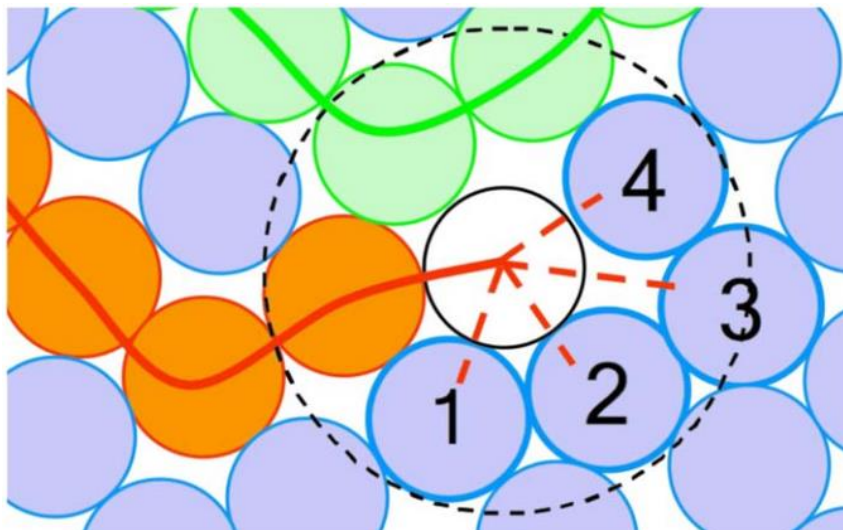
**Рис. 1.** Геометрические параметры полиэтилена при  $T = 300\text{ K}$

Средняя длина связи составляет  $L = 1.56 \pm 0.07\text{ \AA}$ , а угол между С-С связями (рис. 1) лежит преимущественно в диапазоне  $\theta = 105 - 120$  градусов. Эти данные позволяют задать вторичную структуру полимера, близкую к структуре equilibrated молекулы, но обладающую некоей достаточно случайной третичной структурой. Последняя является результатом SAW метода.

Использованная нами схема удлинения цепи основана на общих идеях радикальной полимеризации, характерной, в том числе, и для полиэтилена. Звено, находящееся на конце полимерной цепи является активным центром роста молекулы. На этапе удлинения случайным образом задаются координаты атома углерода, соответствующего достраиваемому мономеру. При этом для того, чтобы учесть представленные выше данные о вторичной структуре полиэтилена, необходимо учесть следующие условия:

- Расстояние между достраиваемым атомом и атомом углерода активного центра не превышает  $L$ ;
- Угол, между создаваемой С-С связью и связью, образованной на предыдущем шаге, лежит в границах  $\theta = 105 - 120$  градусов.

Схематично присоединение нового мономера к растущему радикалу представлено на рисунке 2. На следующем шаге этот присоединенный мономер становится новым активным центром роста макромолекулы и процесс повторяется.



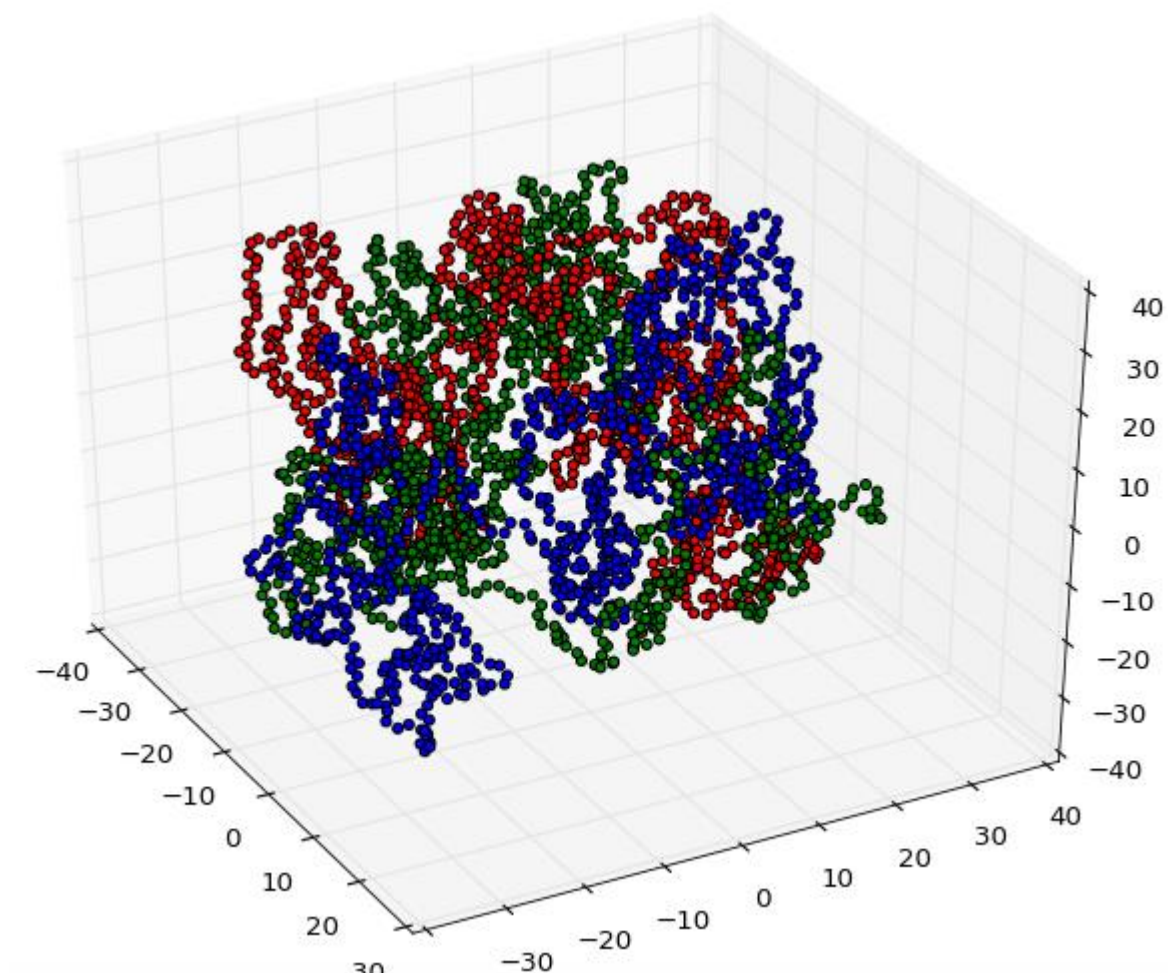
**Рис. 2.** Схема роста цепи. Оранжевые сферы - формирующийся полимер.

