

І. В. Омельчук¹
А. Я. Карвацький¹

ЗАСТОСУВАННЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ ТА КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

¹Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Проаналізовано альтернативний експериментальному підхід до розробки нових полімерних матеріалів — комп'ютерне моделювання фізичних систем методами молекулярної динаміки, яке є потужним інструментом для прогнозування фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей створюваних полімерів. Проведено огляд програмного забезпечення для дослідження фізико-механічних властивостей полімерів та композитів на їхній основі; силових полів для опису взаємодії атомів/молекул полімерів, наведено різні алгоритми побудови полімерних структур та їхнє врівноваження. Проаналізовано ефективність застосування різних підходів до молекулярно-динамічного моделювання полімерних та нанокompозитних систем. Встановлено, що методи молекулярної динаміки дають можливість поглибити розуміння поведінки полімерів за різних зовнішніх умов на основі аналізу траєкторії атомістичної/молекулярної моделі з можливістю відстеження та контролю усіх параметрів процесу, фіксування найменших структурних змін. До основних недоліків вказаних методів належить потреба в потужних обчислювальних ресурсах. Проаналізовано результати молекулярно-динамічного моделювання, що включають числові дослідження теплофізичних, механічних, реологічних та трибологічних властивостей. На підставі проведеного огляду, виконано побудову та моделювання двох молекулярних моделей поліетилену, описаних різними силовими полями з використанням вільно відкритого пакету прикладних програм LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) для визначення фізико-механічних властивостей матеріалу. Встановлено, що за умови коректного застосування методів молекулярно-динамічного моделювання можна отримати результати, що відповідають експериментальним даним. Отримані значення фізичних властивостей матеріалів в подальшому можуть бути використані під час континуального моделювання.

Ключові слова: молекулярна динаміка, числове моделювання, полімер, нанокompозит, фізико-хімічні властивості.

Вступ

Сучасний розвиток науки і техніки потребує розробки нових полімерних та композитних матеріалів з наперед заданими фізико-хімічними властивостями [1]. Однак розробка нових матеріалів класичними методами є складною задачею через значні витрати матеріальних і часових ресурсів на синтез прототипів полімерних матеріалів та аналіз їхніх фізико-хімічних властивостей на предмет відповідності наперед заданим [2]. При цьому розуміння впливу молекулярних структур на формування ключових фізико-хімічних властивостей розроблюваних полімерів стає вирішальним у досягненні позитивного результату.

Наразі існує альтернативний підхід до розробки нових полімерних матеріалів — це моделювання на основі методів молекулярної динаміки (МД), яке є потужним інструментом для прогнозування фізико-хімічних властивостей створюваних полімерів та розуміння впливу на них основних механізмів, що відбуваються на атомно-молекулярному рівні. Для виконання МД моделюван-

ня розроблено значну кількість спеціалізованого програмного забезпечення (ПЗ), яке надає користувачам найсучасніші інструменти для створення структур полімерів.

Для отримання початкових конфігурацій шляхом оптимізації упаковки полімерних ланцюгів розроблено програмне забезпечення PACKMOL [3] та веб-ресурс Polymer Builder CHARMM-GUI [2], [4], які надають вхідні дані для подальших врівноваження та симуляції МД у пакетах програм Materials Studio [5], CHARMM [6], LAMMPS [7], AMBER [8], GROMACS [9], NAMD [10], OpenMM [11]. Для візуалізації результатів МД моделювання зазвичай використовуються в'ювери OVITO [12] та VMD [13].

Отже, метою дослідження є аналіз ефективності застосування різних підходів до МД моделювання та використання різного програмного забезпечення для дослідження фізико-хімічних властивостей полімерних та нанокompatитних матеріалів.

Побудова та врівноваження полімерних структур

Основою МД моделювання є хімічні силові поля або міжатомні потенціали, що описуються певними функціональними залежностями з використанням у більшості випадків емпіричних коефіцієнтів за винятком коефіцієнтів, отриманих *ab initio*. Зазвичай потенціали різняться між собою за вибором функціональних залежностей, що їх описують, за хімічним складом речовин, за рівнем хімічної взаємодії (без або з урахуванням хімічних реакцій) та рівнем деталізації молекулярних систем моделей МД, до яких вони застосовуються тощо. До найзастосовуваніших для МД моделювання полімерів відносяться такі силові поля (потенціали) як Dreiding [15], COMPASS [16], PCFF [17], TraPPE [18], CHARMM [19], ReaxFF [20].

За рівнем деталізації молекулярні системи поділяються на три моделі [14]: перша — модель явного атома (explicit atom (EA)), друга — об'єднаного атома (united atom (UA)) і третя – грубозерниста (coarse-grained (CG)). Модель EA найповніше відображає будову фізичної системи, проте складність більшості досліджуваних молекулярних систем вимагає їхнього спрощення для розширення геометричних і часових масштабів моделювання та/або зменшення тривалості моделювання. Модель UA полягає в об'єднанні атомів водню з пов'язаними з ними атомами інших хімічних елементів та їхньому відображенні в моделі як однієї частинки з відповідним потенціалом взаємодії [21], [22]. Модель CG ще більше розширює масштаби моделювання, групує кілька об'єднаних атомів, мономерів чи навіть ланцюг в одну намистину (bead) [23]. Масштаби довжини намистини є однією з ключових характеристик молекулярної моделі і встановлюються згідно з цілями та завданнями моделювання.

Процедура побудови початкових полімерних структур порівняно з більшістю неорганічних кристалічних утворень є складним завданням, оскільки у підсумку потребує явного задавання координат атомів, зв'язків, кутів і дієдралів, а також задавання коефіцієнтів попарної взаємодії відповідно до обраного силового поля тощо. У разі використання спеціалізованого ПЗ вказана процедура може спрощуватися до вибору/задання типу мономера, довжини ланцюга полімеру та їхньої кількості, закриття кінців полімерних ланцюгів [2]. Найхарактерніші приклади побудови початкових полімерних систем наведено далі, а результати побудови врівноважених атомістичних систем показано на рис. 1.