*Белая сфера - активный центр.*

*Фиолетовые сферы - множество гипотетических вариантов продолжения цепи*

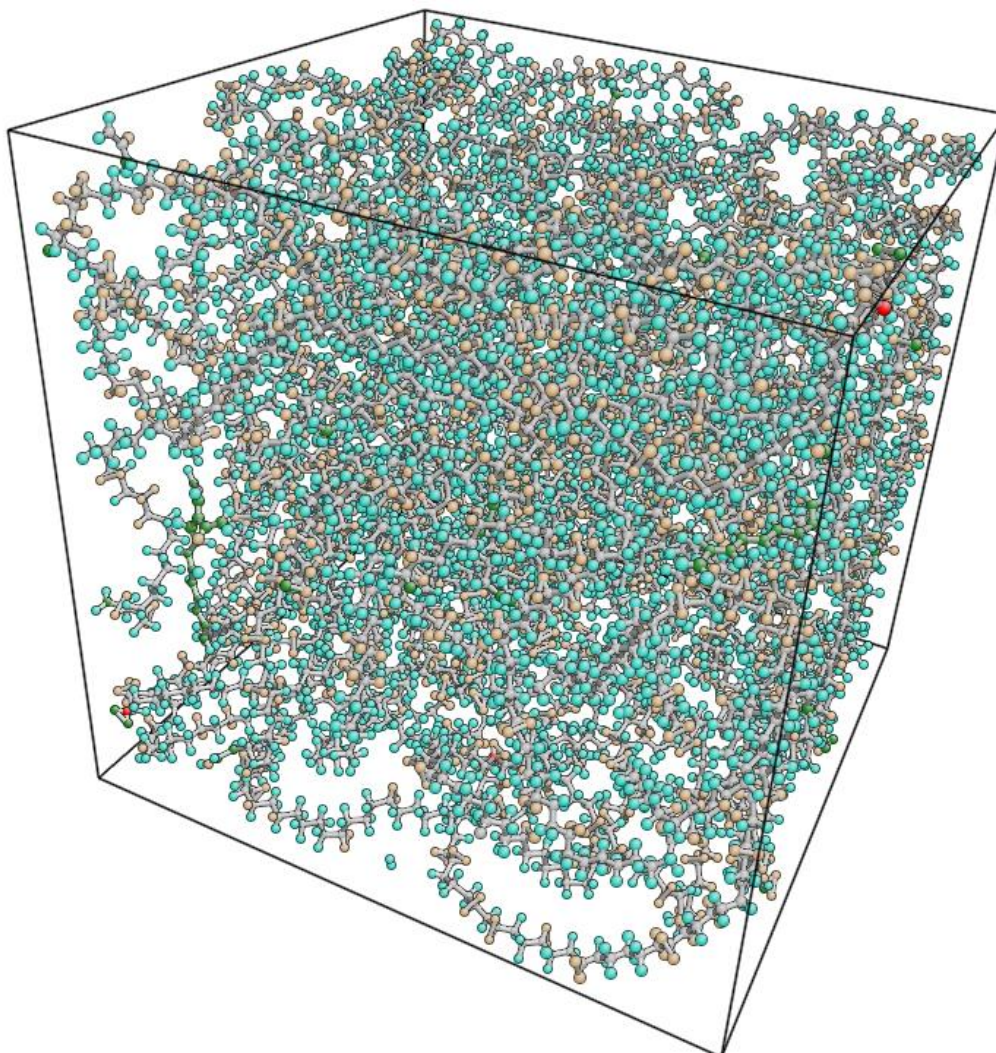
Для того чтобы обеспечить отсутствие перекрывания между мономерами, которое может привести к разрыву цепи на ранних шагах релаксации, вокруг каждого атома углерода выделяется сферическая область с диаметром, слегка превосходящим линейный размер мономера. Повторное попадание мономеров в область, образованную данными сферами запрещается. Стадия роста цепи заканчивается, когда ее длина достигает заданного значения.

Данный метод позволяет, оперируя базовыми знаниями о геометрии молекулы, получать в заданном объеме фиксированное число полимеров определенной длины. На рисунке 3 представлена структура, состоящая из трех цепей (суммарная длина 3000 мономеров), образующих запутанную третичную структуру.



**Рис. 3.** Три молекулы полиэтилена, обозначенные соответственно красным, синим и зеленым.  
Каждая цепь состоит из 1000 мономеров

Для последующей релаксации и достижения необходимой плотности полиэтилена, производится МД-расчет (рис. 4). В качестве межатомного потенциала используется углеводородный потенциал AIREBO.



**Рис. 4.** Полимеры в ходе МД-расчета при  $T = 300\text{ K}$   
в ячейке с периодическими граничными условиями

Потенциал AIREBO является модификацией потенциала REBO (REactive Bond-Order), позволяющего осуществлять описание химических реакций (reactive) и учет изменения кратности ковалентных связей (bond-order), который нашел широкое применение в молекулярно-динамических расчетах свойств широкого спектра углеродных и углеводородных систем, включая алмаз, графит, фуллерены и углеродные нанотрубки.

В отличие от REBO, AIREBO – эмпирический реакционный потенциал с увеличенным радиусом сферы межатомного взаимодействия до 10 Å, максимально сохраняя при этом оригинальную структуру REBO для короткодействующих взаимодействий:

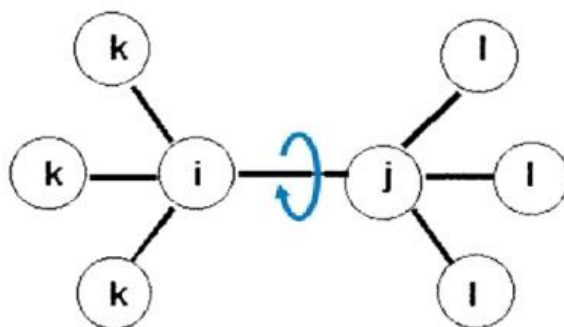
$$E_{\text{AIREBO}} = E_{\text{REBO}} + E_{\text{LJ}} + E_{\text{TORS}} \quad (1)$$

где  $E_{\text{LJ}} = S(r_{ij}) \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$  - компонента, отвечающая за межмолекулярное дальнедействующее взаимодействие, имеющая форму потенциала Леннарда-Джонса. Множитель  $S(r_{ij})$  обеспечивает "включение" и "выключение" дальнедействующей компоненты в зависимости от расстояния между частицами.

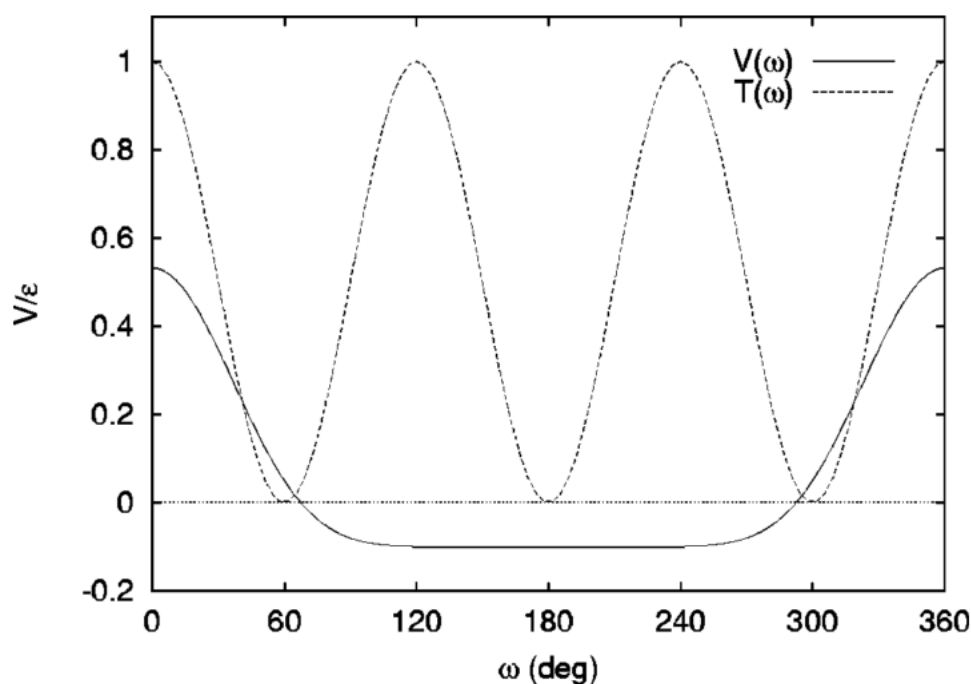
$$E_{TORS}(\omega_{ijkl}) = \sum a(r_{ij}, r_{jk}, r_{kl}) V^{tors}(\omega) \quad (2)$$

Торсионное слагаемое

Здесь  $V^{tors}(\omega) = \varepsilon \left[ \frac{256}{405} \cos^{10} \frac{\omega}{2} - \frac{1}{10} \right]$  задаёт энергетические барьеры, препятствующие свободному вращению вокруг С-С связей (рис. 5). Суммирование производится по всем четырёхгранным углам  $\omega_{ijkl}$ , примыкающим к связи  $ij$ . Зависимость торсионной составляющей потенциала от четырехгранного угла для связи между двумя  $sp^3$ -гибридизованными атомами представлена на рисунке 6.