У праці [24] нанокompatитна модельна система з періодичними граничними умовами розроблена за допомогою Materials Studio [5] з використанням модулів Amorphous Cell і Forcite та силового поля COMPASS II. Першим кроком стало створення періодичної кубічної комірки з розмірами $45 \times 45 \times 45 \text{ \AA}^3$ та побудова молекулярного ланцюга поліізопрену NR (C_5H_8)_n зі ступенем полімеризації 30. Потім побудовано моношаровий графеновий лист GNS з розмірами $11,3 \times 12,3 \text{ \AA}^2$, в якому край функціоналізований атомами водню, а згодом гідрогенізований моношар графену розміщено у центрі комірки. В результаті щільність решітки досягла теоретичного значення $0,92 \text{ г/см}^3$.

В статті [25] висвітлено дослідження нанокompatитних систем, у яких за матрицю вибрано аморфний поліетилен терефталат (polyethylene terephthalate (PET)), а як армувальний наповнювач

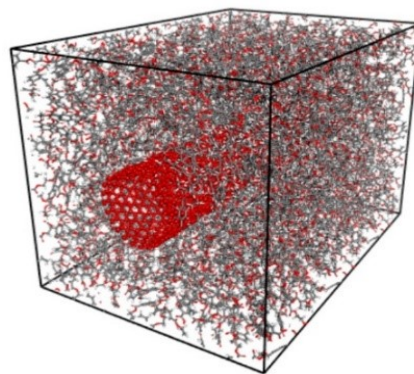


Рис. 1. Молекулярна модель прищепленого нанокompatиту SWNT/PET [25]

використано вуглецеві нанотрубки — CNT (carbon nanotube). Взаємодія частинок моделі описана силовим полем PCFF. Перед вбудовуванням у PET-матрицю нанотрубки виконувалася мінімізація їхньої потенційної енергії методом спряженого градієнта. Будова елементарної комірки PET-матриці включала 16 ланцюгів з 30 мономерами етилентерефталату кожний і періодичні граничні умови. Структура елементарної комірки PET також підлягала мінімізації повної потенційної енергії. Після чого CNT з різною кількістю поверхневих етилових функціональних груп вбудовано в PET-матрицю для одержання трансверсально-ізотропних нанокompatитних структур елементарних комірок з їхнім поздовжнім орієнтуванням по осі x декартової системи координат.

У праці [22] використано другий рівень деталізації молекулярної системи (об'єданого атома UA) для отримання початкової PE системи у гранецентрованій кубічній комірниці з 10 молекулярними ланцюгами довжиною по 1000 мономерів з періодичними граничними умовами для усунення кінцевих ефектів. Початкову щільність встановлено на рівні $0,5 \text{ г/см}^3$, що набагато нижче реальної щільності PE, яка досягається під час врівноваження початкової системи.

Узагальнений та автоматизований процес побудови полімерної системи у веб-ресурсі CHARMM-GUI Polymer Builder описано у працях [2], [4]. Наразі Polymer Builder надає можливість використання понад 60 різних мономерних структур з можливістю легкої перевірки та проектування полімерної послідовності з різними комбінаціями мономерних структур.

Після побудови ланцюги будь-якого полімеру нерівномірно займають простір у комірниці для МД моделювання і повна потенційна енергія системи далека від стану рівноваги. Тому для досягнення стану рівноваги полімерної системи виконується її врівноваження. Процедура врівноваження є достатньо тривалим процесом і передує продуктивному МД моделюванню та може включати такі складові: мінімізацію повної потенційної енергії системи, виконання канонічного NVT та ізотермічно-ізобарному NPT ансамблів врівноваження, а також за потреби відпал з використанням ансамблю NPT. Розглянемо деякі з них детальніше.

У праці [23] використано вільно відкритий паралельний програмний код LAMMPS [7] для врівноваження молекулярної системи PE з використанням силового поля Dreiding. Атомістичну систему піддано ізотермічно-ізобарному NPT ансамблю за температури 55 K й тиску 2 бар протягом 30 пс. Потім систему нагрівали до 550 K у канонічному ізотермічно-ізохорному NVT ансамблі і далі врівноважували за температури 550 K й тиску 1 бар протягом 550 пс, використовуючи NPT ансамбль. Після цього систему повільно охолоджували від 550 K до потрібної температури моделювання (300 K) протягом 5000 пс під ансамблем NPT, щоб зняти внутрішні напруження. Швидкості охолодження скориговано для створення початкових PE систем зі щільністю 0,923, 0,924, 0,925 та 0,926 г/см^3 відповідно. Нарешті, PE систему врівноважено за допомогою NPT ансамблю протягом 500 пс за потрібної температури.

Процедура врівноваження елементарної комірки нанокompatиту CNT-PE в [17] також виконана з використанням паралельного коду LAMMPS [7] із застосуванням силового поля PCFF. Спочатку потенційна енергія нанокompatиту CNT-PE мінімізувалася за допомогою методу спряженого градієнта, а потім для досягнення цільової щільності його елементарна комірка поступово стискалася (тільки в напрямках x і y) від початкових розмірів $63 \text{ \AA} \times 63 \text{ \AA}$ до цільових — $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA}$. На кожному кроці процедури врівноваження атоми CNT у нанокompatиті CNT-PE знаходилися в замороженому стані, тоді як атоми ланцюгів PE переміщувалися всередину цільової елементарної комірки. Після цього нанокompatит CNT-PE відпальювався до температури 600 K впродовж 50 пс, а потім охолоджувався до температури 1 K протягом 200 пс за допомогою термостата Nosé-Hoover у канонічному ансамблі NVT. Нарешті, баростат Berendsen (ансамбль NPT) використовувався для врівноваження нанокompatиту CNT-PE за температури 1 K й тиску 1 атм протягом 100 пс, і атоми CNT звільнялися від будь-яких обмежень, щоб об'єм та потенційна енергія нанокompatиту CNT-PE були стабільними та врівноваженими. Остаточна врівноважена щільність полімерної матриці становила $0,90 \text{ г/см}^3$, що відповідає експериментальним даним ($0,85 \dots 0,95$) г/см^3 . Подібна процедура повторювалася для створення врівноважених структур нанокompatиту за температур: 100, 200, 300 і 400 K.