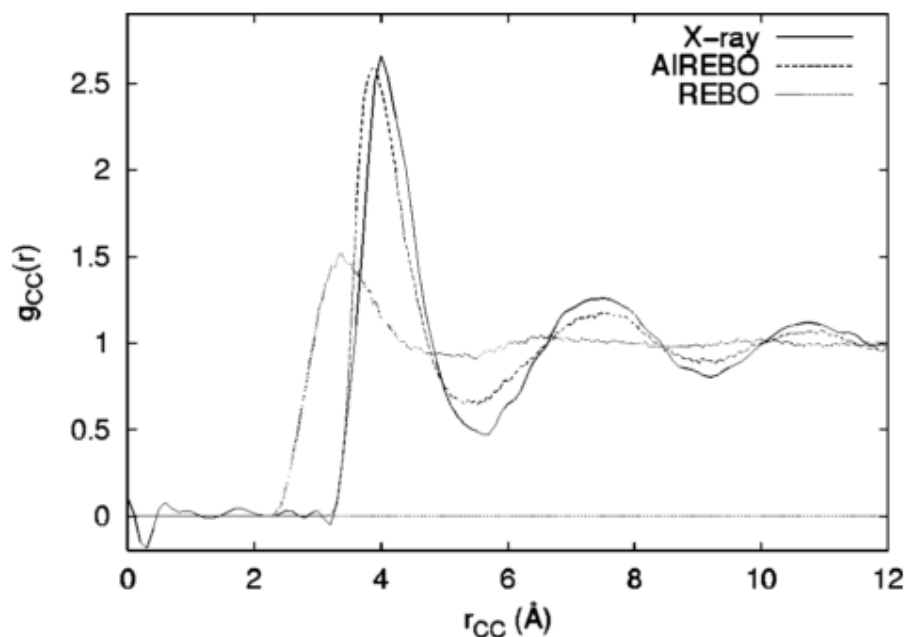


**Рис. 5.** Изменение торсионного угла  $\omega_{ijkl}$  при вращении вокруг С-С связи. Нумерация атомов соответствует используемой в тексте



**Рис. 6.** Зависимость торсионной составляющей потенциала от четырехгранного угла для связи между двумя  $sp^3$ -гибридизованными атомами углерода

AIREBO широко применяется для моделирования углеводородов и различных углеродных структур. На рисунке 7 представлено сравнение с экспериментальными данными парных корреляционных функций, рассчитанных с помощью REBO и AIRBO для жидкого метана, демонстрирующее хорошее согласие последнего с экспериментом.