У статті [16] процедура врівноваження структури polypropylene (PP) виконується у програмному середовищі Materials Studio [5] з використанням модуля «Forcite Plus» і силового поля COMPASS III. Спочатку структури PP піддаються врівноваженню протягом 100 пс в ансамблі NVT за різних температур. Потім комірки PP проходять додаткову процедуру відпалу, що складається з п'яти циклів нагрівання та охолодження для подальшої релаксації внутрішніх напружень в ансамблі NPT за тиску 0 ГПа. Кожний цикл складається з трьох стадій нагрівання та охолодження

на інтервалі температур понад $\Delta T = 50$ К, кожна з яких має тривалість 100 фс.

У статті [26] для врівноваження молекулярної структури двошарової плівки PP використано вільно відкритий програмний код GROMACS [12]. Після об'єднання двох плівок PP проведено мінімізацію їхньої потенційної енергії з використанням повних тривимірних періодичних граничних умов. Потім проводилося врівноваження в ансамблі NPT за 350 К і 1 бар протягом 2 мкс. Цей час моделювання довший за найдовший час релаксації обох плівок, оскільки для C_{1000} за температури 340 К час релаксації становить біля 550 нс.

Результати молекулярно-динамічного моделювання

Розглянемо результати МД моделювання полімерів та композитів на їхній основі за такими типами фізичних властивостей: теплофізичні (температура склування, коефіцієнт теплопровідності, масова ізобарна теплоємність, коефіцієнт термічного розширення), механічні (технічні пружні константи — модулі пружності і зсуву, коефіцієнт Пуассона), реологічні (пружність, пластичність, міцність, в'язкість, повзучість, релаксація напружень), трибологічні (коефіцієнт тертя і швидкість стирання). Окрім фізичних властивостей значний практичний інтерес також можуть становити дослідження процесів кристалізації, синтезу та розкладання полімерних матеріалів з використанням МД моделювання.

Температура склування. Температура склування T_g служить нижньою границею робочої температури полімеру та відображає стійкість матеріалу до низьких температур. Цю величину можна отримати на етапі врівноваження за даними моделювання відпалу полімерної системи та використовувати для верифікації отримуваних результатів. Для визначення T_g використовуються температурні залежності щільності або питомого об'єму, або об'єму розрахункової комірки, до яких застосовується сегментована лінійна регресія. Точка перетину отриманих лінійних функцій, що відповідає зміні нахилу графіка, є шуканою температурою склування [24].

Результати дослідження коефіцієнта теплопровідності нанокompозиту GNS/NR представлено в [24]. Для визначення λ використовується метод моделювання нерівноважної молекулярної динаміки, оснований на законі Fourier's. Показано, що додавання листів графену (GNS) збільшило величину λ матриці матеріалу з натурального каучуку (NR) на 59%. Це пов'язано з тим, що додавання GNS до внутрішньої частини матриці NR підвищує впорядкованість її структури, приводить до збільшення середнього вільного діапазону дифузії фононів та ослаблення їхнього розсіювання, і тим самим підвищує коефіцієнт теплопровідності усієї системи матриці NR (рис. 2).

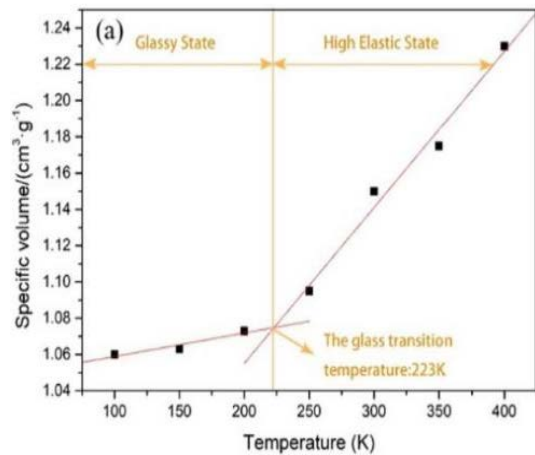


Рис. 2. До визначення T_g нанокompозиту GNS/NR [24]

У статті [27] також висвітлено дослідження коефіцієнта теплопровідності поперечно-зшитих функціоналізованих вуглецевих нанотрубок за фізичної адсорбції PE ланцюгів в системі CNT/PE, які проведено за допомогою МД моделювання на базі методу Muller-Plathe. Для комплексного дослідження використовуються ковалентно присиднані функціональні групи з двома типами шаблонів розподілу, а саме зіставлені та загорнуті конфігурації. Встановлено що CNT/PE має менший коефіцієнт теплопровідності порівняно з CNT. До того ж, показано, що λ функціоналізованих CNT зменшується через фізичну сорбцію ланцюгів PE. Зі збільшенням масового відсотка фізично сорбованого PE в CNT/PE λ зменшується ще більше.

У статті [28] виконано дослідження масової ізобарної теплоємності та коефіцієнта термічного розширення олігомерів PET. Відомо, що термодинамічні властивості, що відповідають частинним похідним, такі як теплоємність за постійного тиску c_p і коефіцієнт теплового розширення α , можуть бути розраховані за допомогою статистичної термодинаміки, основаної на флуктуаціях в ансамблі NPT. За результатами порівняння [28] встановлено, що отримані значення c_p і α відповідають експериментальним даним.

Механічні властивості. Для оцінки механічних властивостей матеріалів з використанням МД моделювання можна застосовувати три основні підходи: статичний (мінімізація постійної деформації за сталої температури і об'єму під ансамблем NVT) [24], [29] динамічний (моделювання кри-

вої напруження–деформація) [30] і деформаційних флуктуацій [31].