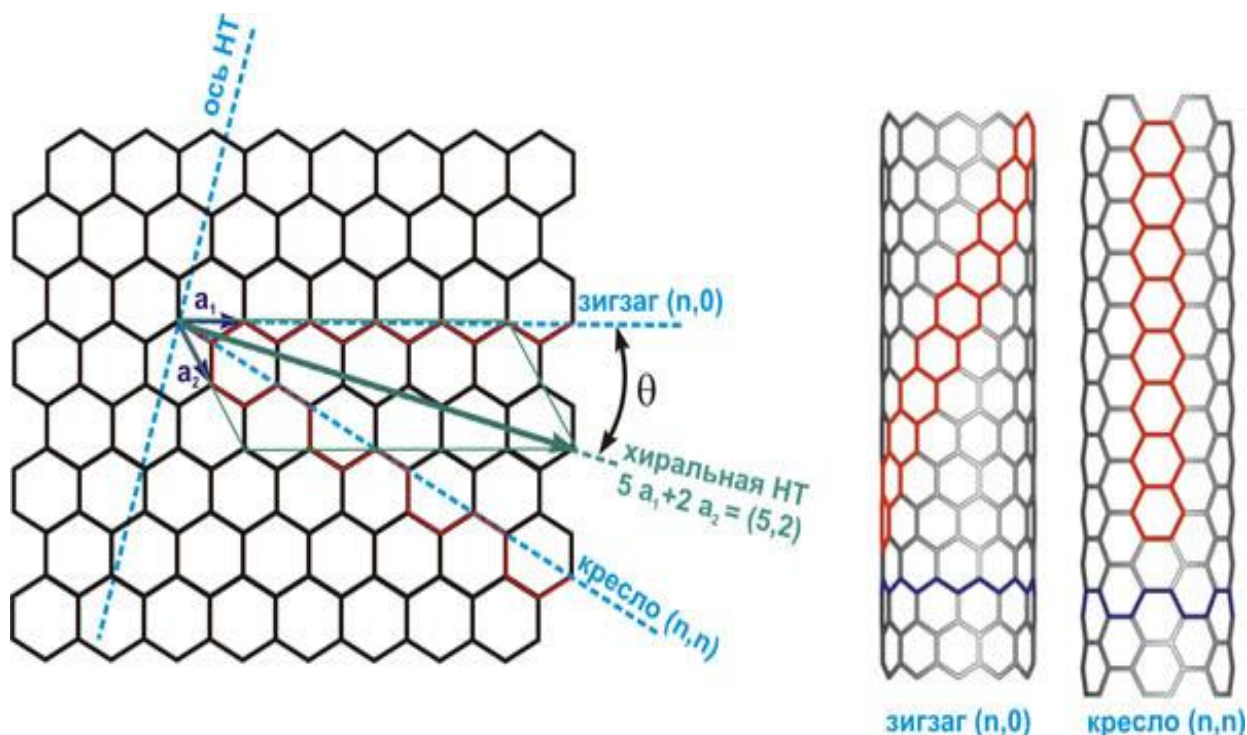


*Рис. 7. Парная корреляционная функция для атомов углерода в жидком метане [4]*

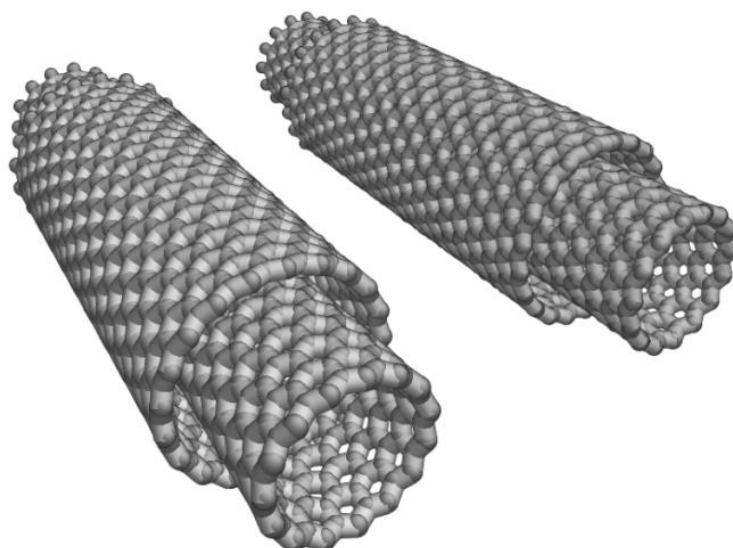
Для задания структур, близких к реальным экспериментальным прототипам композитных материалов, полимерные цепи генерируются в среде, изначально содержащей набор углеродных нанотрубок (в том числе и многослойных).

### Генерация углеродных нанотрубок

Генерация углеродных нанотрубок (в том числе и многослойных), которые также являются необходимым элементом в расчетах связанных с тематикой нанокompозитов, является несколько более простой задачей в силу большей детерминированности их структуры (рис. 8, 9). Существуют три формы УНТ: ахиральные типа «кресло» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ), ахиральные типа «зигзаг» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) и хиральные или спиралевидные (каждая сторона шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 и 90°). Так, ахиральные УНТ типа «кресла» характеризуются индексами (n,n), типа «зигзаг» - (n,0), хиральные - (n,m).



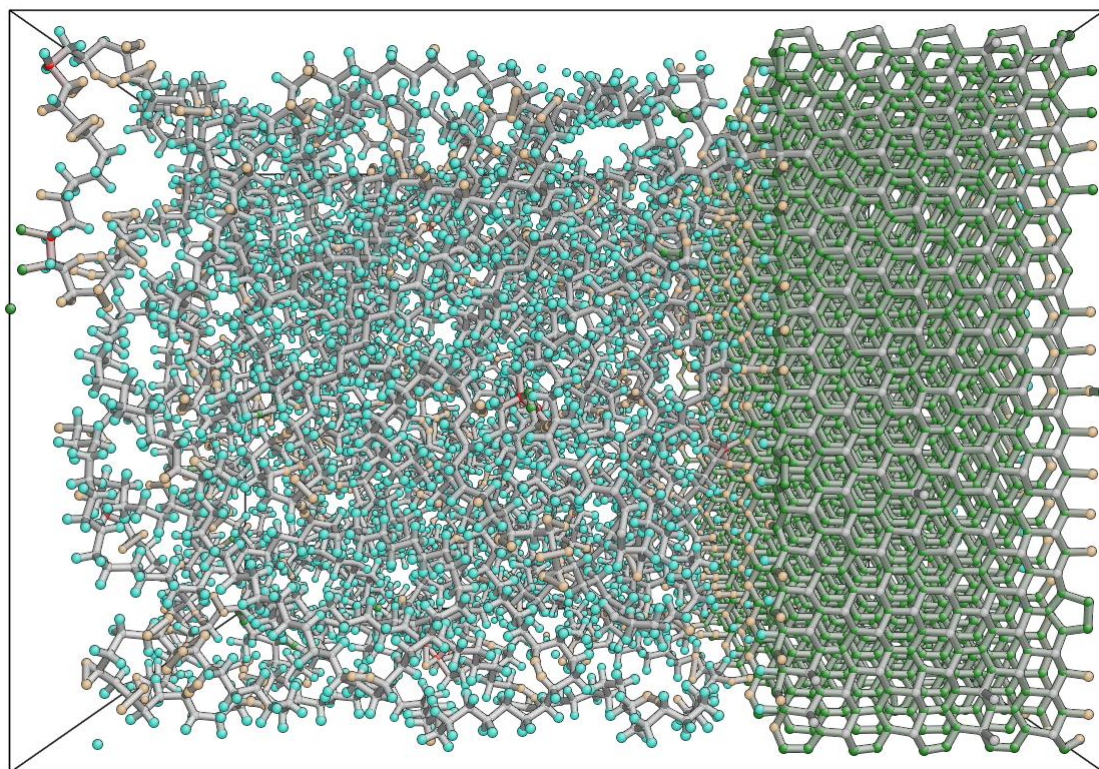
**Рис. 8.** Различные типы УНТ в зависимости от способа сворачивания графенового листа