Статичний метод оцінки механічних властивостей матеріалів базується на узагальненому законі Hooke's, який описує поведінку напруження–деформація лінійно-пружних матеріалів [29]. Тоді компоненти тензора четвертого рангу пружних констант матеріалу за сталої температури і деформації можна виразити з диференційної форми закону Hooke's у частинних похідних

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \Big|_{T, \varepsilon}, \quad (1)$$

де σ_{ij} , $i, j = 1, 2, 3$, ε_{kl} , $k, l = 1, 2, 3$ — компоненти тензорів другого рангу напруження і деформації відповідно.

Компоненти тензора напруження визначаються за віріальним співвідношенням вигляду

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{V} \sum_k \left(m^k u_i^k u_j^k + \sum_l f_i^{kl} r_j^{kl} \right), \quad (2)$$

де V — об'єм розрахункової комірки; m^k і u^k — відповідно маса та швидкість k -ї частинки; f^{kl} — сила, з якою k -та частинка діє на l -ту частинку; r^{kl} — відстань між k -ю та l -ю частинками.

З використанням переходу на шестивимірний простір та урахуванням співвідношень симетрії Voigt тензор четвертого рангу C_{ijkl} перетворюється на тензор другого рангу розмірністю 6×6 , а тензори другого рангу σ_{ij} , ε_{kl} — на вектори розмірністю 6. Тоді рівняння (1) набуде вигляду

$$C_{ij} = \frac{\partial \langle \sigma_i \rangle}{\partial \langle \varepsilon_j \rangle} \Big|_{T, \varepsilon}, \quad i, j = \overline{1, 6}, \quad (3)$$

де $\langle \rangle$ — вказує на середнє значення величини.

Алгоритм визначення C_{ij} (матриці жорсткості) для дослідження механічних властивостей за допомогою МД моделювання включає кілька етапів [7], [29]. Початкова мінімізована, врівноважена та відпалена молекулярна структура розрахункової комірки за певної температури послідовно піддається деформуванню величиною 0,3...5%, що включає 6 видів випробувань (3 одновісних деформування і 3 деформування чистого зсуву) в позитивному і негативному напрямках (тобто разом 12, оскільки моделюються випробування на розтяг і стискання). Потім zdeформована структура з періодичними граничними умовами врівноважується в ансамблі NVT впродовж до 10^2 пс з кроком інтегрування за часом 1 фс. Напруження для кожного напрямку випробування обчислюються за (2) та осереднюються з використанням даних останніх кроків інтегрування за часом протягом (3...10) 1 пс. Остаточне значення напруження отримується як середнє між позитивним і негативним напрямками деформування одного виду.

У праці [24] наведено результати атомістичного моделювання механічних властивостей чистого NR та нанокомпозиту GNS/NR. Модуль пружності цих матеріалів отримано з нахилу оптимізованої кривої напруження–деформація. Встановлено, що модуль пружності GNS/NR порівняно з чистим NR збільшився на 110%. Для дослідження модуля зсуву та модуля об'ємної пружності нанокомпозиту GNS/NR, який можна віднести до трансверсально-ізотропних матеріалів як багато інших композитів, армованих CNT, використано підхід постійної деформації та виконано їхнє усереднення за методом Hill's, або методом Voight-Reuss-Hill's. Аналіз отриманих даних показав, що додавання GNS до матриці NR як армувального матеріалу, призводить до підвищення модуля зсуву та модуля об'ємної пружності нанокомпозиту на 94,8% та 110,1% відповідно.

У статті [32] досліджено механічні властивості нанокомпозиту SWCNT-PE з аморфною PE матрицею. Зокрема, за допомогою МД моделювання досліджено вплив дефектів Stone-Wales (SW) на модуль пружності. Показано, що модуль пружності SWCNT-PE залежить від кількості SW дефектів, зі збільшенням кількості яких модуль пружності нанокомпозиту відповідно зменшується. Особливо це стосується поздовжнього модуля пружності за об'ємної частки SWCNT, більшої 13%.

У статті [33] досліджено вплив температури на модуль пружності нанокомпозиту CNT-PE. На підставі результатів МД моделювання зроблено висновок, що незалежно від температурних умов нанокомпозит, армований CNT типу «armchair» більшої хіральності, має вище значення модуля пружності. Також встановлено, що за температури фазового переходу значення модулів пружності PE матриці, нанокомпозиту та його границі розділу стрімко знижуються.

У праці [29] проведено атомістичне дослідження технічних пружних констант поперечно-зши-

тих епоксидних полімерів з використанням різних силових полів: COMPASS, PCFF, UFF і Dreiding. Результати порівняння з експериментальними даними показали, що потенціали COMPASS і PCFF можуть бути надійно використані для прогнозування механічних властивостей полімерів, а UFF і Dreiding є відносно прийнятними.

Реологічні властивості. Дослідження реологічних властивостей полімерів за допомогою МД моделювання висвітлено в працях [22], [23], [34], зокрема моделюванню пластичної деформації поліетилену під час випробувань на розтяг/стискання з побудовою кривих напруження–деформація.

У [22] представлено результати числового дослідження поведінки аморфного поліетилену під час циклічного навантаження на розтяг і стискання. Досліджено вплив довжини полімерного ланцюга, кількості ланцюгів і швидкості деформації. Показано, що петлі гістерезису, а також в'язкопружно-пластичність поліетилену при циклічному навантаженні, прогнозовані МД моделюванням, якісно узгоджуються з експериментальними даними.

У [23] в умовах одновісного та двовісного навантаження досліджено вплив швидкості деформації розтягу і масової щільності на механічну поведінку та еволюцію мікроструктури. Показано, що дотичний модуль і границя текучості, що визначаються з кривих напруження–деформація (рис. 3), демонструють сильну залежність від режиму деформації, швидкості деформації та масової щільності. Отримані результати добре узгоджуються з даними експериментальних випробувань, включно з поведінкою руйнування, яка має пластичну природу за низької швидкості деформації і крихку — за високої.

У праці [34] для прояснення механічної поведінки молекулярних ланцюгів в аморфних полімерах здійснено МД моделювання на наноскопічному зразку аморфного поліетилену під час одновісного розтягу. Зразок містить 3542 випадкових молекулярних ланцюгів, що складаються з 500...1500 метиленових мономерів з близько двох мільйонів метиленових груп. Крива напруження–деформація показує лінійну пружну залежність на початковій стадії $\epsilon_{zz} \leq 0,03$ за $\dot{\epsilon}_{zz} = 5,0 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$. Потім зразок «піддається» подовженню без збільшення напруження до деформації 1,5, де з'являється деформаційне зміцнення. Встановлено, що деформаційне зміцнення зумовлене спрямованою орієнтацією та розтягуванням молекулярних ланцюгів між переплетеннями в структурі із зародками.

Трибологічні властивості. У статті [24] наведено результати МД моделювання трибологічних властивостей чистого NR та нанокомпозиту GNS/NR, отримані на базі тришарової моделі (метал–полімер–метал). Для отримання трибологічних властивостей до верхнього шару тришарової моделі, що включає атомарний Fe як і третій нижній шар, прикладали позитивний тиск $1,01 \cdot 10^{-4}$ ГПа та відносну швидкість тертя-ковзання $0,1 \text{ \AA/ps}$ за температури 298 К. В подальшому всю атомістичну систему піддано динамічному деформуванню протягом 600 пс під ансамблем NVT для отримання траєкторії моделі для аналізу властивостей фрикційного зношування матеріалу. Проведений аналіз мікроскопічної інформації на поверхні тертя виявив, що атомарна швидкість, концентрація атомів, температура та енергія системи на поверхні тертя між чистим NR і металевим шаром Fe мали вищі значення порівняно з нанокомпозитом GNS/NR. Додавання GNS значно покращило всі вказані фактори дії на границі тертя композитної матриці GNS/NR по металу, демонструючи поліпшення трибологічних властивостей матриці NR за допомогою армування GNS (рис. 5).

У [35] для дослідження коефіцієнта тертя та швидкості зношування політетрафторетилену (polytetrafluoroethylene (PTFE)), зміцненого CNTs розроблено моделі тертя ковзання нанокомпозиту CNT/ PTFE по металу (Cu). Результати моделювання MD показують, що середній коефіцієнт тертя PTFE в стаціонарному ковзанні по шару Cu за нормальних умов зменшується з 0,169 до 0,127 після армування CNT. У статті також обговорюються внутрішні механізми поліпшених трибологічних і механічних властивостей PTFE та інтерпретуються з атомарної точки зору шляхом аналізу варіацій функції розподілу радіуса, відносних концентрацій і температури.

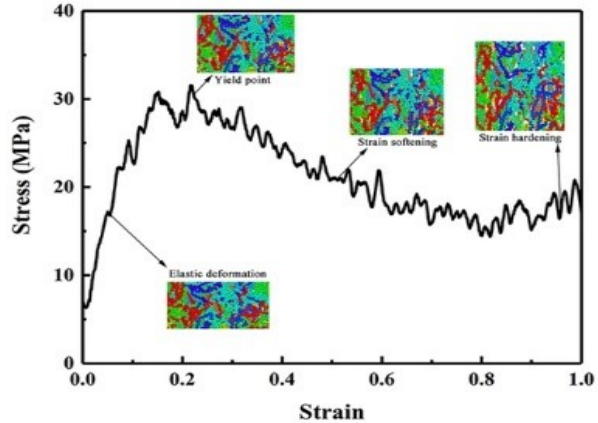


Рис. 3. Крива напруження-деформація PE, підданого одновісному розтягу зі швидкістю деформації 10^6 c^{-1} , і зміни конфігурацій у критичних точках [17]

Верифікація розглянутих методик МД моделювання

Для виконання верифікації розглянутих методик та алгоритмів МД моделювання створено дві молекулярні моделі РЕ. Перша — це явна атомістична модель ЕА, що складається з 5 молекул $(-C_2H_4-)_{50}$ у періодичній коробці з розмірами $60 \times 60 \times 60$ Å. Силоне поле моделі ЕА — потенціал CHARMM [19].

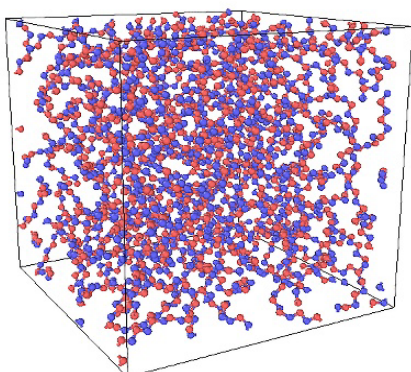


Рис. 4. Врівноважена ЕА модель поліетилену

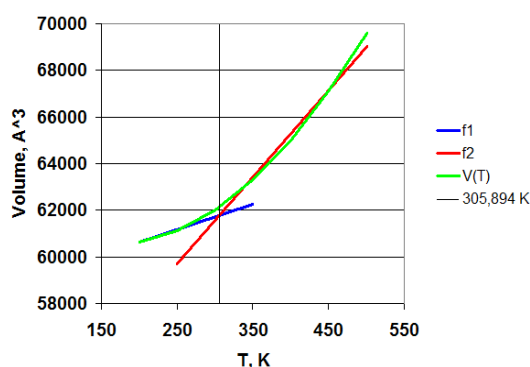


Рис. 5. Визначення T_g за допомогою підгонки двох кусково-лінійних функцій до усередненого питомого об'єму

Другу модель поліетилену створено з використанням веб-платформи CHARMM GUI Polymer Builder [2] з розмірами розрахункової коробки $45 \times 45 \times 45$ Å. Повторюваною одиницею молекули РЕ є мономер $-C_2H_4-$ зі ступенем полімеризації 30, описаний моделлю UA (рис. 4).