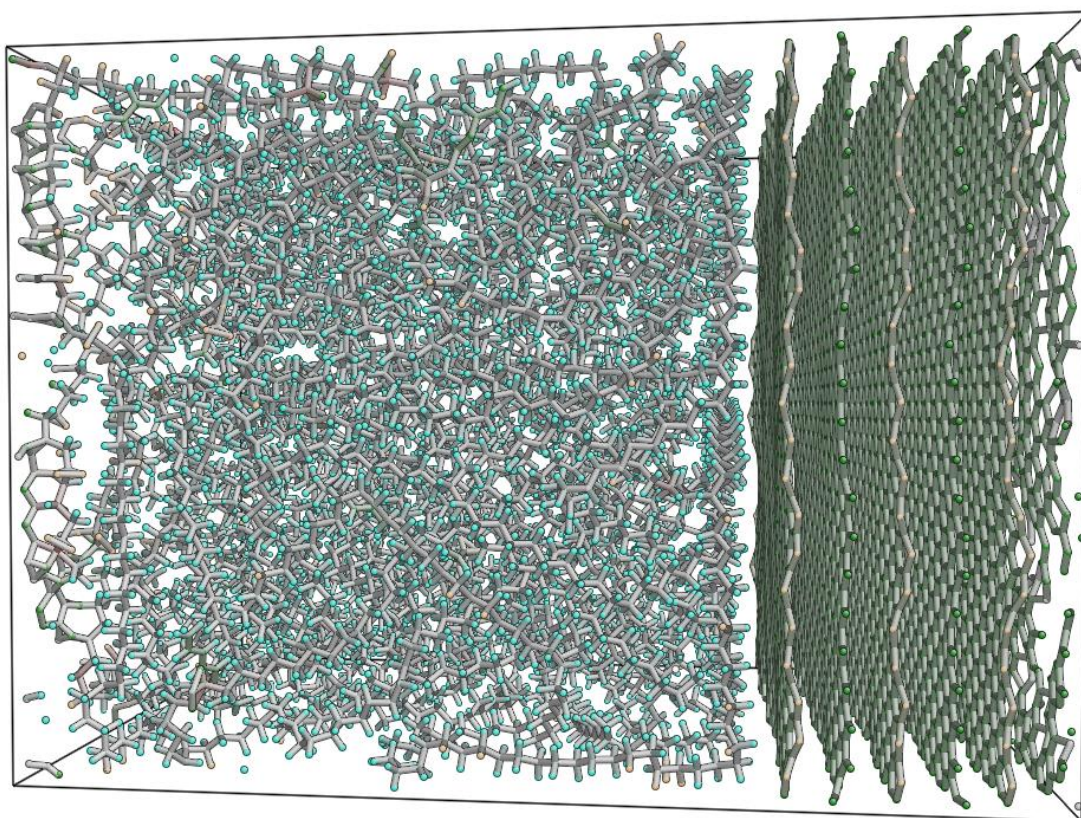
**Рис. 9.** Две двуслойные УНТ типа "зигзаг" (снимок в ходе МД-расчета)

Большое значение имеют вопросы адгезии между полиэтиленом и углеродными наполнителями. Поверхность углеродных нитей, пронизывающих нанокомпозит, обладает сложной и достаточно разнообразной структурой. В среднем степень гибридизации атомов углерода на поверхности нити может различаться между разными ее участками. Для определения влияния фактора строения поверхности углеродной нити на степень ее взаимодействия с полиэтиленом подготовлены расчеты с различными типами углеродных поверхностей. Их базовые варианты представлены на рисунках 10 и 11.





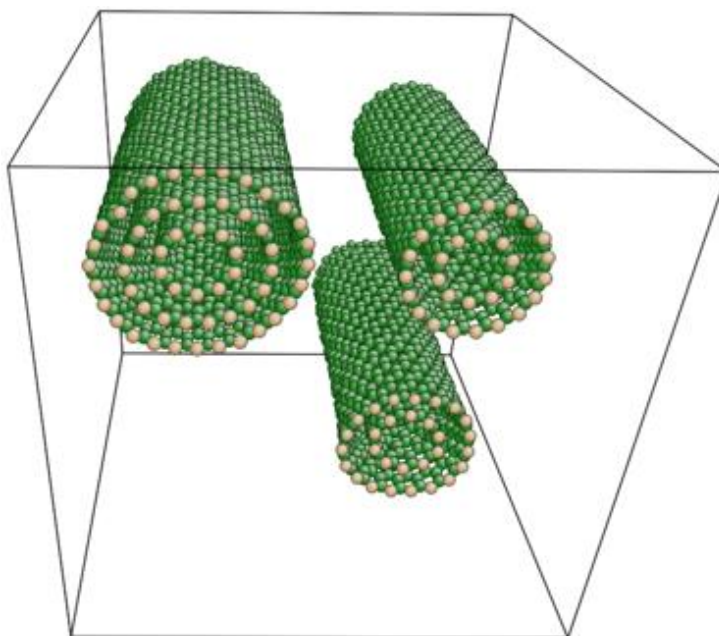
**Рис. 10.** Взаимодействие молекулы полиэтилена (слева) с углеродной поверхностью, богатой атомами углерода с ненасыщенными связями



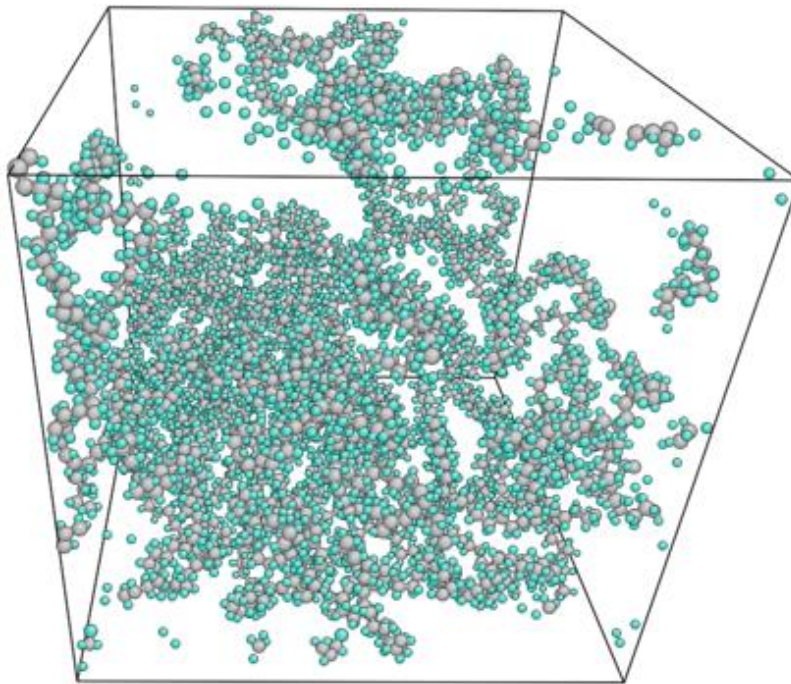
**Рис. 11.** Взаимодействие молекулы полиэтилена (слева) с "гладкой" углеродной поверхностью графита

## Проведение молекулярно-динамического расчета

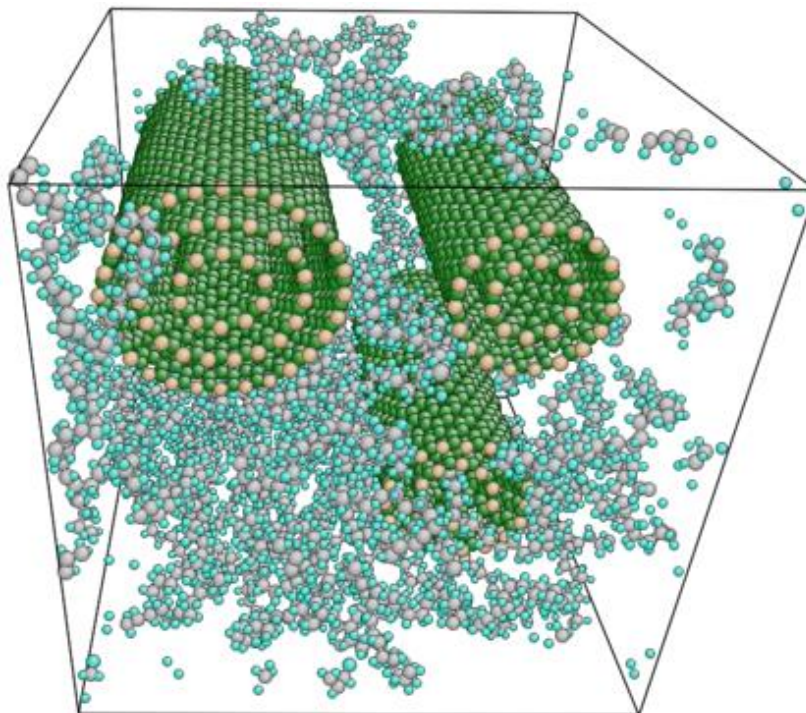
С помощью методов, описанных выше, была построена модель нанокompозитного материала, представляющая собой матрицу на основе молекулы полиэтилена с включениями в виде трех многостенных углеродных нанотрубок. Продольные размеры нанотрубок равны 45 Å, диаметры составляют от 15 до 22 Å (рис. 12). Молекула полимера состоит из 2500 мономеров (рис. 13). Её суммарная масса равна 35000 а.е.м. Финальная плотность нанокompозита равна 1000 кг/м<sup>3</sup>, что согласуется с типичными экспериментальными значениями, лежащими в интервале 700 - 1700 кг/м<sup>3</sup>. Расчетная ячейка кубической формы с периодическими граничными условиями насчитывает около 12000 атомов (рис. 14).



*Рис. 12. Начальная конфигурация углеродных нанотрубок в решетке.  
Размеры ячейки 60x60x60 Å*

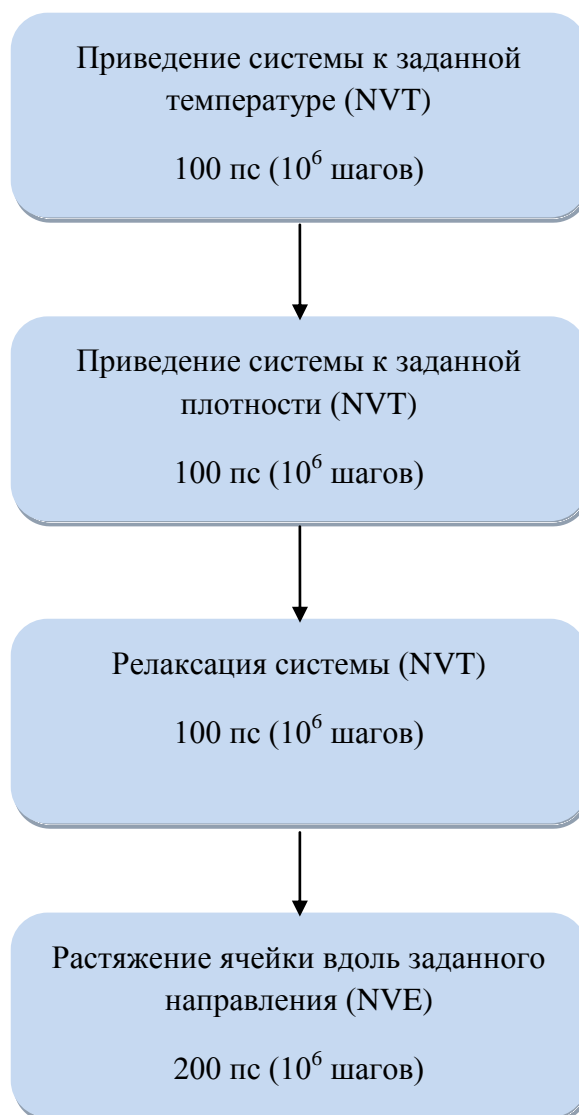


*Рис. 13. Молекула полиэтилена, “выращенная” в пространстве, не занятом углеродными нанотрубками*



*Рис. 14. Итоговая конфигурация расчетной ячейки перед проведением молекулярно-динамического расчета*

Блок-схема протокола расчета представлена на рисунке 15.