Створені моделі полімеру врівноважено за допомогою канонічного (NVT) та ізотермо-ізобарного (NPT) ансамблів протягом (5...10) нс. Перед урівноваженням виконано мінімізацію потенційної енергії системи за допомогою методу conjugate gradient. Для досягнення рівноважного стану явну ЕА модель матеріалу спочатку піддавали нагріванню до 500 К під ансамблем NVT з кроком інтегрування за часом 0,5 фс, а потім поетапно охолоджували до 200 К з кроком 30 К протягом 1 нс та урівноважували під NPT ансамблем протягом 500 пс. У результаті проведеного МД моделювання досягнуто рівновагу молекулярної структури в зазначеному діапазоні температур та отримано молекулярну структуру з потрібною щільністю $0,874$ г/см³, що відповідає LDPE [34].

Для визначення температури склування T_g виконано моделювання відпалу під ансамблем NPT за зміни температури від 500 К до 200 К. За даними вихідного файлу результатів моделювання LAMMPS [7] побудовано графік зміни усередненого об'єму розрахункової комірки як функції температури (рис. 5). Для визначення T_g , використано метод найменших квадратів для отримання двох кусково-лінійних функцій, на перетині яких отримано значення $T_g = 305,984$ К, що узгоджується з літературними даними [28].

атурними даними [28].

Для визначення масової ізобарної теплоємності та КЛТР використано аналітичні залежності ентальпії і об'єму від температури, отримані усередненням відповідних розрахункових даних.

Результати МД моделювання технічних пружних властивостей поліетилену показано на рис. 6 та рис. 7.

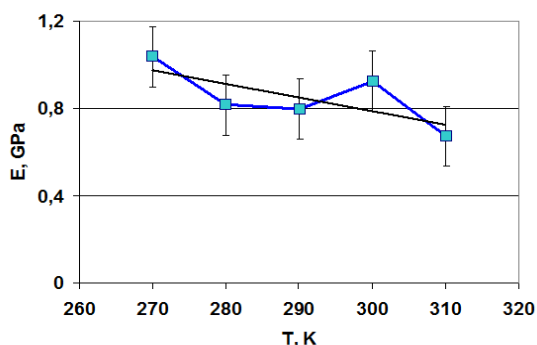


Рис. 6. Температурна залежність модуля пружності РЕ зі значеннями стандартного відхилення

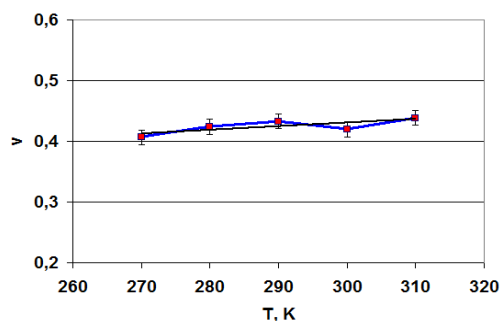


Рис. 7. Температурна залежність коефіцієнта Пуассона РЕ зі значеннями стандартного відхилення

Для визначення границі текучості виконано МД моделювання пластичної деформації поліетилену під час одновісного випробування на розтяг з побудовою кривих напруження–деформація за різної швидкості деформації ($10^8 \dots 10^{10}$ с⁻¹) (рис. 8—10).

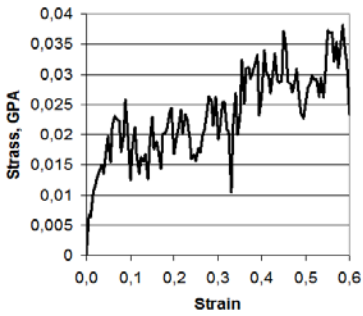


Рис. 8. Крива напруження–деформація РЕ, підданого одновісному розтягу зі швидкістю деформації $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$

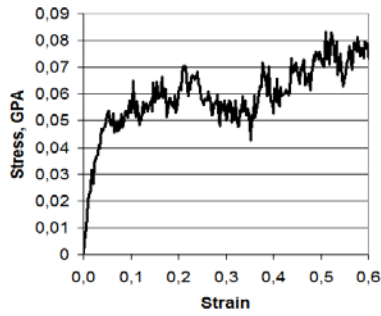


Рис. 9. Крива напруження–деформація РЕ, підданого одновісному розтягу зі швидкістю деформації $5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$

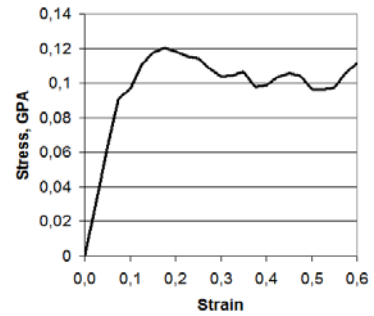


Рис. 10. Крива напруження–деформація РЕ, підданого одновісному розтягу зі швидкістю деформації $1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$

Результати порівняння даних МД моделювання фізико-механічних властивостей РЕ за кімнатних температур з літературними даними подано в табл. 1.

Таблиця 1

Порівняння результатів МД моделювання фізико-механічних властивостей поліетилену з літературними даними за кімнатних температур

Властивість	Поточні дані	[36]	[37]	[38]	[39]	[23]
Модуль пружності, ГПа	0,83	0,6...1,5	0,8	0,16...1,1	0,8...1,1	—
Модуль зсуву, ГПа	0,29	0,75	0,37	0,47	—	—
Коефіцієнт Пуассона	0,43	0,43	0,448	0,46	—	—
Масова ізобарна теплоємність, Дж/(кг·К)	1,96	—	—	—	1,9	—
КЛТР, $1/\text{K} \cdot 10^{-4}$	1,91	—	—	—	1,5...2,30	—
Границя текучості, МПа	23,1; 53,7; 120,3	—	—	—	25	23,2; 30,3; 112,6

Результати МД моделювання фізико-механічних властивостей РЕ знаходяться, або в межах літературних даних, або близькі до них, що підтверджує їхню достовірність.