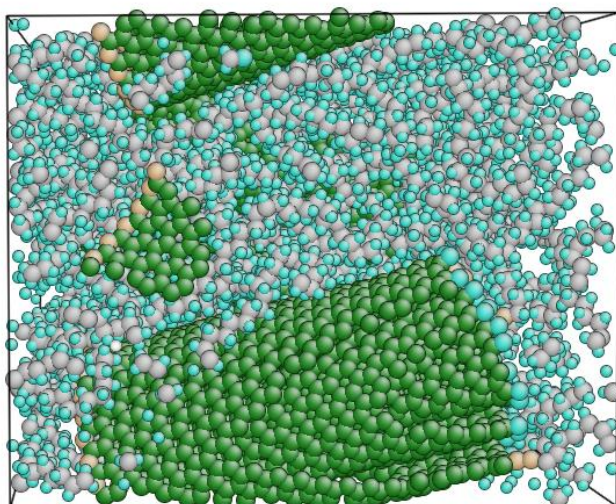
*Рис. 15. Блок-схема протокола расчета*

На первом этапе с помощью термостата Нозе-Хувера происходит нагрев системы при постоянном объеме до заданной температуры (NVT ансамбль), равной в нашем случае 300 К. Вывод информации о координатах и скоростях отдельных атомов позволяет на данном этапе проверить правильность задания начальной структуры и целостность полимерной цепи.

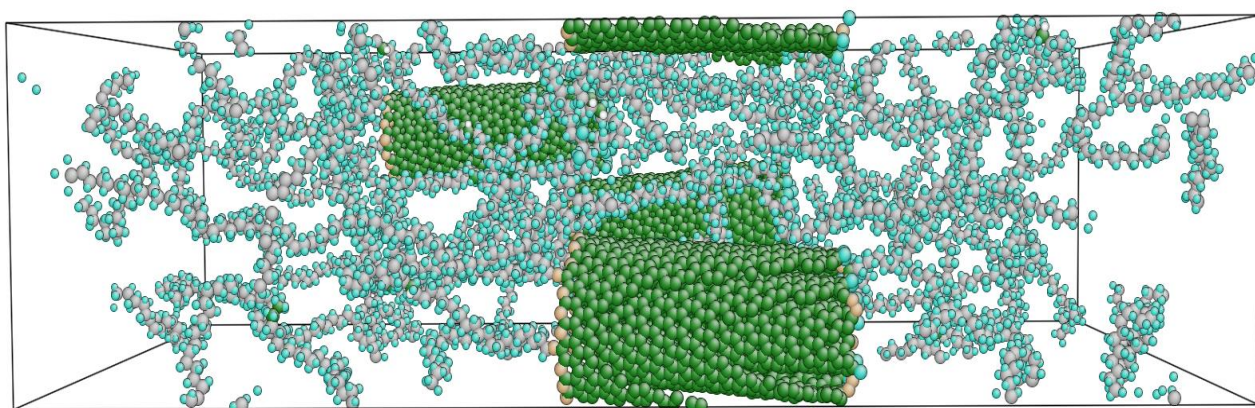
На втором этапе происходит сжатие расчетной ячейки по трем основным направлениями до достижения заданной плотности.

На третьем этапе, по достижении заданной температуры и плотности, на протяжении 100 пс происходит дальнейшая релаксация системы, в ходе которой отдельные участки полимерной цепи более плотно оплетают углеродные нанотрубки.

На финальном этапе начинается равномерное растяжение расчетной ячейки вдоль заданной оси. На этом этапе использовался микроканонический ансамбль (NVE), таким образом, полная энергия системы сохранялась. Ячейка растягивалась вдоль направления, параллельного осям симметрии углеродных нанотрубок. Величина растяжения составляла 300% (см. рисунки 16 и 17).



*Рис. 16. Конфигурация расчетной ячейки перед началом растяжения*



*Рис. 17. Расчетная ячейка после трехкратного растяжения*

Проведенный расчет позволяет судить о возможности перенесения разработанной схемы на последующие мезоуровни, в частности, о возможности построения огрубленной многоуровневой (coarse-grained) модели разрушения нанокompозита. Для единичных МД-расчетов характерное число атомов в системе может превышать несколько сотен тысяч, что потенциально позволяет включить в расчетную ячейку ансамбль более крупных многостенных углеродных нанотрубок произвольной пространственной конфигурации и заметно увеличить размер полимера.

## Выводы

В работе описана схема проведения численного моделирования деформирования и разрушения полимерных нанокомпозитов, содержащих ассиметричные включения (короткие волокна, многостенные трубки или пластинчатые включения), позволяющая осуществлять:

- Генерацию произвольной матрицы, состоящей из углеродных нанотрубок, с фиксированным числом стенок (значение ограничено лишь линейными размерами расчетной ячейки).
- Генерацию методом случайных невозвратных блужданий молекул полимера фиксированной длины.
- Проведение МД расчета деформации полученного нанокомпозита вдоль произвольного направления при фиксированной начальной температуре и плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», государственный контракт «01» марта 2013 г. № 14.514.11.4053.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Binder K., Paul W. Monte Carlo simulations of polymer dynamics: Recent advances // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer*. 1997. P. 1–31.
2. Hossain D. et al. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene // *Polymer*. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 51, № 25. P. 6071–6083.
3. Rouse P.E. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers // *The Journal of Chemical Physics*. 1953. Vol. 21, № 7. P. 1272.
4. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J. a. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 112, № 14. P. 6472.

**Рецензент:** Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», д. ф-м. н., профессор В.Е.Кривоножко.