Висновки

На підставі аналізу сучасного стану досліджень фізико-хімічних властивостей полімерних матеріалів методами МД моделювання визначено низку переваг МД моделювання порівняно з експериментальними дослідженнями, які включають можливість дослідження та розуміння динамічних процесів, рідкісних, короткочасних та довготривалих явищ на атомістичному рівні; можливість відстеження та контролю параметрів процесу та фіксування найменших структурних та хімічних змін молекулярних систем; можливість відображення динаміки та еволюції систем у часі для розуміння основних механізмів фізичних процесів, властивостей матеріалу та кінетики реакцій; значно менші затрати матеріальних ресурсів особливо під час розробки нових матеріалів; отримані дані з фізичних властивостей матеріалів в подальшому можна використовувати під час континуального моделювання.

Основними недоліками МД моделювання є необхідність глибоких знань теоретичних основ та практичного досвіду використання різноманітних методик, алгоритмів та ПЗ для МД моделювання; складність побудови систем та їхнього врівноваження, підбір параметрів вірального підходу для усереднення результатів моделювання; необхідність у потужних обчислювальних ресурсах навіть для вивчення молекулярних структур малого просторово-часового масштабу; використання спрощених силових полів для описання міжатомної взаємодії.

Враховуючи значну складність розглянутих методик та алгоритмів МД моделювання та їхній віральний характер представлено верифікацію наведених методик, що має практичну цінність для подальших досліджень. У подальшому планується продовжити започатковані дослідження фізичних властивостей полімерних та композитних матеріалів методами МД моделювання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] G. Chyr, and J. M. DeSimone, "Review of high-performance sustainable polymers in additive manufacturing," *Green Chemistry*, vol. 25, pp. 453-466, 2023. <https://doi.org/10.1039/D2GC03474> .
- [2] Y. K. Choi et al., "CHARMM-GUI Polymer Builder for Modeling and Simulation of Synthetic Polymers," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 17, no. 4, pp. 2431-2443, 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00169> .
- [3] PACKMOL, *Initial configurations for Molecular Dynamics Simulations by packing optimization*, [Electronic resource]. Available: <https://m3g.github.io/packmol/> . Accessed: March 5, 2023.
- [4] CHARMM-GUI, *Polymer Builder*. [Electronic resource]. Available: <http://www.charmm-gui.org/input/polymer> . Accessed: March 11, 2023.
- [5] BIOVIA Materials Studio, *An integrated, multi-scale modeling environment*. [Electronic resource]. Available: <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/> . Accessed: March 11, 2023.
- [6] CHARMM, *Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics*. [Electronic resource]. Available: <https://www.charmm.org/>. Accessed: March 11, 2023.
- [7] LAMMPS, *Molecular Dynamics Simulator*. [Electronic resource]. Available: <https://www.lammps.org/>. Accessed: March 2, 2023.
- [8] AMBER, [Electronic resource]. Available: <https://ambermd.org/>. Accessed: March 14, 2023.
- [9] GROMACS, *A versatile package to perform molecular dynamics*. [Electronic resource]. Available: <https://www.gromacs.org/>. Accessed: March 11, 2023.
- [10] NAMD, *Scalable Molecular Dynamics*. [Electronic resource]. Available: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd/>. Accessed: March 11, 2023.
- [11] OpenMM, *High performance, customizable molecular simulation*. [Electronic resource]. Available: <https://openmm.org/>. Accessed: March 11, 2023.
- [12] OVITO. [Electronic resource]. Available: <https://www.ovito.org/>. Accessed: March 11, 2023.
- [13] VMD, *Visual Molecular Dynamics*. [Electronic resource]. Available: <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>. Accessed: March 11, 2023.
- [14] C. Chen et al., "A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for poly(ethylene oxide)," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 23, art. ID: 234901, 2006. <https://doi.org/10.1063/1.2204035> .
- [15] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard, "DREIDING: a generic force field for molecular simulations," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 26, pp. 8897-8909, 1990. <https://doi.org/10.1021/j100389a010> .
- [16] F. Deckers, K. Rasim, and C. Schröder, "Molecular dynamics simulation of polypropylene: diffusion and sorption of H₂O, H₂O₂, H₂, O₂ and determination of the glass transition temperature," *Journal of Polymer Research*, vol. 29, art. ID: 463, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03304-y> .
- [17] A. Singh, and D. Kumar, "Temperature effects on the interfacial behavior of functionalized carbon nanotube-polyethylene nanocomposite using molecular dynamics simulation," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanomaterials, Nanoengineering and Nanosystems*, vol. 233, no. 1, pp. 3-15, 2019. <https://doi.org/10.1177/2397791418817852> .
- [18] TraPPE: *Transferable Potentials for Phase Equilibria*, The Siepmann Group, University of Minnesota. Retrieved Feb. 4, 2016. [Electronic resource]. Available: <http://trappe.oit.umn.edu/> . Accessed: Accessed: Mar. 17, 2023.
- [19] K. Vanommeslaeghe et al., "CHARMM General Force Field (CGenFF): A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 31, no. 4, pp. 671-690, 2010. <https://doi.org/10.1002/jcc.21367> .
- [20] T. P. Senfile et al., "The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions," *NPJ Computational Materials*, vol. 2, no. 1, art. ID: 15011, 2016. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11> .
- [21] N. Vu-Bac, P. M. A. Areis, and T. Rabczuk, "A multiscale multisurface constitutive model for the thermo-plastic behavior of polyethylene," *Polymer*, vol. 105, pp. 327-338, Nov. 22, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.039> .
- [22] Q. Bao, Z. Yang, and Z. Lu, "Molecular dynamics simulation of amorphous polyethylene (PE) under cyclic tensile-compressive loading below the glass transition temperature," *Polymer*, vol. 186, pp. 121968, Jan. 9, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121968> .
- [23] Y. Zhang et al., "Molecular dynamics simulation of plastic deformation in polyethylene under uniaxial and biaxial tension," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, vol. 236, no. 2, pp. 389-403, 2022. <https://doi.org/10.1177/14644207211045821> .
- [24] Z. Wang et al., "Molecular Dynamics Simulation of the Thermomechanical and Tribological Properties of Graphene-Reinforced Natural Rubber Nanocomposites," *Polymers*, vol. 14, no. 23, art. ID: 5056, 2022. <https://doi.org/10.3390/polym14235056> .
- [25] S. Yang, "Understanding Covalent Grafting of Nanotubes onto Polymer Nanocomposites: Molecular Dynamics Simulation Study," *Sensors*, vol. 21, no. 8, art. ID: 2621, 2021. <https://doi.org/10.3390/s21082621> .
- [26] N. Romanos, G. Megariotis, and D. N. Theodorou, "Molecular dynamics simulations of polyethylene bilayers," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1730, art. ID 012039, pp. 1-5, 2021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1730/1/012039> .
- [27] S. Ajori, S. Haghighi, and R. Ansari, "Molecular dynamics study on the effect of polymer physisorption on the thermal conductivity of cross-linked functionalized carbon nanotubes," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, vol. 236, no. 7, pp. 3663-3671, 2022. <https://doi.org/10.1177/09544062211042405> .
- [28] Q. Wang, D. J. Keffer, S. Petrovan, and J. B. Thomas, "Molecular dynamics simulation of poly(ethylene terephthalate) oligomers," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 2, pp. 786-795, 2010. <https://doi.org/10.1021/jp909762j> .
- [29] B. Arab and A. Shokuhfar, "Molecular Dynamics Simulation of Cross-Linked Epoxy Polymers: the Effect of Force Field on the Estimation of Properties," *Journal Nano- and Electronic Physics*, vol. 5, no. 1, art. ID 01013, 2013.
- [30] P. K. Singh, K. Sharma, and M. Shukla, "Effects of functionalization on the mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes: A molecular dynamics approach," *Journal of Composite Materials*, vol. 51, no. 5, pp. 1-10, 2016. <https://doi.org/10.1177/0021998316649781> .

[31] S. Thomasa, K. M. Ajith, Sang Uck Lee, and M. C. Valsakumard, “Assessment of the mechanical properties of mono-layer graphene using the energy and strain-fluctuation methods,” *RSC Adv.*, vol. 8, pp. 27283-27292, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8RA02967A>.

[32] M. Mahbood, and M. Z. Islam, “Molecular dynamics simulations of defective CNT-polyethylene composite systems,” *Computational Materials Science*, vol. 79, pp. 223-229, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.05.042>.

[33] A. Singh, and D. Kumar, “Effect of temperature on elastic properties of CNT-polyethylene nanocomposite and its interface using MD simulations,” *Journal of Molecular Modeling*, vol. 24, no. 7. art. ID: 178, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3716-6>.

[34] K. Yashiro, T. Ito, and Y. Tomita, “Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension,” *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 45, no. 11, pp. 1863-1876, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2003.11.001>.

[35] J. F. Song, H. Lei, and G. Zhao, “Improved mechanical and tribological properties of polytetrafluoroethylene reinforced by carbon nanotubes: A molecular dynamics study,” *Computational Materials Science*, vol. 168, pp. 131-136, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.05.058>.

[36] HDPE, *DesignerData*. [Electronic resource]. Available: <https://designerdata.nl/materials/plastics/thermo-plastics/high-density-polyethene>. Accessed: Nov. 29, 2022.

[37] *Polymer Properties Database*. [Electronic resource]. Available: <https://polymerdatabase.com/home.html>. Accessed: Nov. 29, 2022.

[38] *The Engineering ToolBox*. [Electronic resource]. Available: <https://www.engineeringtoolbox.com/>. Accessed: Nov. 29, 2022.

[39] *Rochling Engineering Plastic SE & Co. KG*. [Electronic resource]. Available: <https://www.roechling.com/industrial/products/thermoplastics-semi-finished-products/sheets-and-blocks>. Accessed: May 29, 2023.

Рекомендована кафедрою галузевого машинобудування ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 25.01.2024

Омельчук Ірина Володимирівна — аспірантка кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування, e-mail: irena_om@ukr.net ;

Карвацький Антон Янович — д-р техн. наук, професор, професор кафедри хімічного, полімерного та силікатного машинобудування.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ

I. V. Omelchuk¹
A. Ya. Karvatskii¹

Application of Molecular Dynamics Modeling to Determine Physical and Chemical Properties of Polymer and Composite Materials

¹National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

This study explores an alternative to experimental approach for developing new polymeric materials through computer modeling of physical systems using molecular dynamics methods. Molecular dynamics is a powerful tool for predicting the physical, chemical, and mechanical properties of synthesized polymers. The paper provides an overview of different software for investigating the physical and mechanical properties of polymers and their composites, including force fields for describing the interaction of polymer atoms/molecules, various algorithms for constructing polymer structures, and their equilibration. The efficiency of different approaches to molecular dynamics modeling of polymeric and nanocomposite systems is analyzed. Molecular dynamics methods enhance the understanding of polymer behavior under various external conditions by analyzing the trajectory of atomic/molecular models and tracking and controlling all process parameters, capturing minimal structural changes. However, a notable disadvantage is the requirement for substantial computational resources. The study evaluates the results of molecular dynamics modeling, encompassing numerical investigations of thermal, mechanical, rheological, and tribological properties. Based on the comprehensive review, two molecular models of polyethylene are constructed and simulated using different force fields, employing the open-source molecular dynamic code LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) to determine the physical and mechanical properties of the material. It is established that, under appropriate application of molecular dynamics methods, results congruent with experimental data can be obtained. The obtained physical property values can subsequently be utilized in continuum modeling processes.

Keywords: molecular dynamics, numerical simulation, polymer, nanocomposite, physical and chemical properties.

Omelchuk Iryna V. — Post-Graduate Student of the Chair of Chemical, Silica and Polymer Engineering, e-mail: irena_om@ukr.net ;

Karvatskii Anton Ya. — Dr. Sc., (Eng.), Professor of the Chair of Chemical, Silica and Polymer Engineering